

# درس یازدهم : بسط خوشه ای

وحیدکریمی پور- دانشکده فیزیک - دانشگاه صنعتی شریف

۱۳ دی ۱۳۹۷

## ۱ مقدمه

گازی که اتم ها یا مولکول هایش آزاد باشند، به معنای واقعی ایده آل است. در یک گاز واقعی اتمها و مولکولهای تشکیل دهنده گاز با هم برهم کنش می کنند و بر یکدیگر اثر می گذارند. هر از گاهی از کنار هم رد شده و مسیر یکدیگر را منحرف می کنند یا حتی به هم برخورد می کنند. هامیلتونی چنین گازی مطابق زیر است:

$$H = \sum_i \frac{\mathbf{P}_i^2}{2m} + \sum_{i < j} U_{|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|}, \quad (1)$$

که در آن  $U_{ij} \equiv U(|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|)$  پتانسیل بین دو ذره است و معمولاً به فاصله بین دو ذره بستگی دارد. چنانچه تابع پارش چنین گازی را حل کنیم می توانیم خواص ترمودینامیکی آن را به طور کامل بفهمیم. علی الاصول باید بتوانیم از همین تابع پارش بدست بیاوریم که این گاز در چه فازهایی می تواند قرار بگیرد، نقطه ذوب آن چقدر است، تراکم پذیری اش در فاز مایع چقدر است، در چه دمایی به جامد تبدیل می شود و صدها خاصیت دیگر. به هر حال کلید پاسخ دادن به همه این سوال ها محاسبه تابع پارش این گاز است. البته در این درس خود را محدود به گازهای رقیق می کنیم و به گذار فازهایی که این گاز ممکن است دچار آنها شود نمی پردازیم. می دانیم که تابع پارش این گاز برابر است با:

$$Z_N(V, T) = \frac{1}{N! h^{3N}} \int e^{-\beta H} d\mathbf{r}_1 \cdots d\mathbf{r}_N d\mathbf{P}_1 \cdots d\mathbf{P}_N \quad (2)$$

■ تذکر: در تمام این درس منظور از نماد  $\int d\mathbf{r}$  انتگرال سه گانه روی حجم است. اندازه یک بردار مثل  $\mathbf{r}$  با  $r$  نشان داده می شود و  $\int dr$  نشان دهنده انتگرال روی اندازه این بردار است.

در نخستین قدم می توانیم روی تمام تکانه ها انتگرال بگیریم که در نتیجه تابع پارش فوق به صورت زیر در می آید:

$$Z_N(V, T) = \frac{1}{N! \lambda^{3N}} Q_N(V, T) \quad (3)$$

که در آن

$$\lambda \equiv \sqrt{\frac{h^2}{2\pi m k T}}$$

طول موج گرمایی است و مابقیه تابع پارش که در بردارنده جملات برهم کنشی است به صورت زیر است:

$$Q_N(V, T) = \int e^{-\beta \sum_{i < j} U_{ij}} d^3 \mathbf{r}_1 \cdots d^3 \mathbf{r}_N. \quad (4)$$

این تابع را تابع پارش مختصاتی<sup>۱</sup> می خوانیم. هرگاه که گاز آزاد باشد، تابع پارش مختصاتی برابر است با  $V^N$  و در نتیجه تابع پارش گاز که آن را با  $Z_N^{(0)}(V, T)$  نشان می دهیم برابر خواهد بود با:

$$Z_N^{(0)}(V, T) = \frac{1}{N!} \left(\frac{v}{\lambda^3}\right)^N, \quad (5)$$

که در آن  $v := \frac{V}{N}$  حجم در اختیار یک اتم است.

بنابراین در رتبه صفرم تابع انرژی آزاد برابر است با:

$$F^{(0)} = -kT \ln Z^{(0)} = -kTN \ln \frac{v}{\lambda^3} - \ln N!. \quad (6)$$

---

<sup>۱</sup> Configuration Partition Function

هدف ما این است که تصحیحات این تابع پارش و در نتیجه تصحیحات تابع انرژی آزاد را در اثر برهم کنش اتم ها و مولکول ها بدست آوریم.

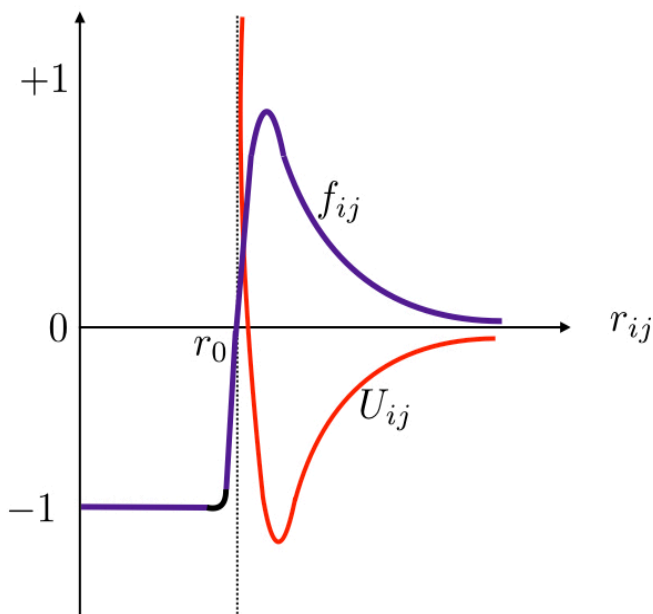
نخست از خود سوال می کنیم که نیروی بین دو اتم یا مولکول چگونه است. اگرچه جزییات این نیرو به ساختار دقیق مولکولها و اتم ها بستگی دارد ولی کیفیات کلی آن شناخته شده است. در فاصله های دور دو اتم نیرویی بین خود حس نمی کنند. با نزدیک شدن آنها به یکدیگر یک نوع نیروی جاذبه واندروالسی ناشی از قطبیده شدن آنها پدیدار می شود و در نهایت وقتی که دو اتم یا مولکول خیلی به هم نزدیک می شوند یک دافعه خیلی قوی مانع در هم فرورفتن اتم ها یا مولکولها در یک دیگر می شود. چنین پتانسیلی در شکل (۱) نشان داده شده است. مسلم است که تابع پارش  $Q_N(V, T)$  را نمی توان به صورت دقیق حل کرد و تنها می بایست به صورت اختلالی و رتبه به رتبه آن را حساب کرد. معلوم است که پارامتر بسط  $U_{ij}$  نیست چون که در فاصله های کوچک خیلی بزرگ می شود. هم چنین  $e^{U_{ij}}$  نیز یک پارامتر مناسب نیست زیرا در فواصل دور به سمت یک مقدار ثابت یعنی 1 صدق می کند. این ملاحظات پارامتر کوچک را به ما نشان می دهد. پارامتر بسط  $f_{ij} := e^{U_{ij}} - 1$  است که در شکل (۱) نشان داده شده است.

بنابراین برای محاسبه تابع پارش مختصاتی می نویسیم:

$$e^{-\beta U_{ij}} = 1 + f_{ij} \quad (۷)$$

و در نتیجه

$$Q_N(V, T) = \int \prod_{i < j} (1 + f_{ij}) d^3 \mathbf{r}_1 \cdots d^3 \mathbf{r}_N. \quad (۸)$$



شکل ۱: توابع  $f_{ij}(r)$  و  $U_{ij}(r)$  برحسب فاصله.

## ۲ یک تلاش اولیه برای محاسبه اختلالی تابع پارش

به عنوان اولین تلاش سعی می کنیم تابع پارش را تا رتبه اول یعنی رتبه یک از تابع  $f$  که می دانیم مقدار کوچکی دارد محاسبه کنیم. این محاسبه راه را برای یک روش سیستماتیک به ما یاد خواهد داد. اگر فقط توان های با مرتبه یک از تابع  $f$  را نگاه داریم، می توانیم بنویسیم:

$$Q_N(V, T) = \int d^3\mathbf{r}_1 \cdots d^3\mathbf{r}_N \{1 + \sum_{i < j} f_{ij} + \cdots\} \quad (9)$$

انتگرال اول منجر به جمله  $V^N$  می شود و بقیه جملات نیز همه مثل هم هستند. تعداد این جملات  $\frac{N(N-1)}{2}$  است. بنابراین خواهیم داشت:

$$Q_N(V, T) = V^N + \frac{N(N-1)}{2} \int d^3\mathbf{r}_1 \cdots d^3\mathbf{r}_N f_{12} + \cdots = V^N + \frac{N(N-1)}{2} V^{N-2} \int d^3\mathbf{r}_1 d^3\mathbf{r}_2 f(r_1 - r_2) + \cdots \quad (10)$$

برای محاسبه انتگرال آخر از تغییر متغیر

$$\mathbf{r} := \mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2, \quad \mathbf{R} := \frac{\mathbf{r}_1 + \mathbf{r}_2}{2} \quad (11)$$

استفاده می کنیم و می نویسیم:

$$\int d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2 f(|\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2|) = \int d\mathbf{R} dr f(r) = V \int d\mathbf{r} f(r) \quad (12)$$

انتگرال آخر را برای وضوح بازنویسی می نویسیم:

$$\int d\mathbf{r} f(r) = 4\pi \int_0^\infty r^2 dr f(r) \quad (13)$$

این عبارت دارای دیمانسیون حجم است. اما مرتبه آن به اندازه حجم ظرف یعنی  $V$  نیست بلکه مرتبه اش به اندازه برد نیروی بین دو ذره یا طول موج گرمایی ذره است که ناشی از انرژی جنبشی ذرات است. بنابراین برای اینکه یک کمیت بدون دیمانسیون و از نظر فیزیکی با معنا از آن بسازیم کمیت زیر را تعریف می کنیم:

$$b_2 := \frac{1}{2\lambda^3} \int d\mathbf{r} f(r). \quad (14)$$

در ادامه درس معلوم خواهد شد که چرا این کمیت را با  $b_2$  نشان داده ایم. حتما کمیت هایی مثل  $b_1, b_2, b_3, \dots$  تعریف خواهند شد.

فاکتور ۲ در مخرج (۱۴) هیچ معنای مشخصی ندارد و فقط برای راحتی بعدی تعریف شده است. بنابراین خواهیم داشت:

$$Z_N(V, T) = \frac{1}{N! \lambda^{3N}} \left( V^N + \frac{N(N-1)}{2} V^{N-1} 2\lambda^3 b \right) = \frac{1}{N! \lambda^{3N}} V^N \left( 1 + N(N-1) \frac{\lambda^3}{V} b_2 \right) \quad (15)$$

از آنجا که  $N$  فوق العاده بزرگ است می توانیم بنویسیم:

$$Z_N(V, T) = \frac{1}{N! \lambda^{3N}} V^N \left( 1 + N \frac{\lambda^3}{v} b_2 \right), \quad (16)$$

که در آن  $v := \frac{V}{N} = \frac{1}{n}$  حجم در اختیار یک ذره است و  $n$  چگالی تعداد ذرات است. به این ترتیب به نظر می رسد که در رتبه اول تقریب (یعنی بر حسب قوای  $f$ ) توانسته ایم تصحیحی بر تابع پارش و در نتیجه بر انرژی آزاد هلمهولتز بدست آوریم. اما عبارت  $e^{N \frac{\lambda^3}{v} b_2}$  را می توان به عنوان

تصحیحی بر تابع پارش بدون برهم کنش در نظر گرفت. اگر چنین باشد با توجه به رابطه (۵) در اولین رتبه اختلال تابع پارش برابر خواهد شد با:

$$Z_N^{(1)}(V, T) = \frac{1}{N!} \left(\frac{v}{\lambda^3}\right)^N e^{N \frac{\lambda^3}{v} b_2} \quad (17)$$

در نتیجه در اولین رتبه اختلال خواهیم داشت:

$$F^{(1)} = -kT \ln Z^{(1)} = -kTN \ln \frac{v}{\lambda^3} (1 - b_2) - kT \ln N!. \quad (18)$$

برای یافتن تصحیح های مرتبه بالاتر توجه می کنیم که خیلی از جملات دیگر در بسط (۸) را می توانیم بدون محاسبه جدیدی تعیین کنیم. به عنوان مثال می توانیم بنویسیم:

$$\int d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2 \cdots d\mathbf{r}_N f_{12} f_{34} = V^{N-4} \int d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2 f_{12} \int d\mathbf{r}_3 d\mathbf{r}_4 f_{34} = V^{N-2} (2\lambda^3 b_2)^2 \quad (19)$$

و یا به همین ترتیب می توانیم بنویسیم

$$I_3 := \int d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2 \cdots d\mathbf{r}_N f_{12} f_{34} f_{56} = V^{N-3} (2\lambda^3 b_2)^3 \quad (20)$$

والی اخر. این ها جملاتی هستند که شامل عبارت های  $f_{ij} f_{kl} f_{mn} \cdots$  هستند که هیچکدام از اندیس ها برهم منطبق نیستند. می دانیم که تعداد جملات از نوع  $I_1$  برابر با  $\binom{N}{2} = \frac{N(N-1)}{2} \sim \frac{N^2}{2}$  است. از خود سوال می کنیم که چند نوع جمله از نوع  $I_2$  داریم؟

■ تمرین: نشان دهید که تعداد جملات از نوع  $I_2$  برابر است با:

$$\frac{1}{2!} \frac{N(N-1)}{2} \frac{(N-3)(N-4)}{2} \sim \frac{1}{2!} \left(\frac{N^2}{2}\right)^2 \quad (21)$$

بنابراین در حد ترمودینامیک، سهم این نوع جملات در تابع پارش مختصاتی عبارت است از:

$$\frac{1}{2!} \left(\frac{N^2}{2}\right)^2 \times V^{N-2} (2\lambda^3 b_2)^2 = \frac{1}{2!} V^N \left(\frac{\lambda^3 N^2 b_2}{V}\right)^2 = \frac{1}{2!} V^N \left(N \frac{\lambda^3}{v} b_2\right)^2 \quad (22)$$

هم چنین نشان دهید که تعداد جملات از نوع  $I_3$  برابر است با:

$$\frac{1}{3!} \frac{N(N-1)}{2} \frac{(N-3)(N-4)}{2} \frac{(N-5)(N-6)}{2} \sim \frac{1}{3!} \left(\frac{N^2}{2}\right)^3. \quad (23)$$

بنابراین در حد ترمودینامیک، سهم این نوع جملات در تابع پارش مختصاتی عبارت است از:

$$\frac{1}{3!} \left(\frac{N^2}{2}\right)^3 \times V^{N-3} (2\lambda^3 b_2)^3 = \frac{1}{3!} V^N \left(\frac{\lambda^3 N^2 b_2}{V}\right)^3 = \frac{1}{3!} V^N \left(N \frac{\lambda^3}{v} b_2\right)^3. \quad (24)$$

تمرین: نشان دهید که تعداد جملات از نوع  $I_l$  که دارای  $l$  تا جمله  $f_{ij}$  با اندیس های کاملاً متفاوت هستند برابر است با  $\frac{1}{l!} \left(\frac{N^2}{2}\right)^l$ .

عبارت  $I_l$  را نیز حساب کنید و نشان دهید که مقدارش برابر است با

$$I_l = V^{N-l} (2\lambda^3 b_2)^l$$

در نتیجه سهم این نوع جملات برابر خواهد بود با:

$$\frac{1}{l!} V^N \left(N \frac{\lambda^3}{v} b_2\right)^l \quad (25)$$

اگر سهم تمام این جملات را به حساب بیاوریم نتیجه چه خواهد شد؟ با کمی محاسبه و فکر می فهمیم که تابع پارش مختصاتی برابر خواهد

شد با:

$$Q_N^{(1)}(V, T) = V^N \left[ 1 + \frac{1}{1!} \left(N \frac{\lambda^3}{v} b_2\right) + \frac{1}{2!} \left(N \frac{\lambda^3}{v} b_2\right)^2 + \frac{1}{3!} \left(N \frac{\lambda^3}{v} b_2\right)^3 + \dots \right] = V^N e^{N \frac{\lambda^3}{v} b_2}. \quad (26)$$

این عبارت حدس اولیه ما را تایید می کند. هم چنین این عبارت نشان می دهد که شاید بسطی که ما در باره آن حرف می زنیم بسطی بر اساس توان های متوالی  $f$  ها نیست، چرا که تا همین جا سهم جملاتی را نیز که دارای هزاران  $f$  بوده اند، حساب کرده ایم. اگر این بسط بر حسب توان های  $f$  نیست، پس بر حسب چه چیزی است؟ برای پاسخ به این سوال به این نکته دقت می کنیم که بسط ما تا این رتبه شامل تمام جملاتی از نوع  $f_{ij} f_{kl} f_{mn} f_{pq} \dots$  است که هیچکدام از اندیس ها تکراری نیستند. اگر بخواهیم به صورت تصویری به این بسط نگاه کنیم، این بسط شکل (۲) را پیدا می کند.

می توانیم بگوییم تا کنون سهم تمام خوشه های دوتایی را حساب کرده ایم. برای اینکه به صورت روشمند بسط را ادامه دهیم، از آنچه که گفتیم الهام می گیریم و به صورت منظم تری پیش می رویم.

$$Q^{(1)} = \sum \text{Diagram 1} + \sum \text{Diagram 2} + \sum \text{Diagram 3} + \dots$$

شکل ۲: جملاتی که تابع پارش  $Q^{(1)}$  را می سازند. این جملات همه از خوشه هایی تشکیل می شوند که دارای دو اتم هستند. نوع این خوشه ها یکی بیشتر نیست و سهم آن با عبارت  $b_2$  مشخص می شود.

### ۳ یک روش سیستماتیک: بسط خوشه ای

■ **تعریف: یک خوشه**  $^2$  به اندازه 1 یک دایره منفرد است. یک خوشه به اندازه 2 عبارت از دو دایره است که با یک اتصال به هم وصل شده اند. یک خوشه به اندازه 3 عبارت از سه دایره است که به انواع راه های ممکن به هم وصل شده اند و الی آخر. **یک خوشه بنابر تعریف می بایست یک پارچه باشد.** در شکل (؟؟) خوشه های به اندازه سه نشان داده شده اند.

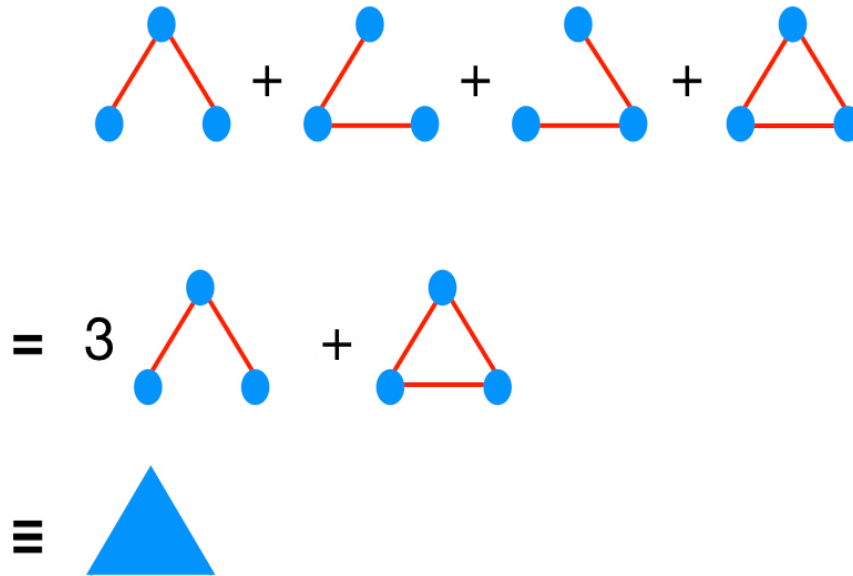
خوشه به اندازه  $l$  را با  $C_l$  نشان می دهیم. یک خوشه به اندازه  $l$  ممکن است اجزای مختلف داشته باشد چرا که در تعریف یک خوشه به اندازه  $l$  تمامی راه هایی که آن  $l$  تا اتم می توانند به هم متصل شوند در نظر گرفته شده است. شکل (۳) اجزای یک خوشه سه تایی را نشان می دهد. شکل (۴) نیز اجزای یک خوشه چهارتایی را نشان می دهد.

#### ■ تعریف: عبارت خوشه

$^3$  هرگاه در یک خوشه به ازای هر اتصال  $ij$  کمیت  $f_{ij}$  را نسبت دهیم، عبارتی بدست می آید که آن را عبارت خوشه می نامیم. عبارت مربوط به خوشه  $C_l$  را با  $F(C_l)$  نشان می دهیم. به عنوان مثال با توجه به شکل (۳)

<sup>۲</sup> Cluster  
<sup>۳</sup> Cluster Expression





شکل ۳: یک خوشه سه تایی از سه اتم تشکیل می شود. سهم این خوشه سه تایی با عبارت  $b_3$  مشخص می شود. یک خوشه سه تایی با یک مثلث پر نشان داده می شود. این مثلث نشان دهنده دو نوع دیاگرام متفاوت است.

داریم:

$$F(C_3) = 3f_{12}f_{13} + f_{12}f_{23}f_{13}. \quad (27)$$

■ تمرین: عبارت  $F(C_4)$  را بنویسید.

■ **تعریف: انتگرال خوشه**  $^4$  هرگاه  $C_l$  یک خوشه شامل اتم های 1 تا  $l$  باشد، انتگرال خوشه را به صورت زیر تعریف می کنیم:

$$b_l := \frac{1}{l! \lambda^{3(l-1)} V} \int d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2 \cdots d\mathbf{r}_l F(C_l) \quad (28)$$

Cluster Integral<sup>۴</sup>

$$C_4 = 4 \begin{array}{c} \bullet \\ \text{---} \\ \bullet \end{array} + 4 \begin{array}{c} \bullet \\ \text{---} \\ \bullet \\ \text{---} \\ \bullet \end{array} + \begin{array}{c} \bullet \\ \text{---} \\ \bullet \\ \text{---} \\ \bullet \end{array} + 8 \begin{array}{c} \bullet \\ \text{---} \\ \bullet \\ \text{---} \\ \bullet \end{array} + 2 \begin{array}{c} \bullet \\ \text{---} \\ \bullet \\ \text{---} \\ \bullet \end{array} + \begin{array}{c} \bullet \\ \text{---} \\ \bullet \\ \text{---} \\ \bullet \end{array} = \begin{array}{c} \bullet \\ \text{---} \\ \bullet \\ \text{---} \\ \bullet \end{array}$$

شکل ۴: یک خوشه چهارتایی از چهاراتم تشکیل می شود. سهم این خوشه چهارتایی تایی با عبارت  $b_4$  مشخص می شود.

به عنوان مثال داریم

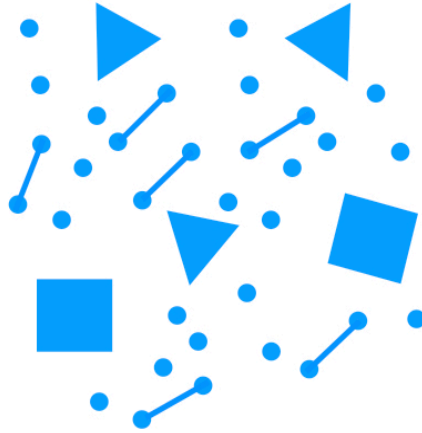
$$\begin{aligned} b_1 &= \frac{1}{V} \int d\mathbf{r}_1 = 1 \\ b_2 &= \frac{1}{\lambda^3 V} \int d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2 f(\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2) = 1 \\ b_3 &= \frac{1}{(\lambda^3)^2 V} \int d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2 d\mathbf{r}_3 (3f_{12}f_{13} + f_{12}f_{13}f_{23}) = 1. \end{aligned} \quad (29)$$

**تعریف: یک طرح** <sup>۵</sup> از  $N$  اتم، مجموعه ای از خوشه ها با اندازه های مختلف است. این طرح دارای  $m_1$  تا خوشه به اندازه 1،  $m_2$  تا خوشه به اندازه 2 و به طور کلی  $m_l$  تا خوشه به اندازه  $l$  است. یک طرح را با علامت  $P$  نشان می دهیم. از آنجا که یک خوشه به اندازه  $l$  در بردارنده تمام راه هایی است که اتم های موجود در خوشه به صورت یک پارچه به هم متصل می شوند، هر طرح با اعداد صحیح و مثبت  $(m_1, m_2, \dots, m_l, \dots)$  مشخص می شود. شکل (۵) یک طرح را نشان می دهد.

از آنجا که یک طرح در بردارنده همه اتم هاست، همواره قید زیر برقرار است:

$$N = 1m_1 + 2m_2 + 3m_3 + \dots + lm_l + \dots \quad (30)$$

Pattern<sup>۵</sup>



$$m_1 = 19, \quad m_2 = 6, \quad m_3 = 3, \quad m_4 = 1.$$

$$N = 46$$

شکل ۵: نمونه ای از یک طرح. اعداد  $m_l$  برای این طرح نشان داده شده اند.  $m_{l>4} = 0$ .

بنابراین جمع بستن روی تمام طرح ها به معنای جمع بستن روی تمام مجموعه اندیس های  $\{m_i\}$  هایی است که در شرط (۳۰) صدق می کنند. عبارت یک طرح که با اندیس های  $(m_1, m_2, \dots)$  مشخص می شود برابر است با:

$$F(P) = F(C_1)^{m_1} F(C_2)^{m_2} F(C_3)^{m_3} \dots \quad (۳۱)$$

■ **تمرین:** ثابت کنید تعداد راه هایی که می توان  $m_1$  تا خوشه 1 تایی،  $m_2$  تا خوشه 2 تایی و  $\dots$  تا خوشه  $l$  تایی را در  $N$  تا اتم انتخاب کرد برابر است با:

$$\mathcal{N}(m_1, m_2, m_3, \dots) = \frac{N!}{(1!)^{m_1} (2!)^{m_2} (3!)^{m_3} \dots m_1! m_2! m_3! \dots} \quad (۳۲)$$

حال می توانیم تابع پارش مختصاتی را بنویسیم: داریم

$$Z_N(V, T) = \frac{\lambda^{3N}}{N!} \int d\mathbf{r}_1 \cdots d\mathbf{r}_N \sum_P F(P) \quad (33)$$

با توجه به آنچه که تاکنون نشان داده ایم، می توانیم عبارت فوق را به تفصیل بنویسیم:

$$Z_N(V, T) = \frac{\lambda^{3N}}{N!} \int d\mathbf{r}_1 \cdots d\mathbf{r}_N \sum_{m_1, m_2, m_3, \dots} \mathcal{N}(m_1, m_2, \dots, m_l, \dots) F(C_1)^{m_1} F(C_2)^{m_2} F(C_3)^{m_3} \dots \quad (34)$$

که در علامت  $\sum'$  به معنای آن است که جمع روی تمام  $\{m_i\}$  هایی است که در شرط (۳۰) صدق می کنند. اما از رابطه (۲۸) می دانیم که

$$\int d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2 \cdots d\mathbf{r}_l F(C_l) = l! \lambda^{3l} \frac{V}{\lambda^3} b_l. \quad (35)$$

پس از قرار دادن (۳۲) در (۳۴) و ساده کردن بدست می آوریم:

$$Z_N(V, T) = \frac{1}{N! \lambda^{3N}} \sum_{m_1, m_2, m_3, \dots} \mathcal{N}(m_1, m_2, \dots, m_l, \dots) \prod_{l=1} (l! \lambda^{3l} \frac{V}{\lambda^3} b_l)^{m_l} \quad (36)$$

پس از ساده کردن بدست می آوریم:

$$Z_N(V, T) = \sum_{m_1, m_2, m_3, \dots} \frac{1}{m_1!} (b_1 \frac{V}{\lambda^3})^{m_1} \frac{1}{m_2!} (b_2 \frac{V}{\lambda^3})^{m_2} \frac{1}{m_3!} (b_3 \frac{V}{\lambda^3})^{m_3} \dots \quad (37)$$

اگر جمع فوق یک جمع نامقید بود می توانستیم براحتی حاصل آن را بنویسیم. اما این جمع مقید نیست. برای رها شدن از این قید به تابع پارش گراندکانونیک پناه می بریم یعنی به تابع پارش

$$\mathcal{Z}(z, V, T) := \sum_{N=0}^{\infty} z^N Z_N(V, T) \quad (38)$$

و در نتیجه با نوشتن  $z^N = z^{\sum_{l=1}^{\infty} l m_l}$  و پخش کردن آن در عبارت های مختلف به نتیجه زیر می رسیم:

$$\mathcal{Z}(z, V, T) = \sum_{m_1=0, m_2=0, m_3=0, \dots}^{\infty} \frac{1}{m_1!} (z b_1 \frac{V}{\lambda^3})^{m_1} \frac{1}{m_2!} (z^2 b_2 \frac{V}{\lambda^3})^{m_2} \frac{1}{m_3!} (z^3 b_3 \frac{V}{\lambda^3})^{m_3} \dots \quad (39)$$

و بالاخره تابع پارش گراند کانونیک برابر می شود با:

$$\mathcal{Z}(z, V, T) = e^{z \frac{V}{\lambda^3} b_1} e^{z^2 \frac{V}{\lambda^3} 2b_2} e^{z^3 \frac{V}{\lambda^3} b_3} \dots = e^{z \frac{V}{\lambda^3} \sum_{l=1}^{\infty} z^l b_l} \quad (40)$$

با توجه به روابط  $\frac{PV}{kT} = \ln Z(z, V, T)$  و  $N = z \frac{\partial}{\partial z} \ln Z(z, V, T)$  بدست می آوریم:

$$\frac{PV}{kT} = \frac{V}{\lambda^3} \sum_{l=1}^{\infty} z^l b_l, \quad (41)$$

و

$$N = \frac{V}{\lambda^3} \sum_{l=1}^{\infty} l z^l b_l. \quad (42)$$

قبل از اینکه به استخراج روابط ترمودینامیکی از این روابط بپردازیم می توانیم بررسی کنیم که چه ربطی بین بسطی که در بخش پیشین بدست آوردیم و بسط خوشه ای در این بخش وجود دارد؟ پاسخ این است که در رابطه (۲۶) و شکل (۲) نیز بسط خوشه ای به کار برده ایم ولی روی ساده ترین طرح ها جمع زده ایم. این طرح ها طرح هایی هستند با مشخصات زیر:

$$(m_1, m_2, m_3, \dots) = (N - k, k, 0, 0, \dots, 0), \quad k = 0, 1, 2, \dots. \quad (43)$$

■ **یک خاصیت مهم انتگرال های خوشه.** به انتگرال خوشه  $b_3$  توجه می کنیم. خوشه سه تایی در این انتگرال شامل دو نوع دیاگرام است که در شکل (۳) نشان داده شده اند. انتگرال های مربوط به این دو دیاگرام را به ترتیب با  $b_3^{(r)}$  و  $b_3^{(irr)}$  نشان می دهیم. دلیل این نوع نامگذاری در تعریف زیر روشن می شود:

■ **تعریف:** یک دیاگرام کاهش ناپذیر<sup>۶</sup> خوانده می شود اگر بین هر دو نقطه ای از آن حداقل دو مسیر مختلف وجود داشته باشد. در غیر این صورت دیاگرام کاهش پذیر<sup>۷</sup> خوانده می شود. به عبارت دیگر در یک دیاگرام کاهش ناپذیر اگر یک پاره خط دلخواه را قطع کنیم، کل دیاگرام به دو تکه مجزا تبدیل نخواهد شد. شکل (۶) یک دیاگرام کاهش پذیر را نشان می دهد.

انتگرال خوشه مربوط به یکی از دیاگرام های کاهش پذیر در شکل (۳) برابر است با:

$$b_3^{(r)} := \frac{1}{3! \lambda^6 V} \int d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2 d\mathbf{r}_3 f(\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2) f(\mathbf{r}_2 - \mathbf{r}_3) \quad (44)$$

Irreducible<sup>۶</sup>  
Reducible<sup>۷</sup>

با تغییر متغیر  $\mathbf{r}_{12} := \mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2$  ،  $\mathbf{r}_{23} := \mathbf{r}_2 - \mathbf{r}_3$  ، و  $\mathbf{R} = \frac{1}{3}(\mathbf{r}_1 + \mathbf{r}_2 + \mathbf{r}_3)$  این انتگرال به صورت زیر در می آید:

$$b_3^{(r)} := \frac{1}{3!\lambda^6 V} \int d\mathbf{r}_{12} d\mathbf{r}_{23} d\mathbf{R} f(\mathbf{r}_{12}) f(\mathbf{r}_{23}) = \frac{1}{6\lambda^6} \left( \int d\mathbf{r} f(\mathbf{r}) \right)^2 \quad (45)$$

و با توجه به فرم انتگرال خوشه  $b_2 := \frac{1}{2\lambda^3} \int d\mathbf{r} f(\mathbf{r})$  سرانجام این انتگرال به شکل زیر در می آید:

$$b_3^{(r)} := \frac{2}{3} b_2^2. \quad (46)$$

در نتیجه می توانیم بنویسیم:

$$b_3 = 3b_3^{(r)} + b_3^{irr} = 2b_2^2 + b_3^{irr}. \quad (47)$$

از این رابطه بخصوص بعدها استفاده خواهیم کرد. اما آنچه که در این مثال دیدیم این است که انتگرال مربوط به سه تایی مثل دیاگرام سمت چپ در شکل (۳) به انتگرال های خوشه کوچک تر تجزیه شد. این خاصیت در معادله (۴۶) نشان داده شد. چه چیزی در این دیاگرام به خصوص وجود دارد که منجر به چنین تجزیه ای شده است؟ پاسخ آن در قضیه زیر داده می شود.

■ **قضیه:** برای یک دیاگرام کاهش پذیر همواره انتگرال خوشه به انتگرال های کوچک تر تجزیه می شود.

برای اثبات این قضیه به شکل (۶) توجه می کنیم. انتگرال مربوط چنین شکلی برابر است با:

$$I := \int d\mathbf{x}_1 d\mathbf{x}_2 f(r_1 - r_2) \left[ \prod_{i \neq 1} d\mathbf{x}_i F(r_1, \{r_i\}) \right] \left[ \prod_{j \neq 2} d\mathbf{x}_j F(r_2, \{r_j\}) \right] \quad (48)$$

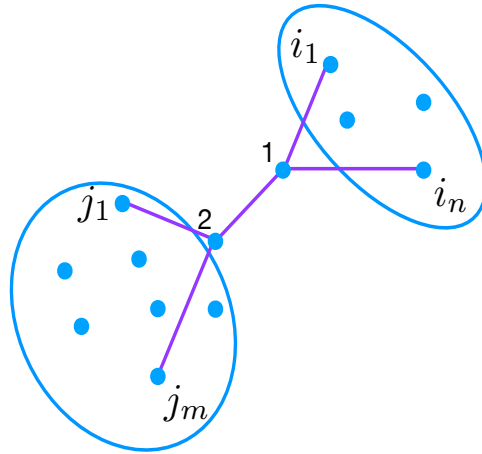
که در آن علامت

$\{r_i\}$  به معنای همه متغیرهای  $r_i$  است، با معنای مشابهی برای نماد  $\{r_j\}$ . حال با تغییر متغیر:

$$R := \frac{1}{2}(r_1 + r_2) \quad r := r_1 - r_2, \quad \xi_i := r_1 - r_i, \quad \eta_j := r_2 - r_j, \quad (49)$$

انتگرال بالا به شکل زیر در می آید:

$$I := \int d\mathbf{R} d\mathbf{r} f(r) \left[ \prod_i d\xi_i F(\{\xi_i\}) \right] \left[ \prod_j d\eta_j F(\{\eta_j\}) \right]$$



شکل ۶: یک خوشه کاهش پذیر که با قطع کردن یک اتصال به دو خوشه مجزا تبدیل می شود.

$$\propto Vb_2b_mb_n. \quad (50)$$

به این ترتیب انتگرال خوشه برای این دیاگرام کاهش پذیر به انتگرال های کوچکتر تجزیه می شود. دقت کنید که این امر فقط به دلیل کاهش پذیر بودن دیاگرام امکان پذیر شده است.

خاصیت بالا منجر به سادگی خیلی زیادی در محاسبه ضرایب ویریال خواهد شد که در بخش بعدی به آن خواهیم پرداخت.

## ۴ بسط ویریا

مثل همه مواقعی که با آزمایش گرانداکانونیک کار کرده ایم، برای بدست آوردن روابط فیزیکی می بایست  $z$  را بین دو رابطه ی (۴۱) و (۴۲) حذف کرد. این کار باعث می شود که تصحیح معادله حالت گاز به شکل یک سری به صورت زیر درآید که بسط ویریا<sup>۸</sup> تابع حالت خوانده می شود.

$$\frac{PV}{kT} = N \sum_{l=1}^{\infty} a_l(T) \left(\frac{\lambda^3}{v}\right)^{l-1} \quad (۵۱)$$

پارامتر بسط در اینجا نسبت  $\frac{\lambda^3}{v}$  یا  $\lambda^3 n$  است. این پارامتر نشان دهنده تعداد اتم ها یا مولکولهای گاز در یک حجم گرمایی  $\lambda^3$  است. در دماهای بالا یا چگالی های پایین مقدار این پارامتر کوچک و در دماهای پایین یا چگالی های زیاد مقدار آن زیاد است. بنابراین برای بدست آوردن تصحیح دقیق تری از معادله حالت گاز، بسته به مقدار این پارامتر، می بایست جملات بیشتری را در بسط نگاه داشت. با این تفصیل می توان بسط ویریا را به صورت های مختلف نوشت، مثل زیر:

$$\frac{Pv}{kT} = \sum_{l=1}^{\infty} a_l(T) \left(\frac{\lambda^3}{v}\right)^{l-1} \quad (۵۲)$$

و یا

$$\frac{Pv}{kT} = \sum_{l=1}^{\infty} a_l(T) (n\lambda^3)^{l-1} \quad (۵۳)$$

. ضرایب  $a_l(T)$  ضرایب ویریا<sup>۹</sup> خوانده می شوند. مسلم است که ضرایب ویریا از ضرایب  $b_l$  بدست می آیند. برای این که این رابطه را بدست بیاوریم، از تقسیم رابطه (۴۱) بر (۴۲) بدست می آوریم:

$$\frac{\sum_{l=1}^{\infty} z^l b_l}{\sum_{l=1}^{\infty} l z^l b_l} = \frac{Pv}{kT} \quad (۵۴)$$

از طرفی سمت چپ این رابطه را بر حسب بسط ویریا می نویسیم. در نتیجه خواهیم داشت:

$$\frac{\sum_{l=1}^{\infty} z^l b_l}{\sum_{l=1}^{\infty} l z^l b_l} = \sum_{l=1}^{\infty} a_l(T) (n\lambda^3)^{l-1} \quad (۵۵)$$

Virial Expansion<sup>۸</sup>  
Virial Coefficients<sup>۹</sup>



اما در سمت راست می توانیم بازهم به جای  $\frac{\lambda^3}{v}$  از رابطه (۴۲) قرار دهیم. در نتیجه خواهیم داشت:

$$\frac{\sum_{l=1}^{\infty} z^l b_l}{\sum_{l=1}^{\infty} l z^l b_l} = \sum_{l=1}^{\infty} a_l \left[ \sum_{k=1}^{\infty} k z_k b_k \right]^{l-1}. \quad (56)$$

با دستکاری (طرفین وسطین) این رابطه می رسیم به:

$$\sum_{l=1}^{\infty} z^l b_l = \left( \sum_{l=1}^{\infty} l z^l b_l \right) \sum_{l=1}^{\infty} a_l \left[ \sum_{k=1}^{\infty} k z_k b_k \right]^{l-1} \quad (57)$$

و یا

$$\sum_{l=1}^{\infty} z^l b_l = \sum_{l=1}^{\infty} a_l \left[ \sum_{k=1}^{\infty} k z_k b_k \right]^l. \quad (58)$$

اگر این رابطه را باز کنیم شکل اش این است:

$$\begin{aligned} z + z^2 b_2 + z^3 b_3 + z^4 b_4 + \dots &= a_1 (z + 2z^2 b_2 + 3z^3 b_3 + 4z^4 b_4 + \dots) \\ &= a_2 (z + 2z^2 b_2 + 3z^3 b_3 + 4z^4 b_4 + \dots)^2 \\ &= a_3 (z + 2z^2 b_2 + 3z^3 b_3 + 4z^4 b_4 + \dots)^3 \\ &= a_4 (z + 2z^2 b_2 + 3z^3 b_3 + 4z^4 b_4 + \dots)^4 + \dots \end{aligned} \quad (59)$$

مقایسه توان های متوالی  $z$  در دو طرف به سادگی نتایج زیر را می دهد:

$$\begin{aligned} a_1 &= 1 \\ b_2 &= 2a_1 b_2 + a_2 \\ b_3 &= 3a_1 b_3 + 4a_2 b_2 + a_3 \\ b_4 &= 4a_1 b_4 + 6a_2 b_3 + 4b_2^2 a_2 + 3a_3 (2b_2) + a_4 \dots \end{aligned} \quad (60)$$

با حل این معادلات از بالا به پایین به سادگی به روابط زیر می‌رسیم:

$$\begin{aligned} a_1 &= 1 \\ a_2 &= -b_2 \\ a_3 &= 4b_2^2 - 2b_3 \\ a_4 &= -20b_2^3 + 18b_2b_3 - 3b_4 \dots \end{aligned} \quad (61)$$

به این ترتیب ضرایب ویریال یک به یک از روی ضرایب  $b_l$  محاسبه می‌شوند. در این جا یک خاصیت مهم نیز قابل مشاهده است. اگر به عبارت  $a_3$  و هم چنین رابطه (۴۷) توجه کنیم، متوجه می‌شویم که:

$$a_3 = 4b_2^2 - 2b_3 = 4b_2^2 - 2(2b_2^2 + b_3^{irr}) = -2b_3^{irr}, \quad (62)$$

که نشان می‌دهد در ضریب ویریال سوم تنها خوشه کاهش ناپذیر باقی مانده است. این خاصیت در تمامی ضرایب ویریال مرتبه‌های بالاتر نیز برقرار است. یعنی به طور کلی می‌توان ثابت کرد که

$$a_l = -(l-1)b_l^{irr} \quad (63)$$

که در آن  $b_l^{irr}$  همان تعریف  $b_l$  را دارد با این تفاوت که تنها شامل خوشه‌های کاهش ناپذیر است.

■ **تمرین:** خوشه‌های کاهش ناپذیر چهارتایی را مشخص کنید و انتگرال مربوط به آنها را بنویسید. لازم نیست این انتگرال‌ها را محاسبه کنید.

## ۵ محاسبه دومین ضریب ویریال برای یک گاز واقعی

پس از این روابط کلی می توانیم به مثالهایی برای محاسبه ضرایب ویریال برای یک گاز واقعی پردازیم. نیروی موثر بین دو اتم با تقریب خیلی خوب نیروی لnard-جونز است. پتانسیل لnard جونز به شکل زیر است:

$$U(r) = U_0 \left( \left( \frac{r_0}{r} \right)^{12} - 2 \left( \frac{r_0}{r} \right)^6 \right) \quad (۶۴)$$

مقدار کمینه این پتانسیل در نقطه  $r_0$  قرار دارد و مقدار پتانسیل در این نقطه برابر با  $-U_0$  است. منشاء قسمت جاذبه این نیرو قطبیدگی اربیتال های اتمی هنگام نزدیک شدن آنها به یکدیگر و سپس برهم کنش این دوقطبی ها با یکدیگر است. در فاصله های نزدیک تر البته دافعه کولومبی و اصل طرد پاولی باعث پیدایش دافعه خیلی قوی بین اتم ها می شود. پتانسیل این نیرو در شکل (۱) نشان داده شده است. محاسبه دقیق دومین ضریب ویریال برای این پتانسیل به طریق تحلیلی البته ممکن نیست. می توان یا به محاسبه عددی اتکا کرد و یا اینکه با یک تقریب مناسب پتانسیل را ساده کرده و سپس ضریب ویریال را به صورت تحلیلی محاسبه کرد. یک تقریب خوب برای این پتانسیل به شکل زیر است:

$$U(r) = \begin{cases} \infty & , r < r_0 \\ -U_0 \left( \frac{r_0}{r} \right)^6 & , r > r_0 \end{cases} \quad (۶۵)$$

که در نتیجه آن خواهیم داشت:

$$f(r) = \begin{cases} -1 & , r < r_0 \\ e^{\beta U_0 \left( \frac{r_0}{r} \right)^6} - 1 \approx \beta U_0 \left( \frac{r_0}{r} \right)^6 & , r > r_0 \end{cases} \quad (۶۶)$$

حال می توانیم دومین ضریب ویریال را به ترتیب زیر و با تقسیم محدوده انتگرال به دو قسمت مجزا محاسبه کنیم:

$$\begin{aligned} a_2 &= -b_2 = -\frac{1}{2} \frac{1}{\lambda^3} \frac{1}{V} \int d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2 f(|\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2|) \\ &= -\frac{1}{2} \frac{1}{\lambda^3} 4\pi \int r^2 dr f(r). \end{aligned} \quad (۶۷)$$

و یا

$$a_2 = \frac{2\pi}{\lambda^3} \int_0^{r_0} r^2 dr + \frac{2\pi}{\lambda^3} \frac{U_0}{kT} \int_0^\infty r^2 \left( \frac{r_0}{r} \right)^6 \quad (۶۸)$$

■ تمرین: این محاسبه را کامل کنید و نشان دهید که:

$$a_2 = \frac{1}{3} \frac{2\pi}{\lambda^3} r_0^3 \left(1 - \frac{U_0}{kT}\right) \quad (69)$$

■ تمرین: با استفاده از مقداری که برای دومین ضریب ویريال به دست آورده اید مراحل زیر را کامل کنید:

الف: نخست بسط ویريال را تا رتبه دو بنویسید، یعنی

$$\frac{Pv}{kT} = 1 + a_2 \frac{\lambda^3}{v} \quad (70)$$

و این معادله را به صورت زیر درآورید:

$$P = \frac{kT}{v} \left(1 + \frac{2\pi}{3} \frac{r_0^3}{v} \left(1 - \frac{U_0}{kT}\right)\right) \equiv \frac{kT}{v} \left(1 + \frac{B_2(T)}{v}\right) \quad (71)$$

که در آن

$$B_2(T) := \frac{2\pi r_0^3}{3} \left(1 - \frac{U_0}{kT}\right). \quad (72)$$

ب: معادله حالت وانداروالس یعنی

$$\left(P + \frac{a}{v^2}\right)(v - b) \approx kT \quad (73)$$

در نظر بگیرید. با در نظر گرفتن تقریب  $b \ll v$  این معادله را به صورت زیر بازنویسی کنید.

$$P = \frac{kT}{v} \left(1 + \frac{b - \frac{a}{kT}}{v}\right). \quad (74)$$

ب: مقادیر پارامترهای پدیده شناختی  $a$  و  $b$  را تعیین کنید و نشان دهید که:

$$b = \frac{2\pi r_0^3}{3}, \quad a = \frac{2\pi r_0^3}{3} U_0. \quad (75)$$

## ۶ بسط خوشه ای برای سیستم های کوانتومی

برای تعمیم بسط خوشه ای کلاسیک به سیستم های کوانتومی می بایست به چند نکته مهم توجه کنیم. نکته اول اصل طرد پائولی است که باعث می شود فضای هیلبرت مجموعه ای از ذرات یکسان به زیرفضای خاصی که در آن حالت ها یا کاملاً متقارن یا کاملاً پادمقارن اند محدود شود. نکته دوم هم اینکه در سیستم های کوانتومی به دلیل جابجا نشدن عملگرهای مربوط به تکانه و مکان نمی توانیم تابع پارش را به دو قسمت مجزا که یکی ناشی از انرژی جنبشی و دیگری ناشی از برهم کنش های بین ذرات است تجزیه کنیم. همین تفاوت ها انجام بسط خوشه ای را برای سیستم های کوانتومی بسیار دشوار می کند. برای فهم بهتر این نکات نخست دقت می کنیم که هامیلتونی یک دستگاه  $N$  ذره ای که از ذرات یکسان تشکیل شده با عملگرهای جایگشت جابجا می شود. به عبارت دیگر:

$$[H, P] = 0, \quad P \in S_N. \quad (76)$$

در اینجا  $S_N$  گروه جایگشت بین این ذرات است و  $P$  هر عضو دلخواهی از این گروه است. اگر فضای هیلبرت یک ذره را با  $V$  نمایش دهیم، آنگاه فضای هیلبرت  $N$  ذره عبارت است از  $V_N := V \otimes V \otimes V \cdots V$  که بردارهای پایه آن عبارتند از:

$$\{\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_N\} \quad (77)$$

اما فضای هیلبرت بوزون ها و فرمیون ها تمامی این فضا نیست بلکه به ترتیب زیرفضای کاملاً متقارن یا کاملاً پادمقارن از این فضا است. این دو زیرفضا را به ترتیب با  $V_+$  و  $V_-$  نشان می دهیم. بردارهای این دو فضا به ترتیب دارای این خاصیت اند:

$$P|\psi\rangle = (\pm)^{|P|}|\psi\rangle, \quad (78)$$

که در آن  $|P|$  درجه جایگشت  $P$  است. از این به بعد برای تشخیص فضاها و هم چنین حالت های پایه و عملگرهای مربوط به بوزون ها و فرمیون ها علامت  $\zeta$  را به کار می بریم. این علامت برای بوزون ها برابر با  $+1$  و برای فرمیون ها  $-1$  است. بنابراین رابطه قبلی را می توان به صورت زیر نوشت:

$$P|\psi\rangle_\zeta = \zeta^{|P|}|\psi\rangle_\zeta. \quad (79)$$

بردارهای پایه این فضاها به ترتیب زیر تعریف می شود:

$$|r_1, r_2, \dots, r_N\rangle_\zeta := \frac{1}{N!} \sum_{P \in S_N} \zeta^{|P|} |r_{P1}, r_{P2}, \dots, r_{PN}\rangle \quad (80)$$

■ **تمرین:**

ثابت کنید که بهنجارش این بردارهای پایه به شکل زیر است:

$$\zeta \langle r'_1, r'_2, \dots, r'_N | r_1, r_2, \dots, r_N \rangle_\zeta = \frac{1}{N!} \begin{vmatrix} \delta(r_1 - r'_1) & \delta(r_1 - r'_2) & \delta(r_1 - r'_N) \\ \delta(r_2 - r'_1) & \delta(r_2 - r'_2) & \delta(r_2 - r'_N) \\ \delta(r_N - r'_1) & \delta(r_N - r'_2) & \delta(r_N - r'_N) \end{vmatrix}_\zeta \quad (81)$$

که در طرف راست برای بوزون ها پرمنت  $^+$  و برای فرمیون ها دترمینان را محاسبه می کنیم. منظور از پرمنت یک ماتریس همان عبارت دترمینان است با این تفاوت مهم که هیچ گونه علامت منفی بین جملات مختلف وجود ندارد.

■ **تمرین:** بردارهای پایه فضای دو ذره ای و سه ذره ای را بنویسید و بهنجارش آنها را معین کنید.

■ عملگر  $N$  ذره ای زیر را تعریف می کنیم.

$$S = \frac{1}{N!} \sum_{P \in S_N} (\zeta)^{|P|} P.$$

به این ترتیب می توانیم بنویسیم:

$$|\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_N\rangle_\zeta = S |\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_N\rangle. \quad (82)$$

■ **تمرین:** نشان دهید که این عملگر یک عملگر تصویرگراست، یعنی

$$S^2 = S.$$

برای سیستم دو ذره ای و سه ذره ای عملگر  $S$  را بنویسید. مثلاً برای دو ذره داریم:  $S = \frac{1}{2}(I + P_{1,2})$ .

<sup>۱۰</sup>Permanent

■ تمرین: نشان دهید که این بردارها دارای رابطه کامل بودن زیر هستند:

$$\int d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2 \cdots d\mathbf{r}_N |r_1, r_2, \cdots r_N\rangle_{\zeta} \langle r_1, r_2, \cdots r_N| = S \quad (۸۳)$$

دقت کنید که عملگر  $S$  روی فضای  $V_{\zeta}$  مثل عملگر واحد عمل می کند.

■ تمرین: درستی این موضوع را برای زیرفضاهای دو ذره ای فرمیونی و بوزونی تحقیق کنید. یعنی ثابت کنید که روی فضاهای چندذره ای

عملگر  $S$  مثل واحد عمل می کند.

حال به محاسبه تابع پارش می پردازیم. می دانیم که تابع پارش برابر است با:

$$Z_N = \text{Tr}_{\zeta}(e^{-\beta H}) \quad (۸۴)$$

که در آن  $\text{Tr}_{\zeta}$  به معنای محاسبه رد روی فضای  $V_{\zeta}$  است. بنابراین خواهیم داشت:

$$\begin{aligned} Z_N &= \text{Tr}_{\zeta}(e^{-\beta H}) = \text{Tr}(e^{-\beta H} S) \\ &= \text{Tr}(e^{-\beta H} \int d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2 \cdots d\mathbf{r}_N |r_1, r_2, \cdots r_N\rangle_{\zeta} \langle r_1, r_2, \cdots r_N|) \\ &= \int d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2 \cdots d\mathbf{r}_N \langle r_1, r_2, \cdots r_N| e^{-\beta H} |r_1, r_2, \cdots r_N\rangle_{\zeta} \end{aligned} \quad (۸۵)$$

حال دقت می کنیم که عملگر  $S$  با هامیلتونی بس ذره ای جابجا می شود زیرا همه ذرات مثل هم هستند و در پتانسیل خارجی یکسان قرار

دارند. بنابراین

$$[H, S] = 0$$

بنابراین با توجه به رابطه (۸۵) و رابطه (۸۲) می توانیم بنویسیم:

$$\begin{aligned} Z_N &= \int d\mathbf{r}_1 \cdots d\mathbf{r}_N \langle r_1, \cdots r_N | S e^{-\beta H} S |r_1, \cdots r_N\rangle \\ &= \int d\mathbf{r}_1 \cdots d\mathbf{r}_N \langle r_1, \cdots r_N | e^{-\beta H} S^2 |r_1, \cdots r_N\rangle \\ &= \int d\mathbf{r}_1 \cdots d\mathbf{r}_N \langle r_1, \cdots r_N | e^{-\beta H} S |r_1, \cdots r_N\rangle = \text{Tr}(e^{-\beta H} S), \end{aligned} \quad (۸۶)$$

که در آن در سطر اول از رابطه (۸۲)

و در سطر دوم از رابطه  $[H, S] = 0$  و بالاخره در سطر آخر از رابطه  $S^2 = S$  استفاده کرده ایم. به این ترتیب محاسبه تابع پارش یک سیستم بس ذره ای روی زیرفضای هیلبرت فرمیونی یا بوزونی تبدیل می شود به محاسبه رد یک عملگر جدید روی کل فضای هیلبرت معمولی (یعنی فضایی که دیگر پادمتقارن یا پادمتقارن نیست). یعنی:

$$Z_N = \text{tr}(e^{-\beta H} S). \quad (87)$$

این عملگر جدید عبارت است از  $e^{-\beta H} S$  که در آن  $S$  ناشی از آمار ذرات بوزونی یا فرمیونی و  $e^{-\beta H}$  مثل همیشه ناشی از انرژی جنبشی و پتانسیل ذرات است. به این ترتیب اثرات این دو عامل به روشنی از یکدیگر تفکیک شده اند. به خاطر بیاوریم که تابع پارش کلاسیک را به صورت زیر جدا کرده بودیم:

$$Z_N = \frac{1}{\lambda^{3N} N!} Q_N \quad (88)$$

که در آن عبارت  $\frac{1}{\lambda^{3N} N!}$  تابع پارش آزاد و  $Q_N$  تابع پارش مختصاتی بود که در بردارنده آثار برهم کنش های بین ذرات است. به همین ترتیب برای آنکه بتوانیم صورت بندی بسط خوشه ای را برای سیستم های کوانتومی با سیستم های کلاسیک به خوبی مقایسه کنیم، رابطه (87) را به صورت زیر بازنویسی می کنیم:

$$Z_N = \frac{1}{\lambda^{3N} N!} \text{Tr}(W_N) \quad (89)$$

که در آن

$$W_N = N! \lambda^{3N} e^{-\beta H} S. \quad (90)$$

به این ترتیب می بینیم آنچه که جای تابع پارش مختصاتی را در حالت کوانتومی گرفته است عبارت  $\text{Tr}(W_N) = \lambda^{3N} N! \text{Tr}(e^{-\beta H} S)$  است. بهتر است هر دو تابع پارش را در اینجا گرد هم آوریم:

$$Q_N = \int dr_1 dr_2 \dots dr_N e^{-\beta \sum_{i < j} U(r_i - r_j)} \quad \text{مکانیک آماری کلاسیک} \quad (91)$$



$$Q_N = \int dr_1 dr_2 \cdots dr_N W(r_1, r_2, \cdots r_N) \quad \text{مکانیک آماری کوانتومی} \quad (92)$$

که در آن

$$W(r_1, r_2, \cdots r_N) := \langle r_1, r_2, \cdots r_N | W_N | r_1, r_2, \cdots r_N \rangle.$$

بنابراین برای فهم بهتر بسط خوشه ای می بایست عناصر قطری ماتریسی  $W_N$  را بفهمیم.

■ تمرین: نشان دهید که

$$\langle r_1 | W_1 | r'_1 \rangle = e^{-\frac{|r_1 - r'_1|^2}{\lambda}},$$

که از آن نتیجه می شود:

$$W(r_1) = \langle r_1 | W_1 | r_1 \rangle = 1.$$

■ تمرین: در این تمرین فرض کنید که هیچ برهم کنشی وجود ندارد. عنصر ماتریسی  $\langle r_1, r_2 | W_2 | r'_1, r'_2 \rangle$  را حساب کنید و نشان دهید که:

$$\langle r_1, r_2 | W_2 | r'_1, r'_2 \rangle = \begin{vmatrix} f(r_1 - r'_1) & f(r_1 - r'_2) \\ f(r_2 - r'_1) & f(r_2 - r'_2) \end{vmatrix} \quad (93)$$

که در آن

$$f(r) = e^{-2\pi \frac{r^2}{\lambda^2}}. \quad (94)$$

به خصوص اگر به عنصر ماتریسی  $\langle r_1, r_2 | W_2 | r_1, r_2 \rangle$  نگاه کنیم متوجه می شویم که

$$\langle r_1, r_2 | W_2 | r_1, r_2 \rangle = \begin{vmatrix} 1 & f(r_1 - r_2) \\ f(r_2 - r_1) & 1 \end{vmatrix} \quad (95)$$

که نشان دهنده این است که اگر  $|r_1 - r_2|$  خیلی بزرگتر از طول موج گرمایی باشد، این عنصر ماتریسی به سمت یک میل می کند:

$$W_2 \longrightarrow 1 \quad |r_1 - r_2| \gg \lambda. \quad (96)$$

■ **تمرین:** بازهم برای وقتی که برهم کنش نداریم، نشان دهید که :

$$\langle r_1, r_2, \dots, r_N | W_N | r'_1, r'_2, \dots, r'_N \rangle = \begin{vmatrix} f(r_1 - r'_1) & f(r_1 - r'_2) & \dots & f(r_1 - r'_N) \\ f(r_2 - r'_1) & f(r_2 - r'_2) & \dots & f(r_2 - r'_N) \\ \dots & \dots & \dots & \dots \\ f(r_N - r'_1) & f(r_N - r'_2) & \dots & f(r_N - r'_N) \end{vmatrix} \quad (97)$$

که در آن  $f(r) = e^{-2\pi \frac{r^2}{\lambda^2}}$ .

■ **تمرین:**

عنصر ماتریسی زیر را در نظر بگیرید:

$$W_3(r_1, r_2, r_3) = \begin{vmatrix} 1 & f(r_1 - r_2) & f(r_1 - r_3) \\ f(r_2 - r_1) & 1 & f(r_2 - r_3) \\ f(r_3 - r_1) & f(r_3 - r_2) & 1 \end{vmatrix} \quad (98)$$

رفتار حدی این عنصر ماتریسی را وقتی که وقتی که  $|r_1 - r_2| \gg \lambda$ ,  $|r_1 - r_3| \gg \lambda$  است مطالعه کنید. نشان دهید که در این حد داریم:

$$W_3(r_1, r_2, r_3) \longrightarrow W_2(r_2, r_3). \quad (99)$$

■ **تمرین:** عنصر ماتریسی  $W_4(r_1, r_2, r_3, r_4) \equiv \langle r_1, r_2, r_3, r_4 | W_4 | r_1, r_2, r_3, r_4 \rangle$  را در نظر بگیرید و نشان دهید که در یک حالت

حدی وقتی فاصله جفت ذرات ۱ و ۲ از جفت ذرات ۳ و ۴ خیلی بیشتر از  $\lambda$  است، داریم:

$$W_4(r_1, r_2, r_3, r_4) \longrightarrow W_2(r_1, r_2)W_2(r_3, r_4). \quad (100)$$

■ **تمرین:** به طور کلی ثابت کنید که هرگاه مجموعه ذرات در دو گروه جداگانه  $A$  و  $B$  قرار بگیرند که فاصله آنها از یکدیگر خیلی بیشتر از

فاصله گرمایی باشد، رابطه زیر برقرار است:

$$(101)$$

$$W(r_1, \dots, r_i, \dots, r_{N_A}; r_{N_A+1}, \dots, r_j, r_{N_A+N_B}) \approx W(r_1, \dots, r_i, \dots, r_{N_A})W(r_{N_A+1}, \dots, r_j, \dots, r_{N_A+N_B}),$$

آنچه که تا کنون در باره نحوه خوشه خوشه شدن تابع  $W(r_1, r_2, \dots, r_N)$  گفتیم متکی بر محاسبه دقیق این تابع برای حالت بدون برهم کنش بود. وقتی که برهم کنش داریم طبیعتاً نمی توان این تابع را محاسبه کرد اما به دلایل شهودی و حسی می توان انتظار داشت که بازهم همان نوع ساختار خوشه ای برقرار باشد. به همین دلیل است که توابع  $U(r_1, r_2, \dots, r_N)$  را به صورت زیر تعریف می کنیم. (برای سادگی قرار گذاشته ایم که معنای  $W(1, 2)$  همان  $W(r_1, r_2)$  باشد و الی آخر.)

$$\begin{aligned}
 W(1) &=: U(1) \\
 W(1, 2) &=: U(1)U(2) + U(1, 2) \\
 W(1, 2, 3) &=: U(1)U(2)U(3) + U(1, 2)U(3) + U(1, 3)U(2) + U(2, 3)U(1) + U(1, 2, 3) \\
 W(1, 2, 3, 4) &=: U(1)U(2)U(3)U(4) + U(1, 2)U(3, 4) + U(1, 3)U(2, 4) + \dots \\
 &+ U(1)U(2, 3, 4) + \dots U(1, 2, 3)U(4) + U(1, 2, 3, 4). \tag{102}
 \end{aligned}$$

اگر به ساختار این جملات دقت کنیم می بینیم به همان شیوه که تابع پارش کلاسیک  $Z_N$  را بر حسب خوشه ها بسط دادیم، در این جا هم می توانیم تابع پارش را بر حسب خوشه ها بسط دهیم. تنها چیزی که متفاوت است عبارت مربوط به خوشه هاست. در واقع تمامی استدلال های ترکیباتی که در آن جا به کار بردیم در اینجا نیز بی کم و کاست برقرارند. به همین جهت آن استدلال ها را به تفصیل تکرار نمی کنیم. نتیجه این خواهد بود:

$$Z_N = \frac{1}{\lambda^{3N} N!} \sum_{\{m_l\}} \prod_{l=1}^l \frac{N!}{l!^{m_l} m_l!} J_1^{m_1} J_2^{m_2} \dots J_l^{m_l} \dots \tag{103}$$

که در آن مثل حالت کلاسیک، جمع روی تمام  $m_l$  هایی است که در قید  $\sum_{l=1}^{\infty} l m_l = N$  صدق کنند و

$$J_l = \int dr_1 dr_2 \dots dr_l U(r_1, r_2, \dots, r_l). \tag{104}$$

می توان عبارت (103) را به ترتیب زیر ساده کرد:

$$Z_N = \sum_{\{m_l\}} \prod_{l=1}^l \frac{1}{m_l!} \left( \frac{J_l}{l! \lambda^{3l}} \right)^{m_l} \tag{105}$$

با تعریف

$$b_l := \frac{1}{l! \lambda^{3(l-1)} V} J_l$$

و یا

$$b_l := \frac{1}{l! \lambda^{3(l-1)} V} \int dr_1 dr_2 \cdots dr_l U(r_1, r_2, \cdots r_l), \quad (106)$$

عبارت (۱۰۵) به شکل زیر در می آید:

$$Z_N = \sum' \prod_{\{m_l\}} \frac{1}{m_l!} \left( \frac{V b_l}{\lambda^3} \right)^{m_l} \quad (107)$$

از آنجا که این جمع یک جمع مقید است می توانیم از آزمایش گراندکانونیک استفاده کنیم و بنویسیم:

$$\begin{aligned} \ln \mathcal{Z}(z, V, T) &= \sum_{N=0}^{\infty} z^N Z_N = \sum_{\{m_l\}=0}^{\infty} \prod_{l=1}^{\infty} \frac{1}{m_l!} \left( \frac{z^l V b_l}{\lambda^3} \right)^{m_l} \\ &= \prod_{l=1}^{\infty} \sum_{m_l=0}^{\infty} \frac{1}{m_l!} \left( \frac{z^l V b_l}{\lambda^3} \right)^{m_l} \\ &= \prod_{l=1}^{\infty} \exp\left( \frac{V}{\lambda^3} z^l b_l \right) \\ &= \exp\left( \frac{V}{\lambda^3} \sum_{l=1}^{\infty} z^l b_l \right) \end{aligned} \quad (108)$$

و در نتیجه

$$\ln \mathcal{Z}(z, V, T) = \frac{PV}{kT} = \frac{V}{\lambda^3} \sum_{l=1}^{\infty} z^l b_l \quad (109)$$

و

$$N = z \frac{\partial \ln \mathcal{Z}(z, V, T)}{\partial z} = \frac{V}{\lambda^3} \sum_{l=1}^{\infty} l z^l b_l. \quad (110)$$

از ترکیب این دو رابطه به همان شکلی که در مورد گاز کلاسیک دیدیم، می توان به بسط ویریا یعنی رابطه (۵۲) رسید. از آنجا که نوع بسط های بالا با گاز کلاسیک یکی است رابطه ضرایب ویریا نیز با ضرایب  $b_l$  به همان شکل گاز کلاسیک خواهد بود. یعنی روابط (۶۱) در اینجا نیز برقرارند. تنها چیزی که تفاوت دارد عبارت های مربوط به ضرایب  $b_l$  است که در حالت کلاسیک توسط رابطه (۲۸) و در حالت کوانتومی

توسط رابطه (۱۰۶) داده می شوند.

## ۷ محاسبه ضرایب بسط خوشه ای کوانتومی

دیدیم که بسط خوشه ای کوانتومی نیازمند محاسبه ضرایب  $b_l$  مطابق با تعریف (۱۰۶) است. برای محاسبه انتگرال موجود در  $b_l$  می بایست  $U_l(r_1, r_2, \dots, r_l)$  را تعیین کنیم و خود این عبارت بر حسب  $W_l(r_1, r_2, \dots, r_l)$  و جملات مشابه  $W_k$  با  $k < l$  محاسبه می شود. به عنوان مثال داریم:

$$b_1 = \frac{1}{V} \int dr U_1(r) = \frac{1}{V} \int dr W_1(r) \quad (111)$$

■ تمرین: نشان دهید که همواره داریم

$$b_1 = 1$$

هم چنین داریم:

$$\begin{aligned} b_2 &= \frac{1}{\lambda^3 V} \int dr_1 dr_2 U(r_1, r_2) \\ &= \frac{1}{2\lambda^3 V} \int dr_1 dr_2 [W(r_1, r_2) - W(r_1)W(r_2)]. \end{aligned} \quad (112)$$

عنصر اصلی در این محاسبه تعیین عنصر ماتریسی  $\langle \hat{W} | r_1, r_2 \rangle := 2! \lambda^6 \langle r_1, r_2 | \hat{W} | r_1, r_2 \rangle$  است. در محاسبه ضرایب بالاتر بسط یعنی  $b_l$  ها نیز می بایست عناصر ماتریسی این عملگر را برای تعداد ذرات بیشتر حساب کنیم. از روابط (۶۰) می دانیم که برای محاسبه ضریب ویریا  $a_l$  می بایست ضرایب  $b_1, b_2, \dots, b_l$  را محاسبه کنیم. محاسبه همه این ضرایب نیز نیازمند دانستن عناصر ماتریسی  $W(r_1), W(r_1, r_2), \dots, W(r_1, \dots, r_l)$  است. می دانیم که  $W(r_1)$  برابر با 1 است.  $W(r_1, r_2)$  را می توان با زحمت یعنی با حل معادله دو ذره ای شرودینگر که در آن دو ذره تحت پتانسیل  $\Omega(r_1 - r_2)$  قرار دارند حل کرد. این مسئله با رفتن به مختصات مرکز جرم و مختصات نسبی به یک مسئله تک ذره ای تبدیل می شود که در مکانیک کوانتومی به تفصیل مطالعه شده و تکنیک های زیادی برای حل آن ابداع شده است. به این ترتیب می توانیم ضریب ویریا  $a_2$

را به صورت تحلیلی و بدون به کاربردن یک روش اختلالی حساب کنیم. (البته معنای این حرف این نیست که ما می توانیم معادله شرودینگر را به صورت تحلیلی برای هر پتانسیلی حل کنیم، زیرا محاسبه  $b_2$  واقعا نیازمند تعیین تمام طیف انرژی نیست. ) اما برای محاسبه ضرایب ویرال بعدی نیازمند حل معادله شرودینگر برای چند ذره هستیم و تا کنون روش های تحلیلی برای حل چنین معادله ای موفق نبوده اند. برای محاسبه این ضرایب می بایست یک روش اختلالی به کار ببریم. در زیر این روش اختلالی را توضیح می دهیم.

اگر به رابطه بین  $U_l$  و  $W_l$  نگاه کنیم متوجه می شویم که برای محاسبه  $U_l$  می بایست تمام  $W_k$  را برای  $k \leq l$  حساب کنیم. تمام مفاهیم و روش های محاسبه را می توان از یک مثال ساده یعنی محاسبه  $b_3$  یاد گرفت. از آنجا که در رتبه قبلی  $W_2(r_1, r_2)$  را حساب کرده ایم مسئله ما تبدیل می شود به محاسبه  $W_3(r_1, r_2, r_3)$ .

سوال این است که این محاسبه چگونه انجام می شود. با توجه به تعریف  $W_3(r_1, r_2, r_3)$  این کار محتاج محاسبه عناصر ماتریسی  $\langle r_1, r_2, r_3 | e^{-\beta H} | r'_1, r'_2, r'_3 \rangle$  است که در آن جایگشتی از  $(r_1, r_2, r_3)$  است و  $H$  هامیلتونی سه ذره است یعنی

$$H \equiv T + \Omega = \frac{P_1^2}{2m} + \frac{P_2^2}{2m} + \frac{P_3^2}{2m} + \Omega_{12} + \Omega_{13} + \Omega_{23}. \quad (113)$$

هدف ما محاسبه  $e^{-\beta H}$  بدون محاسبه تمامی طیف هامیلتونی سه ذره است. آنچه که از این به بعد می گوئیم کاملا کلی است و ربطی به این که تنها با سه ذره سر و کار داریم ندارد. حتی به فرم پتانسیل هم که آیا دو ذره ای یا بیشتر است ندارد.

هدف اصلی ما محاسبه عناصر ماتریسی عملگر  $e^{-\beta(T+\Omega)}$  است که در آن  $T$  انرژی جنبشی ذرات و  $\Omega$  انرژی پتانسیل ذرات است.

$$T = \sum_{i=1}^N \frac{P_i^2}{2m} \quad \Omega = \sum_{i < j} \Omega_{ij} \quad (114)$$

فرض این است که برهم کنش ها کوچک هستند و می توانیم یک بسط اختلالی بر حسب قوای متوالی  $\Omega$  ترتیب بدهیم. برای این کار از همان روشی استفاده می کنیم که در تصویر برهم کنش یا تصویر دیراک در مکانیک کوانتومی به کار می بریم. باید دقت کنیم که این استفاده تنها یک استفاده فنی و محاسباتی است و به این شکل نشان دهنده هیچ نوع ارتباط مفهومی بین مکانیک کوانتومی و مکانیک آماری نیست. به این منظور عملگر زیر را تعریف می کنیم:

$$R(\beta) := e^{\beta T} e^{-\beta H}. \quad (115)$$

دقت کنید که  $R(0) = I$  با مشتق گیری نسبت به  $\beta$  بدست می آوریم:

$$\begin{aligned}\frac{dR}{d\beta} &= e^{\beta T} T e^{-\beta H} + e^{\beta T} (-H) e^{-\beta H} \\ &= -e^{\beta T} \Omega e^{-\beta H}\end{aligned}\quad (116)$$

و یا با تعریف

$$\Omega_I(\beta) = e^{\beta T} \Omega e^{-\beta T},$$

$$\frac{dR}{d\beta} = -(e^{\beta T} \Omega e^{-\beta T}) R = -\Omega_I(\beta) R(\beta).\quad (117)$$

دقت کنید که خود برهم کنش ها یعنی  $\Omega = \sum_{i < j} \Omega_{ij}$  به دما بستگی ندارند ولی با تعریفی که از  $\Omega_I(\beta)$  داریم، این عملگر به دما بستگی پیدا می کند. این درست شبیه همان اتفاقی است که در رفتن از تصویر شرودینگر به تصویر دیراک یا تصویر برهم کنش<sup>۱۱</sup> می افتد یعنی پتانسیل مستقل از زمان وابسته به زمان می شود.

حل فرمال معادله (۱۱۷) عبارت است از:

$$R(\beta) = I - \int_0^\beta \Omega_I(\beta_1) R(\beta_1) d\beta_1.\quad (118)$$

با تکرار این رابطه به بسط اختلالی زیر می رسیم:

$$R(\beta) = I - \int_0^\beta \Omega_I(\beta_1) d\beta_1 + \int_0^\beta d\beta_1 \int_0^{\beta_1} d\beta_2 \Omega_I(\beta_1) \Omega_I(\beta_2) - \dots.\quad (119)$$

می توان گفت که این رابطه یک بسط دمای بالاست، به این معنا که وقتی اندازه درایه های  $\Omega_I$  یا همان  $\Omega$  نسبت به  $kT$  کوچک باشند، جملات متوالی بسط که از مرتبه  $\Omega d\beta$  هستند کوچک خواهند بود. از آنجا که  $\Omega_I(\beta) = e^{\beta T} \Omega e^{-\beta T}$  و هم چنین با توجه به تعریف  $R(\beta) = e^{\beta T} e^{-\beta H}$  بدست می آوریم:

$$\begin{aligned}e^{-\beta H} = e^{-\beta T} R(\beta) &= e^{-\beta T} \\ &- \int_0^\beta d\beta_1 e^{-(\beta-\beta_1)T} \Omega e^{-\beta_1 T}\end{aligned}$$

---

<sup>۱۱</sup> Dirac Picture or Interaction Picture

$$\begin{aligned}
& + \int_0^\beta \int_0^{\beta_1} d\beta_1 d\beta_2 e^{-(\beta-\beta_1)T} \Omega e^{-(\beta_1-\beta_2)T} \Omega e^{-\beta_2 T} \\
& - \dots
\end{aligned} \tag{۱۲۰}$$

اگر چه این بسط کاملاً کلی است اما اکنون به یاد می آوریم که قرار بود از این بسط برای محاسبه تابع سه ذره ای استفاده کنیم یعنی اینکه  $H$  از نوع (۱۱۳) است. در رتبه صفرم داریم:

$$\begin{aligned}
\langle r_1, r_2, r_3 | W | r'_1, r'_2, r'_3 \rangle^{(0)} &= \langle r_1, r_2, r_3 | e^{-\beta T} | r'_1, r'_2, r'_3 \rangle \\
&= \langle r_1 | e^{-\beta \frac{p_1^2}{2m}} | r'_1 \rangle \langle r_2 | e^{-\beta \frac{p_2^2}{2m}} | r'_2 \rangle \langle r_3 | e^{-\beta \frac{p_3^2}{2m}} | r'_3 \rangle \\
&= f(r_1 - r'_1) f(r_2 - r'_2) f(r_3 - r'_3),
\end{aligned} \tag{۱۲۱}$$

که در آن  $f(r)$  در رابطه (۴۴) داده شده است. طبیعی است که در رتبه صفرم آثار برهم کنش ها دیده نمی شود و می بایست لااقل رتبه اول را در نظر بگیریم. در این رتبه جمله زیر می بایست به (۱۲۱) اضافه شود:

$$\langle r_1, r_2, r_3 | W | r'_1, r'_2, r'_3 \rangle^{(1)} = \int_0^\beta d\beta_1 \langle r_1, r_2, r_3 | e^{-(\beta-\beta_1)T} \Omega e^{-\beta_1 T} | r'_1, r'_2, r'_3 \rangle \tag{۱۲۲}$$

عنصر ماتریسی ای که در این انتگرال وجود دارد علی الاصول قابل محاسبه است.

■ **تمرین: نشان دهید که برای پتانسیل هسته سخت یعنی برای  $\Omega(r_i - r_j) = \omega \delta^3(r_i - r_j)$  عنصر ماتریسی فوق به شکل زیر است:**

$$\langle r_1, r_2, r_3 | W | r'_1, r'_2, r'_3 \rangle^{(1)} = \omega^3 \int d\mathbf{x}_1 d\mathbf{x}_2 d\mathbf{x}_3 e^{-\frac{2\pi}{\lambda^2} (\sum_{i=1}^3 |\mathbf{r}_i - \mathbf{x}_i|^2) - \frac{2\pi}{\mu^2} (\sum_{i=1}^3 |\mathbf{r}'_i - \mathbf{x}_i|^2)} \tag{۱۲۳}$$

که در آن

$$\lambda = \sqrt{\frac{\hbar^2(\beta - \beta_1)}{2\pi m}} \quad \mu = \sqrt{\frac{\hbar^2\beta_1}{2\pi m}}. \tag{۱۲۴}$$

قرار دادن این عنصر ماتریسی در انتگرال (۱۲۲) منجر به یک انتگرال گاوسی می شود. این محاسبه سراسر ولی طولانی است و بخش نهایی آن حتماً می بایست به صورت عددی انجام شود. به این ترتیب می توان سومین ضریب ویریا را نیز بدست آورد. این مثال نشان می دهد که محاسبه ضرایب ویریا برای یک گاز واقعی کوانتومی از طریق بسط خوشه ای علی الاصول امکان پذیر است به این معنا که می توان نهایتاً مسئله را به محاسبه عددی انتگرال هایی تقلیل داد که براحتی توسط رایانه های شخصی انجام پذیرند. اما پیداست که این روش محاسبه طولانی و پرزحمت



است. سوال این است که آیا فرمالیزم بهتر و موثرتری برای مطالعه ذرات یکسان وجود دارد؟ پاسخ این سوال مثبت است و در درس آینده به شرح آن خواهیم پرداخت.