

درس سوم : آنزامل کانونیک

وحید کریمی پور- دانشکده فیزیک - دانشگاه صنعتی شریف

۳ آبان ۱۳۹۷

۱ مقدمه

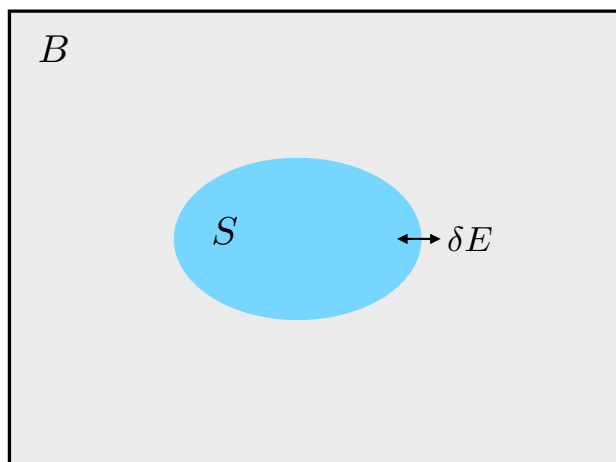
در درس گذشته فرض کردیم که سیستم مورد نظر ما که به تعادل رسیده است یک سیستم بسته است که با محیط پیرامون خود مبادله انرژی نمی کند یعنی انرژی آن مقدار ثابت E یا مقداری بین E و $E + dE$ است که در آن ΔE بسیار بسیار کوچکتر از E است. اگر $\Omega(E, N, X)$ را بتوانیم برای چنین سیستمی حساب کنیم که در آن X دیگر پارامترهای فزونور سیستم هستند، آنگاه خواهیم داشت

$$S(E, N, X) = k \ln \Omega(E, N, X)$$

$$\frac{1}{T} = \left(\frac{\partial S}{\partial E} \right)_{N, X}$$

$$\frac{J}{T} = \left(\frac{\partial S}{\partial X} \right)_{N, E}$$

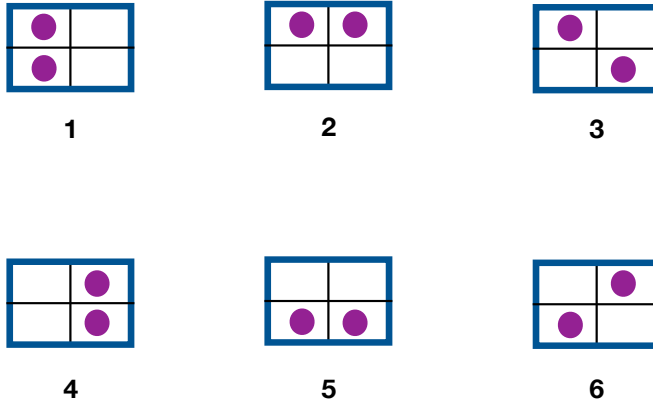
حال بیایید فرض کنیم که سیستم مورد نظر ما به جای آنکه یک مقدار مشخص انرژی داشته باشد، در یک دمای مشخص قرار گرفته است. قرار گرفتن در یک دمای مشخص به معنای این است که سیستم ما با یک منبع حرارتی در دمای ثابت T به حال تعادل رسیده است و منبع حرارتی نسبت به خود سیستم بسیار بسیار بزرگ است. از آنجا که سیستم ما با یک منبع حرارتی در تماس است دیگر نمی توانیم بگوییم که انرژی آن مقدار ثابتی است، بلکه سیستم و منبع با هم مبادله انرژی می کنند. نکته مهم آن است که می توان سیستم و منبع را با هم به عنوان یک سیستم بسته با انرژی ثابت در نظر گرفت، شکل (۱).



شکل ۱: یک سیستم که با محیط به تعادل رسیده است با محیط اش مبادله انرژی دارد.

هم چنین باید دقت کنیم که منبع از سیستم بسیار بزرگ تر است. حال از خود می پرسیم احتمال آنکه سیستم در یک میکروحالت به خصوص i باشد چقدر است؟ از آنجا که سیستم بعلاوه منبع یک سیستم بسته است می توانیم هم چنان از اصل موضوع مکانیک آماری استفاده کنیم و پاسخ این سوال را بیابیم. بیایید به مثال ساده زیر که اصطلاحاً به آن مدل اسباب بازی^۱ می گوئیم، توجه کنیم. سیستم خیلی کوچکی را در نظر بگیرید که دارای چهار خانه بیشتر نیست و در آن دو گوی یکسان قرار دارند. در هر خانه بیشتر از یک گوی جای نمی گیرد. این سیستم جمعاً شش میکروحالت دارد که در شکل ۲ نشان داده شده اند. اگر این سیستم کاملاً بسته باشد و با دنیای بیرون هیچ نوع برهم کنش انرژی نداشته باشد، همه این شش میکروحالت احتمال یکسان دارند و احتمال هرکدام برابر با $P = \frac{1}{6}$ است. حال فرض کنید که این سیستم در تماس با یک سیستم بزرگ تر قرار گرفته است و مجموع دو سیستم بسته است. بین سیستم کوچک و بزرگ مبادله ذره رخ نمی دهد ولی این دو می توانند با هم مبادله انرژی کنند. شکل (۳). بازهم تعداد میکروحالت های سیستم کوچک ۶ تا است. ولی حالا احتمال آنها با هم برابر نیست. مسئله ما بدست آوردن احتمال این شش میکروحالت در وضعیت جدید است. برای پاسخ به این سوال بازهم به اصل اساسی مکانیک آماری توجه می کنیم که بر مبنای آن همه میکروحالت های سیستم کوچک + سیستم بزرگ هم احتمال هستند. فرض کنید وقتی که سیستم در وضعیت شماره $i = 1, 0006$ است،

^۱ Toy Model



شکل ۲: مثالی از یک سیستم ساده که دارای شش میکروحالت است.

تعداد میکروحالت های سیستم بزرگ برابر با $\Omega_2(i)$ باشد. در این صورت تعداد کل میکروحالت های سیستم + محیط برابر است با:

$$\Omega = \Omega_1 + \Omega_2 + \dots + \Omega_6. \quad (1)$$

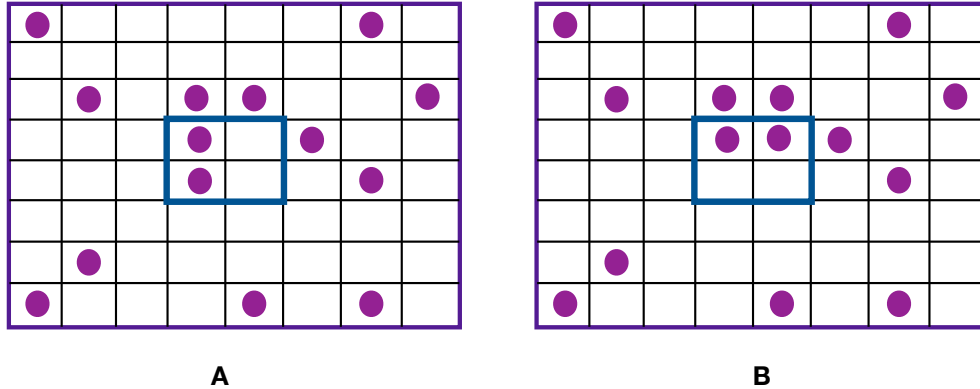
احتمال اینکه سیستم مورد نظر ما در میکروحالت شماره i باشد برابر است با

$$P(i) = \frac{\Omega_i}{\Omega} \quad (2)$$

می دانیم که اگر سیستم در میکروحالت شماره i باشد که دارای انرژی E_i است در این صورت انرژی سیستم بزرگ برابر است با $E - E_i$ که

در آن انرژی کل سیستم است. بنابراین باید بنویسیم:

$$P(i) = \frac{\Omega_2(E - E_i)}{\Omega} \quad (3)$$



شکل ۳: دو میکروحالت معین از سیستم و محیط. احتمال اینکه سیستم در یکی از این میکروحالت ها باشد متناسب است با تعداد میکروحالت های محیط. .

حال به این نکته توجه می کنیم که $E \ll E_1$ است. می خواهیم طرف راست عبارت فوق را حول E بسط دهیم و قوای مرتبه E_1 را نگاه کنیم. اما توجه می کنیم که $\Omega_2(E - E_1)$ تابع بسیار تیزی است. در واقع اگر تعداد درجات آزادی منبع را با N_2 نشان دهیم، می دانیم که $\Omega_2(E - E_1) \propto (E - E_1)^{N_2}$ که در آن N_2 عددی بسیار بزرگ است. بسط دادن چنین تابعی حول E و نگاه داشتن تنها مرتبه ۱ از E_1 باعث خطای فاحش می شود. مثلاً نمی توان از بسط دو جمله ای استفاده کرد و نوشت:

$$(E - E_1)^{N_2} = E^{N_2} - N_2 E_1 E^{N_2-1} + O(E_1^2)$$

زیرا جمله بعدی که در نظر نگرفته ایم عبارت است از

$$\frac{N_1(N_2 - 1)}{2} E_1^2 E^{N_2-2} = \binom{N_2}{2} E_1^2 E^{N_2-2}$$

که با توجه به ضریب $\frac{N_1(N_2-1)}{2}$ از جمله اول ممکن است بزرگ تر باشد. برای جلوگیری از این خطا می بایست لگاریتم Ω_2 را بسط داد و نوشت:

$$\begin{aligned}\ln P_1(i) &= \ln \Omega_2(E - E_1) \\ &= \ln \Omega_2(E) - E_1 \frac{\partial \ln \Omega_2(E)}{\partial E} \\ &= c - \beta E_1\end{aligned}\quad (4)$$

که در آن

$$\beta = \frac{\partial \ln \Omega_2(E)}{\partial E} = \frac{1}{kT}$$

یک ضریب ثابت است که بستگی به E_1 ندارد. یادآوری می کنیم که در عبارت بالا E_1 انرژی میکرواحالت i است. پس از به توان رساندن طرفین عبارت بالا می توانیم آن را به شکل زیر بازنویسی کنیم:

$$P_1(i) = \frac{1}{Z} e^{-\beta E_1(i)}$$

که در آن Z یک ضریب ثابت است. چون دیگر با محیط نیز کاری نداریم می توانیم اندیس ۱ را برداریم و نتیجه بالا را به شکل زیر بنویسیم:

■ وقتی که یک سیستم در دمای مشخص T قرار دارد احتمال آنکه در یک میکرواحالت i باشد برابر است با:

$$P(i) = \frac{1}{Z} e^{-\beta E_i}$$

که در آن E_i انرژی میکرواحالت i است. ثابت Z از شرط بهنجارش احتمالات بدست می آید و برابر است با:

$$Z = \sum_i e^{-\beta E_i}.$$

دقت کنید که طرف چپ احتمال این است که سیستم در یک میکرواحالت مشخص i باشد که این سیستم انرژی E دارد. ممکن است میکرواحالت های متعددی وجود داشته باشند که انرژی آنها برابر با E باشد. این تعداد را با $g(E)$ نشان می دهیم. اگر علاقمند به دانستن احتمال این هستیم که سیستم دارای انرژی E باشد، می بایست احتمال تمام این میکرواحالت ها را با هم جمع کنیم. در نتیجه خواهیم داشت:

$$P(E) = \frac{1}{Z} g(E) e^{-\beta E}, \quad (5)$$

که در آن

$$Z = \sum_E g(E) e^{-\beta E}. \quad (6)$$

در آزمایش میکروکانونیک دیدیم که همه چیز از $\Omega(E)$ بدست می آید. در آزمایش کانونیک خواهیم دید که همه چیز از Z که آن را تابع پارش^۲ می گوئیم بدست می آید. بازهم خواننده دقیق می تواند دریابد که Z چیزی نیست جز یک تابع مولد برای $\Omega(E)$. مثل همیشه در جایی که محاسبه یک تابع مثل $\Omega(E)$ برای یک E خاص سخت باشد، می توان به تابع مولد آن پناه برد و تابع مولد (به دلیل آنکه قید ثابت بودن E را ندارد) محاسبه اش آسان تر است.

تابع پارش مهمترین چیزی است که می بایست محاسبه کرد، زیرا همه کمیت های ترمودینامیکی دیگر از روی آن بدست می آیند. نخست متوسط انرژی را حساب می کنیم که آن را با U نشان می دهیم. داریم

$$U := \langle E \rangle = \sum_i E_i P(i) = \frac{1}{Z} \sum_i E_i e^{-\beta E_i} = \frac{1}{Z} \left(-\frac{\partial}{\partial \beta} \right) Z$$

و یا

$$U = -\frac{\partial}{\partial \beta} \ln Z.$$

۲ آنتروپی

رابطه آنتروپی با این احتمالات چیست؟ این سوالی است که در این بخش می خواهیم به آن پاسخ دهیم. از این نکته آغاز می کنیم که آنتروپی یک کمیت فزونور است. بنابراین در شکل (۱) آنتروپی سیستم به علاوه آنتروپی محیط برابر با آنتروپی کل خواهد بود. آنتروپی کل مربوط به یک سیستم بسته است و مقدار آن را می دانیم. بنابراین می توانیم بنویسیم:

$$S_S + S_B = S_{total} = k \ln \Omega. \quad (۷)$$

هرگاه عبارتی برای آنتروپی محیط یعنی S_B بدست بیاوریم، رابطه بالا به ما نشان خواهد داد که آنتروپی سیستم چقدر است. می دانیم که محیط B خیلی بزرگ است و تعداد میکرواحالت هایش نیز خیلی بزرگ است. هرگاه سیستم در یک حالت معین i با انرژی E_i باشد، آنگاه می توان این محیط را یک سیستم بسته در نظر گرفت که همه میکرواحالت هایش را با احتمال یکسان اشغال می کند. می دانیم که سیستم با احتمال P_i در حالت i قرار می گیرد و در این حالت محیط دارای تعداد Ω_i تا میکرواحالت است و در نتیجه دارای آنتروپی $S_i = k \ln \Omega_i$ است. بنابراین به طور متوسط آنتروپی سیستم در طول زمان مشاهده برابر است با:

$$S_B = \sum_i P_i S_i = k \sum_i P_i \ln \Omega_i. \quad (۸)$$

Partition Function^۳

بنابراین با توجه به رابطه (۷) خواهیم داشت:

$$S_S = S_{total} - S_B = k \ln \Omega - k \sum_i P_i \ln \Omega_i. \quad (9)$$

اما می توان این رابطه را به صورت زیر نوشت:

$$\begin{aligned} S_S &= k(P_1 + P_2 + \dots + P_i + \dots) \ln \Omega - k \sum_i P_i \ln \Omega_i \\ &= -k \sum_i P_i \ln \frac{\Omega_i}{\Omega} = -k \sum_i P_i \ln P_i. \end{aligned} \quad (10)$$

به این ترتیب به یک عبارت آنتروپی برحسب احتمالات اشغال میکرواحالت ها می رسیم:

$$S = -k \sum_i P_i \ln P_i. \quad (11)$$

آنتروپی مقدار ماکزیمم اش را وقتی اختیار می کند که داشته باشیم $P_i = \frac{1}{\Omega_S}$ که در آن تعداد کل میکرواحالت های سیستم باشد. در این حالت که سیستم با احتمال یکسان همه حالت ها را اشغال می کند، آنتروپی برابر است با $S_B = k \ln \Omega_S$ کمترین مقدار آنتروپی نیز برای وقتی حاصل می شود که سیستم دقیقاً در یک حالت معین باشد. در چنین حالتی آنتروپی مقدار معین صفر را اختیار می کند. هرگاه که سیستم میکرواحالت های بیشتری را اختیار کند آنتروپی اش نیز افزایش یافته تا به حداکثر مقدار ممکن می رسد. به این ترتیب آنتروپی نشان دهنده میزان بی نظمی موجود در یک سیستم است. بعد از این مقدمات می توانیم مقدار آنتروپی را دقیقاً محاسبه کنیم: داریم:

$$S = -k \sum_i P_i \ln P_i = -k \sum_i P_i (-\beta E_i - \ln Z) = k\beta \langle E \rangle + k \ln Z$$

و یا

$$S = k(\ln Z + \beta U) \quad (12)$$

و یا

$$S = k(1 - \beta \frac{\partial}{\partial \beta}) \ln Z. \quad (13)$$

با بازنویسی رابطه (۱۲) و با استفاده از رابطه ترمودینامیکی $F = U - TS$ متوجه می شویم که

$$F = -kT \ln Z.$$

بنابراین انتروپی، انرژی متوسط و انرژی آزاد هلمهولتز همگی از روی تابع پارش با مشتق گیری های ساده بدست می آیند. بخصوص با توجه به این که

$$dF = -SdT - PdV$$

$$S = - \left(\frac{\partial F}{\partial T} \right)_{N,V}, \quad P = - \left(\frac{\partial F}{\partial V} \right)_{N,T}.$$

و یا با توجه به رابطه کلی $dF = -SdT + JdX$ که در مورد همه سیستم ها صادق است؛ بدست می آوریم:

$$S = - \left(\frac{\partial F}{\partial T} \right)_{N,V}, \quad J = - \left(\frac{\partial F}{\partial X} \right)_{N,T}$$

حال بیایید میزان افت و خیز انرژی را در آنزامل کانونیک محاسبه کنیم. داریم:

$$\langle E^2 \rangle = \sum_i E_i^2 P_i = \frac{1}{Z} \frac{\partial^2}{\partial \beta^2} Z$$

و در نتیجه

$$\langle E^2 \rangle - \langle E \rangle^2 = \frac{1}{Z} \frac{\partial^2}{\partial \beta^2} Z - \left(\frac{1}{Z} \frac{\partial Z}{\partial \beta} \right)^2 = \frac{\partial^2}{\partial \beta^2} \ln Z.$$

بنابراین میزان نسبی افت و خیز در مقایسه با مقدار خود انرژی برابر خواهد بود با:

$$\frac{\langle E^2 \rangle - \langle E \rangle^2}{\langle E \rangle^2} = \frac{(\ln Z)''}{[(\ln Z)']^2}$$

که در آن منظور از علامت ' مشتق نسبت به β است. اما می دانیم که $F = -kT \ln Z$ بنابراین $\ln Z$ یک کمیت فزونور است که متناسب است با تعداد ذرات. بنابراین طرف راست عبارت بالا متناسب است با N^{-1} یعنی

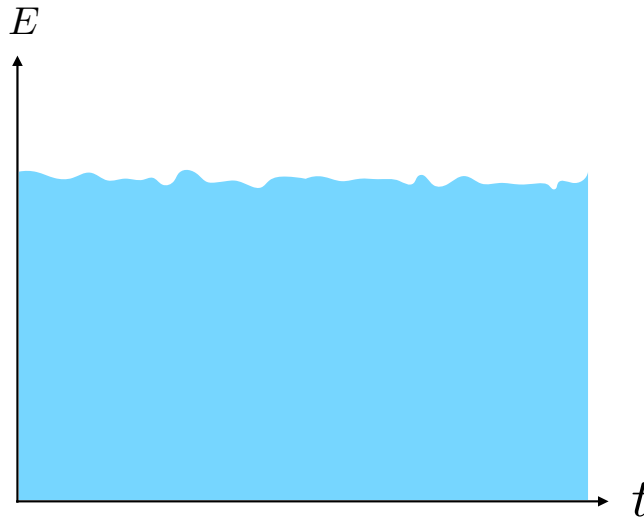
$$\frac{\langle E^2 \rangle - \langle E \rangle^2}{\langle E \rangle^2} \sim O\left(\frac{1}{N}\right).$$

و این نشان می دهد که

$$\frac{\sigma_E}{E} \sim O\left(\frac{1}{\sqrt{N}}\right).$$

یعنی این که افت و خیز انرژی بسیار بسیار کم است. به عبارت دیگر اگر چه در آنزامل کانونیک یک سیستم می تواند هر انرژی دلخواهی را داشته باشد، ولی مقدار افت و خیزها حول مقدار متوسط به قدری کم است که عملاً مقدار انرژی ثابت است، شکل (۴).

به همین دلیل است که نتایج حاصل از آنزامل کانونیک و آنزامل میکرو کانونیک در حد ترمودینامیک (یعنی حد $N \rightarrow \infty$) یکسان هستند. با وجود اینکه می دانیم احتمال اشغال یک حالت با انرژی E با افزایش انرژی به صورت نمایی افت می کند ممکن است نتیجه بالا که



شکل ۴: افت و خیز انرژی در مقایسه با مقدار انرژی آن قدر کوچک است که عملاً می توان انرژی را ثابت گرفت. .

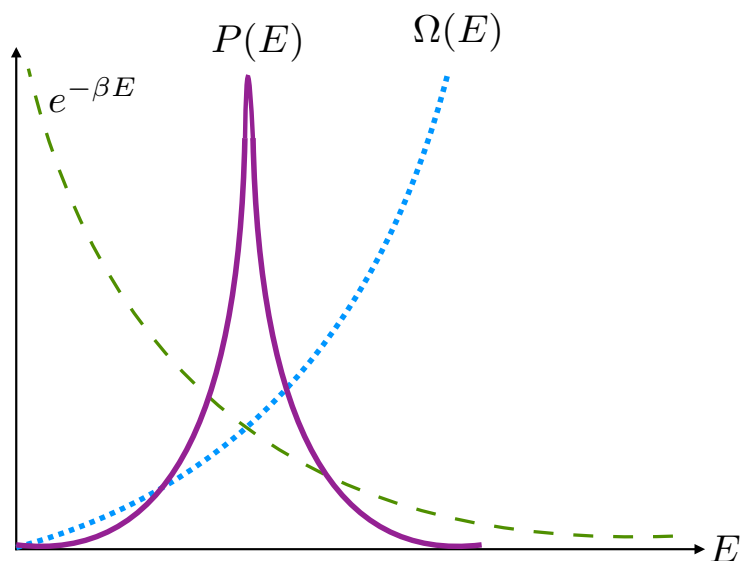
نشان دهنده بسیار ناچیز بودن واریانس انرژی است عجیب جلوه کند. پاسخ این است که درست است که احتمال اشغال یک حالت با انرژی E به صورت نمایی افت کند ولی تعداد حالت های با انرژی E به صورت توانی آن هم با یک توان بسیار زیاد رشد می کند. در واقع داریم:

$$P(E) = \Omega(E) \frac{e^{-\beta E}}{Z}$$

که در آن $\Omega(E)$ تعداد حالت هایی است که انرژی E دارند. از درس قبل می دانیم که $\Omega(E)$ معمولاً رفتاری مثل $\Omega(E) \sim cE^{\alpha N}$ دارد که در آن α یک عدد ثابت از مرتبه یک است. ترکیب این دو نوع بستگی باعث ایجاد یک تابع خیلی خیلی تیز برای $P(E)$ می شود که واریانس آن حول مقدار متوسط بسیار کم است، شکل (۵). این استدلال را به صورت کمی تر نیز می توان بیان کرد:

$$P(E) = ce^{\alpha N \ln E - \beta E}$$

مقدار ماکزیمم این تابع در نقطه E_m اتفاق می افتد که از مشتق گیری $\alpha N \ln E - \beta E$ بدست می آید که به دلیل تیز بودن تابع با مقدار متوسط آن یکی است.



شکل ۵: با افزایش انرژی احتمال حضور در یک میکروحالت ها به شدت کاهش پیدا می کند ولی تعداد این میکروحالت ها نیز به شدت افزایش پیدا می کند. نتیجه این است که با احتمال بسیار بسیار بزرگ انرژی سیستم در یک بازه خیلی خیلی کوچک محتمل است.

تا کنون نماد i را برای نشان دادن یک میکروحالت بکار بردیم. باید دقت کنیم که i یک شاخص و نماد کلی است و هر چیزی است که میکروحالت ها را از یکدیگر مشخص می کند. میکروحالت ها می توانند شمارا یا ناشمارا باشند. ممکن است که میکروحالت ها را بتوان با یک اندیس و یا چندین اندیس مشخص کرد. هم چنین باید توجه کنیم که اصل موضوع مکانیک آماری یعنی مساوی بودن احتمالات در آنزامل میکروکانونیک و یا این اصل که $P(i) = \frac{e^{-\beta E_i}}{Z}$ در آنزامل کانونیک برای همه سیستم چه کلاسیک و چه کوانتومی صادق است.

■ هرگاه دو حالت ۱ و ۲ با انرژی های E_1 و E_2 داشته باشیم. رابطه بالا بیان می کند که

$$\frac{P(2)}{P(1)} = e^{-\frac{\Delta E}{kT}}$$

که در آن $\Delta E = E_2 - E_1$. بنابراین نسبت احتمال اشغال این دو لایه به $\frac{\Delta E}{kT}$ بستگی دارد و این بستگی نیز به صورت نمایی است. در دمای صفر تنها حالت پایه اشغال می شود زیرا $\frac{P_2}{P_1} \rightarrow 0$ و در دمای $T \rightarrow \infty$ همه لایه ها با احتمال یکسان (ولی اندک) اشغال می شوند. بنابراین kT نشان دهنده میزان افت و خیز گرمایی است.

۳ محاسبه تابع پارش در مثال های مختلف

دیدیم که تابع پارش مهمترین کمیتی است که می بایست محاسبه کنیم چرا که همه خواص ترمودینامیکی از این تابع بدست می آیند. حال سعی می کنیم نحوه محاسبه این تابع را در مثال های مختلف شرح دهیم. در این فصل بازهم با سیستم های بدون برهم کنش سروکار خواهیم داشت.

■ سیستم های کلاسیک: سیستمی را در نظر می گیریم متشکل از N ذره که با هامیلتونی

$$H = H(r_1, r_2, \dots, r_N, p_1, p_2, \dots, p_N)$$

با یکدیگر برهم کنش می کنند. دقت کنید که نوع هامیلتونی را مشخص نکرده ایم. با همان استدلال هایی که در درس گذشته در مورد آنزامل میکروکانونیک دیدیم، در این مورد نیز می توانیم رابطه انتگرال روی فضای فاز و میکروحوالت ها را مشخص کنیم، شکل (۶). یک المان حجم در فضای فاز N ذره با اندازه $d^N r d^N p$ در نظر می گیریم. حجم یک سلول در این فضا برابر است با h^{3N} . تعداد سلول های درون این المان حجم برابر است با $\frac{d^N r d^N p}{h^{3N}}$. اما از آنجا که نمی بایست میکروحوالت هایی که در آن تنها جای ذرات عوض شده است با هم متفاوت گرفت، تعداد میکروحوالت ها برابر است با $\frac{1}{N!} \frac{d^N r d^N p}{h^{3N}}$. بنابراین اگر چگالی احتمال این را که سیستم در المان حجم $d^N r d^N p$ باشد با

$$P(r, p) := P(r_1, r_2, \dots, r_N; p_1, p_2, \dots, p_N)$$

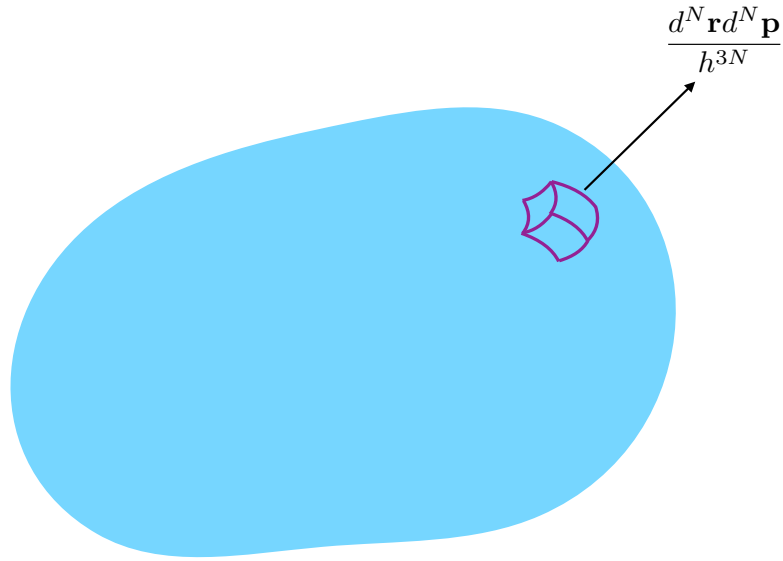
نشان دهیم خواهیم داشت:

$$P(r, p) d^N r d^N p = \frac{1}{N! h^{3N}} d^N r d^N p \times P_{cell}$$

که در آن P_{cell} احتمال این است که سیستم در میکروحوالت مربوط به یک سلول باشد. با توجه به این که همه سلول ها نزدیک به هم هستند

احتمال همه آنها با هم برابر است و مساوی است با: $\frac{1}{Z} e^{-\beta H}$ بنابراین

$$P(r, p) d^N r d^N p = \frac{1}{Z} \frac{d^N r d^N p}{N! h^{3N}} e^{-\beta H(r, p)}$$



شکل ۶: با تقسیم حجم المان فضای باز بر \hbar^{3N} حجم یک قسمت از فضای فاز تبدیل به تعداد میکرواحالت ها در آن ناحیه می شود.

و در نتیجه

$$Z = \frac{1}{N!} \int \frac{d^N r d^N p}{h^{3N}} e^{-\beta H(r,p)}$$

■ یک نکته در باره نمادگذاری: منظور از $d^N r d^N p$ المان حجم در فضای فاز N ذره است. گاهی اوقات این المان حجم را با $d^{3N} r d^{3N} p$ نشان می دهیم. در صورتی که با یک گاز در دو بعد سروکار داشته باشیم، بجای المان فوق $d^{2N} r d^{2N} p$ و بجای h^{3N} خواهیم داشت.

■ سیستم های کوانتومی: هامیلتونی یک سیستم کوانتومی با یک عملگر هرمیتی در یک فضای هیلبرت V مشخص می شود. بعد فضای هیلبرت را D می گیریم. فضای هیلبرت V با در نظر گرفتن نوع درجات آزادی سیستم مشخص می شود. هامیلتونی را با \hat{H} نشان می دهیم و ویژه بردارهای آن را با $|E_n\rangle$ که در آن n نشان دهنده تمام اعداد کوانتومی ای است که برای مشخص کردن ویژه حالت های انرژی لازم است.

$$\hat{H}|n\rangle = E_n|n\rangle.$$

از آنجا که این ویژه بردارها یک پایه کامل تشکیل می دهند روابط زیر برقرار هستند:

$$\langle n|n'\rangle = \delta_{n,n'}, \quad \sum_n |n\rangle\langle n| = I_V.$$

در یک سیستم کوانتومی هر ویژه حالت $|n\rangle$ یک میکروحالت است و احتمال بودن در این میکروحالت برابر است با:

$$P_n = \frac{1}{Z} e^{-\beta E_n} \quad (14)$$

بنابراین تابع پارش برابر است با:

$$Z = \sum_n e^{-\beta E_n} = \text{tr}(e^{-\beta H}) \quad (15)$$

■ نکته ۱: می دانیم که در آزمایش کانونیک یک سیستم با یک منبع گرمایی در تماس است و همین تماس دمای آن را ثابت نگاه می دارد. این تماس باعث می شود که برهم کنش های جزئی و بسیار کوچکی دائما بین محیط و سیستم بوجود بیاید. هم چنین برهم کنش های کوچکی بین اجزای یک سیستم ماکروسکوپی (مثل برخورد های فراوان مولکول های یک گاز) وجود خواهد داشت که در هامیلتونی ایده آلی که برای سیستم می نویسیم در نظر گرفته نمی شوند. اگر \hat{H} هامیلتونی کامل سیستم باشد، وقتی که سیستم در یک میکروحالت یعنی یک ویژه بردار انرژی مثل $|n\rangle$ قرار بگیرد، بنابر مکانیک کوانتومی همواره در آن ویژه حالت باقی خواهد ماند. این برهم کنش های جزئی باقیمانده^۳ هستند که باعث می شوند سیستم دائما از یک ویژه حالت \hat{H} به یک ویریه حالت دیگر \hat{H} منتقل شود، شکل (۰). شکل الف: ویژه حالت های $\{|n'\rangle\}$ ویژه حالت های هامیلتونی کامل $H + H_{res}$ هستند که در آن H_{res} نشان دهنده ی برهم کنش های جزئی باقیمانده است. ما هرگز نمی توانیم این ویژه حالت ها را به درستی بشناسیم. اگر سیستم در یکی از این ویژه حالت ها قرار بگیرد همواره در آن باقی می ماند. این اتفاق البته هرگز نمی افتد زیرا محیط سیستم همواره تغییر می کند و $H + H_{res}$ یک هامیلتونی ثابت با زمان نیست.

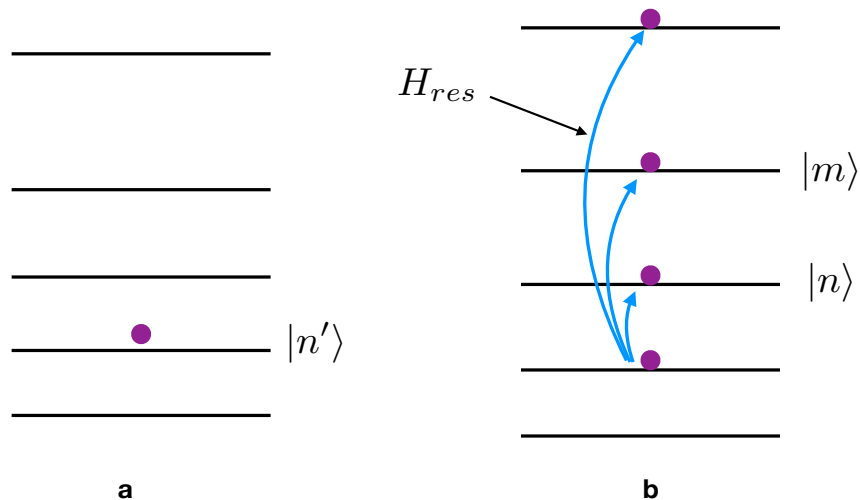
شکل ب: از ویژه حالت های هامیلتونی تقریبی H که آنها را به خوبی می شناسیم برای توصیف میکروحالت ها استفاده می کنیم. هامیلتونی H_{res} کارش این است که سیستم را دائما از یک میکروحالت به یک میکروحالت دیگر ببرد، شکل (۷).

■ نکته ۲: با توجه به آنچه که گفتیم، حالت کوانتومی سیستم، یک حالت خالص^۴ نیست، بلکه یک حالت آمیخته^۵ است که در در

^۳Residual Interactions

^۴Pure State

^۵Mixed State



شکل ۷: هامیلتونی باقیمانده کارش این است که سیستم را بین ترازهای مختلف انرژی از هامیلتونی ایده آل جابجا می کند.

مکانیک کوانتومی آن را با یک ماتریس چگالی نمایش می دهیم:

$$\rho = \sum_n P_n |n\rangle \langle n| = \frac{1}{Z} \sum_n e^{-\beta E_n} |n\rangle \langle n|$$

و یا به طور فشرده تر

$$\rho = \frac{1}{Z} e^{-\beta H}. \quad (16)$$

بعد از این مقدمات کلی می توانیم به مطالعه مثال های گوناگون بپردازیم.

■ سیستم های بدون برهم کنش کلاسیک:

هرگاه یک سیستم از ذرات بدون برهم کنش تشکیل شده باشد، هامیلتونی آن به شکل زیر خواهد بود:

$$H(r, p) = \sum_{i=1}^N h(r_i, p_i) \quad (17)$$

که در آن h هامیلتونی یک ذره است. (برای سادگی، نمادگذاری از r و p بجای \vec{r} و \vec{p} استفاده می کنیم.) در این صورت خواهیم داشت:

$$Z_N = \frac{1}{N!h^{3N}} \int e^{-\beta \sum_{i=1}^N h(r_i, p_i)} d^N r d^N p \quad (18)$$

و پس از جدا کردن انتگرال ها از یکدیگر

$$Z_N = \frac{1}{N!h^{3N}} \prod_{i=1}^N \left(\int e^{-\beta h(r_i, p_i)} dr_i dp_i \right) \quad (19)$$

و یا

$$Z_N = \frac{1}{N!} Z_1^N, \quad (20)$$

که در آن Z_1 تابع پارش یک ذره است:

$$Z_1 = \frac{1}{h^3} \int e^{-\beta h(r, p)} dr dp \quad (21)$$

برای چنین سیستمی انرژی متوسط برابر است با:

$$U_N = -\frac{\partial}{\partial \beta} \ln Z_N = -\frac{\partial}{\partial \beta} \ln \frac{Z_1^N}{N!} \quad (22)$$

و در نتیجه

$$U_N = -\frac{\partial}{\partial \beta} [N \ln Z_1 - \ln N!] = NU_1, \quad (23)$$

که در آن U_1 انرژی متوسط یک ذره است که از تابع پارش Z_1 بدست می آید:

$$U_1 = -\frac{\partial}{\partial \beta} \ln Z_1.$$

این که تساوی $U_N = NU_1$ برقرار است، نشان دهنده بدون برهم کنش بودن ذرات است.

■ سیستم های بدون برهم کنش کوانتومی:

برای چنین سیستم هامیلتونی به صورت زیر نوشته می شود:

$$\hat{H} = \hat{h}_1 + \hat{h}_2 + \dots + \hat{h}_N. \quad (24)$$

که در آن \hat{h}_i هامیلتونی مربوط به ذره ی i ام است. چنانچه این ذرات جایگزیده باشند یا این که تمیز پذیر باشند، فضای هیلبرت کل ضرب تانسوری فضای هیلبرت تک تک ذرات خواهد بود یعنی

$$V_N = V_1 \otimes V_1 \otimes \dots \otimes V_1 \quad (25)$$

و ویژه حالت انرژی کل ضرب تانسوری ویژه حالت های انرژی تک تک ذرات خواهد بود یعنی

$$|E_{\mathbf{n}}\rangle \equiv |E_{n_1, n_2, \dots, n_N}\rangle = |\epsilon_{n_1}\rangle |\epsilon_{n_2}\rangle \dots |\epsilon_{n_N}\rangle. \quad (26)$$

که در آن n_i اعداد کوانتومی مربوط به ترازهای انرژی یک ذره است. انرژی چنین حالتی برابر است با:

$$E_{\mathbf{n}} = \epsilon_{n_1} + \epsilon_{n_2} + \dots + \epsilon_{n_N} \quad (27)$$

و در نتیجه تابع پارش برابر خواهد بود با:

$$Z_N = \sum_{\mathbf{n}} e^{-\beta E_{\mathbf{n}}} = \sum_{n_1, n_2, \dots, n_N} e^{-\beta(\epsilon_{n_1} + \epsilon_{n_2} + \dots + \epsilon_{n_N})} \quad (28)$$

و در نتیجه

$$Z_N = \left(\sum_n e^{-\beta \epsilon_{n_i}} \right) = \sum_{n_1, n_2, \dots, n_N} e^{-\beta(\epsilon_{n_1} + \epsilon_{n_2} + \dots + \epsilon_{n_N})}. \quad (29)$$

بنابراین

$$Z_N = \left(\sum_{n_i} e^{-\beta \epsilon_{n_i}} \right)^N = Z_1^N, \quad (30)$$

که در آن Z_1 تابع پارش یک ذره است.

اگر ذرات جایگزیده نباشند و امکان عوض شدن آنها با هم وجود داشته باشد، مثل وقتی که با ذرات یک گاز سرو کار داریم، دیگر فضای هیلبرت دارای ساختمان ضرب تانسوری نخواهد بود یعنی $V_N \neq V_1 \otimes V_1 \otimes \dots \otimes V_1$. در چنین شرایطی روابط این قسمت می بایست به طور اساسی تغییر یابند. (این کاری است که در درس نهم انجام خواهیم داد). ولی اگر فشار کم و دما زیاد باشد، به قسمی که طول موج دوپروی اتم ها از فاصله بین اتم ها کمتر باشد، که در این صورت می توان ذرات را تمیز پذیر در نظر گرفت، آنگاه می توان تنها با قرار دادن ضریب $\frac{1}{N!}$ و نوشتن تابع پارش به شکل $Z_N = \frac{1}{N!} Z_1^N$ نتیجه معتبر بدست آمده است.

■ گاز ایده آل:

نخست محاسبه را به صورت کلاسیک انجام می دهیم. هامیلتونی عبارت است از:

$$H = \sum_{i=1}^N \frac{P_i^2}{2m} \quad (۳۱)$$

از آنجا که بین ذرات برهم کنش وجود ندارد، تنها می بایست Z_1 را حساب کنیم:

$$Z_1 = \frac{1}{h^3} \int e^{-\beta \frac{p^2}{2m}} d^3p d^3r = \frac{1}{h^3} V \left(\frac{2\pi m}{\beta} \right)^{\frac{3}{2}} \quad (۳۲)$$

و در نتیجه

$$Z_N = \frac{1}{N!} \left[V \left(\frac{2\pi m}{\beta} \right)^{\frac{3}{2}} \frac{1}{h^3} \right]^N \quad (۳۳)$$

انرژی متوسط یک ذره برابر می شود با:

$$U_1 = -\frac{\partial}{\partial \beta} \ln Z_1 = -\frac{\partial}{\partial \beta} \left[-\frac{3}{2} \ln \beta + \dots \right] = 3kT \quad (۳۴)$$

و انرژی کل برابر است با :

$$U_N = 3NkT. \quad (۳۵)$$

بنابراین ظرفیت گرمایی ویژه برای این گاز (که آن را تک اتمی در نظر گرفته ایم) برابر است با :

$$C_N = 3Nk = 3nR. \quad (۳۶)$$

برای بدست آوردن معادله حالت از انرژی آزاد هلمهولتز استفاده کنیم. کافی است که بستگی F_N را به حجم یعنی V برجسته کنیم:

$$F_N = -kT \ln Z_N = -kT [N \ln V + \dots] \quad (۳۷)$$

و از آنجا

$$PV = NkT, \quad (۳۸)$$

که همان معادله حالت گاز ایده آل است.

برای محاسبه آنتروپی از رابطه $F = U - TS$ یا $S = \frac{1}{T}(U - F)$ استفاده می کنیم و بدست می آوریم:

$$S_N = \frac{1}{T} \left(\frac{3}{2} NkT - N \ln \left(V \left(\frac{2\pi m}{h^2 \beta} \right)^{\frac{3}{2}} \right) + N \ln N \right) \quad (39)$$

که در آن از تقریب استرلینگ

$$\ln N! \approx N \ln N - N \approx N \ln N \quad (40)$$

استفاده کرده ایم. پس از خلاصه کردن خواهیم داشت:

$$S_N = \frac{3}{2} Nk - \frac{N}{T} \ln \left(V \left(\frac{2\pi m}{h^2 \beta} \right)^{\frac{3}{2}} \right) \quad (41)$$

در مورد این عبارت برای آنتروپی چند نکته جالب است. نخست اینکه همانطور که انتظار داریم کمیتی فزونور است. خواننده دقیق می تواند دنبال کند و بفهمد که فاکتور $\frac{1}{N!}$ باعث فزونور شدن آنتروپی و حل پارادکس گیبس شده است. دوم آنکه فاکتور h که برخاسته از مکانیک کوانتومی و گسسته شدن تعداد میکرواحالت ها شده است در آن وارد شده است. در آزمایش کانونیک می توانیم به سوالات خیلی جزئی تری در باره احتمالات پاسخ دهیم. مثلا از خود می پرسیم که احتمال این که یک ذره دارای مکان r_1 و تکانه p_1 باشد، چقدر است. این احتمال را با $P(r_1, p_1)$ نشان می دهیم.

$$P(r_1, p_1; r_2, p_2; \dots r_N, p_N) = \frac{1}{Z} \frac{1}{N! h^{3N}} e^{-\beta \sum_{i=1}^N \frac{p_i^2}{2m}} \quad (42)$$

احتمال $P(r_1, p_1)$ با انتگرال گیری روی بقیه مختصات و تکانه ها بدست می آید:

$$P(r_1, p_1) = \int dr_2 dp_2 \dots dr_N dp_N P(r_1, p_1, \dots r_N, p_N). \quad (43)$$

واضح است که حاصل این محاسبه برابر است با:

$$P(r_1, p_1) = C e^{-\beta \frac{p_1^2}{2m}} \quad (44)$$

که در آن C یک ثابت است. این رابطه می گوید که احتمال وجود ذره در نقاط مختلف فضا یکسان است، زیرا طرف راست به r بستگی ندارد. احتمال آنکه این ذره تکانه p داشته باشد برابر می شود با:

$$P(p) = C' e^{-\beta \frac{p^2}{2m}} \quad (45)$$

و ثابت C' از شرط بهنجارش احتمالات بدست می آید:

$$P(\vec{p}) = \left(\frac{\beta}{2\pi m}\right)^{\frac{3}{2}} e^{-\beta \frac{p^2}{2m}}. \quad (46)$$

برای آنکه تابع توزیع سرعت را بدست آوریم از رابطه زیر استفاده می کنیم:

$$P(\vec{v})d\vec{v} = P(\vec{p})d\vec{p} \quad (47)$$

و با توجه به این که $\vec{p} = m\vec{v}$ بدست می آوریم:

$$P(\vec{v}) = m^3 P(\vec{p}), \quad (48)$$

و یا

$$P(\vec{v}) = \left(\frac{\beta m}{2\pi}\right)^{\frac{3}{2}} e^{-\beta \frac{1}{2}mv^2}. \quad (49)$$

این تابع توزیع می گوید که احتمال این که یک ذره سرعت \vec{v} داشته باشد تنها به اندازه سرعت بستگی دارد و نه به جهت آن و این همان چیزی است که انتظار داریم (البته در غیاب نیروهای خارجی). برای آنکه تابع توزیع اندازه سرعت ها را بدست آوریم می بایست روی زوایای مختلف انتگرال بگیریم. با توجه به همسانگرد بودن تابع توزیع $P(\vec{v})$ را بدست می آوریم:

$$P(v)dv = 4\pi v^2 dv P(\vec{v}) \quad (50)$$

و یا

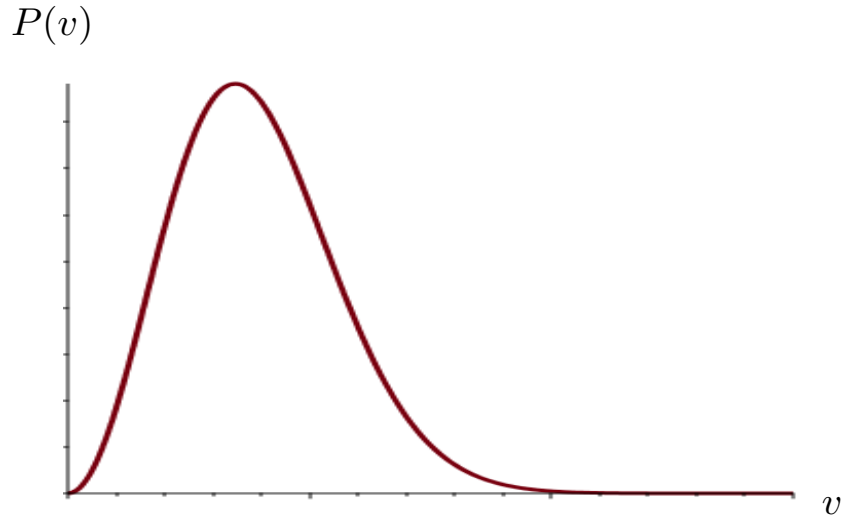
$$P(v) = 4\pi v^2 \left(\frac{\beta m}{2\pi}\right)^{\frac{3}{2}} e^{-\beta \frac{1}{2}mv^2}. \quad (51)$$

شکل (۸) تابع توزیع اندازه سرعت را نشان می دهد. محتمل ترین اندازه سرعت یا v_m جایی است که تابع توزیع بالا ماکزیمم شود. یک محاسبه ساده نشان می دهد که:

$$v_m = \sqrt{\frac{2kT}{m}} \quad (52)$$

مقدار احتمال در این نقطه برابر است با: $P_m = P(v_m) = e^{-1} \sqrt{\frac{8\pi m}{kT}}$.

■ تمرین: مقدار متوسط سرعت یعنی \bar{v} و واریانس آن را بدست آورید.



شکل ۸: تابع توزیع سرعت ذرات در یک گاز ایده آل.

حال همین محاسبه را به صورت کوانتومی انجام می دهیم. منظورمان این است که هم چنان ذرات را از یکدیگر تمیز پذیر می گیریم (یعنی طول موج دوبروی از فاصله بین ذرات بسیار کمتر است) ولی تابع پارش Z_1 را با جمع کردن روی ترازهای انرژی محاسبه می کنیم. نتیجه ای که بدست می آوریم می بایست با نتیجه کلاسیک یکی باشد، زیرا آثار کوانتومی را که ناشی از تداخل بسته های موج ذرات و تمیزناپذیری ذرات است هنوز در نظر نگرفته ایم. با توج به بحث مقدماتی ای که کردیم کافی است تابع پارش یک ذره را حساب کنیم. برای ذره ای که در یک چاه پتانسیل به ابعاد L محدود شده است و درون چاه کاملاً آزاد است، هر تراز انرژی با سه عدد کوانتومی n_x ، n_y و n_z مشخص می شود:

$$\epsilon_{\mathbf{n}} = \epsilon_{n_x, n_y, n_z} = \frac{\hbar^2 \pi^2}{2m L^2} (n_x^2 + n_y^2 + n_z^2). \quad (53)$$

تابع پارش یک ذره برابر می شود با:

$$Z_1 = \sum_{n_x, n_y, n_z=0}^{\infty} e^{-\beta \frac{\hbar^2 \pi^2}{2m L^2} (n_x^2 + n_y^2 + n_z^2)} =: I^3 \quad (54)$$

که در آن

$$I := \sum_{n=0}^{\infty} e^{-\beta \frac{\hbar^2 \pi^2}{2mL^2} n^2} \quad (55)$$

این جمع را می توان به صورت زیر تبدیل به یک انتگرال کرد: قرار می دهیم:

$$q = \frac{\hbar \pi}{L} n. \quad (56)$$

در روی محور q فاصله Δq شامل Δn نقطه است. داریم:

$$\Delta q = \frac{\hbar \pi}{L} \Delta n. \quad (57)$$

بنابراین جمع را نخست روی بازه های Δq و سپس روی تعداد نقاط درون هر بازه انجام می دهیم، در نتیجه:

$$I = \sum_{q_i} (\Delta n_i) e^{-\beta \frac{1}{2m} q_i^2} = \int_0^{\infty} \frac{L}{\hbar \pi} dq e^{-\beta \frac{1}{2m} q^2}. \quad (58)$$

طرف راست یک انتگرال گاوسی ساده است. با توجه به این که $L^3 = V$ نتیجه نهایی تابع پارش عبارت خواهد بود از:

$$I = \frac{L}{h} \left(\frac{2\pi m}{\beta} \right)^{\frac{1}{2}} \quad (59)$$

و در نتیجه

$$Z_1 = \frac{V}{h^3} \left(\frac{2\pi m}{\beta} \right)^{\frac{3}{2}} \quad (60)$$

که با نتیجه ای که قبلا بدست آوردیم یکسان است.

■ قضیه همپاری انرژی: ^۶

این قضیه بیان می کند که به ازای هر جمله مربعی موجود در عبارت هامیلتونی برای یک سیستم کلاسیک، سهمی برابر با $\frac{1}{2}kT$ در انرژی متوسط سیستم وجود خواهد داشت. اثبات این قضیه بسیار ساده است.

یک متغیر مثل q_1 را در نظر بگیرید که در هامیلتونی به صورت مربعی وارد شده است:

$$H(q_1, q_2, \dots, q_N) = \alpha q_1^2 + H'(q_2, q_3, \dots, q_N) \quad (61)$$

Equipartition of Energy^۶

در این صورت تابع پارش برابر می شود با:

$$Z = c \int dq_1 dq_2 \dots dq_N e^{-\beta H(q_1, q_2, \dots, q_N)} = \int dq_1 e^{-\beta \alpha q_1^2} Z' \quad (62)$$

که در آن C یک ثابت شامل h ، $N!$ و این جور چیزها و Z' حاصل انتگرال گیری روی بقیه متغیرهاست. بنابراین با محاسبه انتگرال روی q_1 خواهیم داشت:

$$Z(\beta) = \left(\frac{\pi}{\beta\alpha}\right)^{\frac{1}{2}} Z'(\beta) \quad (63)$$

و از آنجا انرژی متوسط کل سیستم برابر می شود با:

$$U = \frac{1}{2\beta} - \frac{\partial}{\partial \beta} \ln Z'(\beta) = \frac{1}{2} kT + U'. \quad (64)$$

بنابر این به ازای درجه آزادی q_1 سهمی از انرژی به اندازه $\frac{1}{2} kT$ ایجاد شده است. این قضیه، قضیه هم پاری انرژی نام دارد. اگر H دارای N متغیر درجه ۲ باشد، سهم آنها در انرژی متوسط برابر با $\frac{1}{2} NkT$ خواهد بود.

■ نوسانگرهای هارمونیک کلاسیک

فرض کنید که هامیلتونی یک سیستم به شکل زیر است:

$$H = \sum_{i=1}^N \frac{p_i^2}{2m} + \frac{1}{2} m\omega_i^2 q_i^2. \quad (65)$$

این سیستم نشان دهنده N نوسانگر یک بعدی است که هرکدام فرکانس مخصوص به خود دارند. بسیاری از سیستم ها را با تغییر متغیر مناسب می توان به شکل فوق درآورد. در دمای T چنین سیستمی به حال تعادل گرمایی می رسد. تابع پارش آن برابر خواهد بود با:

$$Z = \int \prod_{i=1}^N \left(\frac{dq_i dp_i}{h}\right) e^{-\beta H} = \prod_{i=1}^N \int \frac{dq_i dp_i}{h} e^{-\beta \left(\frac{p_i^2}{2m} + \frac{1}{2} m\omega_i^2 q_i^2\right)} \quad (66)$$

و پس از محاسبه انتگرال ها

$$Z = \prod_{i=1}^N \frac{1}{h} \sqrt{\frac{2\pi m}{\beta}} \sqrt{\frac{2\pi}{\beta m\omega_i^2}} = \prod_{i=1}^N \left(\frac{kT}{\hbar\omega_i}\right). \quad (67)$$

در نتیجه

$$F = -kT \sum_{i=1}^N \ln\left(\frac{kT}{\hbar\omega_i}\right). \quad (68)$$

بنابر انرژی متوسط برابر خواهد بود با:

$$U = -\frac{\partial}{\partial \beta} \ln Z = NkT \quad (۶۹)$$

و انتروپی برابر خواهد بود با:

$$S = \frac{U - F}{T} = Nk + k \sum_{i=1}^N \ln\left(\frac{kT}{\hbar\omega_i}\right). \quad (۷۰)$$

■ نوسانگر هارمونیک کوانتومی:

حال همان مجموعه از نوسانگرها را به صورت کوانتومی در نظر می گیریم. در این صورت هامیلتونی به صورت یک عملگر نوشته می شود:

$$H = \sum_{i=1}^N \frac{\hat{p}_i^2}{2m} + \frac{1}{2}\omega_i \hat{q}_i^2 \quad (۷۱)$$

از مکانیک کوانتومی می دانیم که این هامیلتونی را می توان به صورت زیر نوشت:

$$H = \sum_{i=1}^N \hbar\omega_i \left(a_i^\dagger a_i + \frac{1}{2}\right) \quad (۷۲)$$

که در آن a_i و a_i^\dagger عملگرهای پایین برنده و بالا برنده در طیف نوسانگر i ام هستند. ویژه حالت های این هامیلتونی با N تا عدد کوانتومی n_1, n_2, \dots, n_N مشخص می شوند:

$$H|n_1, n_2, \dots, n_N\rangle = E_{\mathbf{n}}|n_1, n_2, \dots, n_N\rangle \quad (۷۳)$$

که در آن

$$E_{\mathbf{n}} = \sum_{i=1}^N \hbar\omega_i \left(n_i + \frac{1}{2}\right), \quad n_i = 0, 1, 2, \dots \quad (۷۴)$$

تابع پارش برابر خواهد بود با:

$$Z_N = \sum_{n_1, n_2, \dots, n_N} e^{-\beta \sum_{i=1}^N \hbar\omega_i \left(n_i + \frac{1}{2}\right)}. \quad (۷۵)$$

محاسبه Z_N ساده است:

$$Z_N = \prod_{i=1}^N \left(\sum_{n_i} e^{-\beta \hbar\omega_i \left(n_i + \frac{1}{2}\right)} \right) = \prod_{i=1}^N Z_i, \quad (۷۶)$$

که در آن Z_i تابع پارش مربوط به نوسانگر i ام است. Z_i از یک سری هندسی ساده پیدا می شود:

$$\begin{aligned} Z_i &= e^{-\beta\hbar\frac{\omega_i}{2}} \frac{1}{1 - e^{-\beta\hbar\omega_i}} = \frac{1}{e^{\beta\hbar\omega_i/2} - e^{-\beta\hbar\omega_i/2}} \\ &= \frac{1}{2 \sinh \frac{\beta\hbar\omega_i}{2}}. \end{aligned} \quad (77)$$

بنابراین

$$Z_N = \prod_{i=1}^N \frac{1}{2 \sinh \frac{\beta\hbar\omega_i}{2}}. \quad (78)$$

انرژی U_N برابر خواهد بود با:

$$U_N = -\frac{\partial}{\partial\beta} \ln Z_N = -\frac{\partial}{\partial\beta} \sum_{i=1}^N \ln Z_i = \sum_{i=1}^N U_i, \quad (79)$$

که در آن U_i انرژی متوسط یک نوسانگر است:

$$U_i = -\frac{\partial}{\partial\beta} \ln \frac{1}{2 \sinh \frac{\beta\hbar\omega_i}{2}} = \frac{\hbar\omega_i}{2} \coth \frac{\beta\hbar\omega_i}{2}. \quad (80)$$

بنابر این انرژی متوسط یک نوسانگر کوانتومی با فرکانس ω برابر است با:

$$U = \frac{\hbar\omega}{2} \coth \frac{\hbar\omega}{2kT} \quad (81)$$

و یا

$$U = kT f(x) \quad (82)$$

که در آن $f(x) = x \coth x$ تابعی از پارامتر $x = \frac{\hbar\omega}{2kT}$ است. شکل (۹) تابع $f(x)$ را نشان می دهد. مشاهده می کنیم که

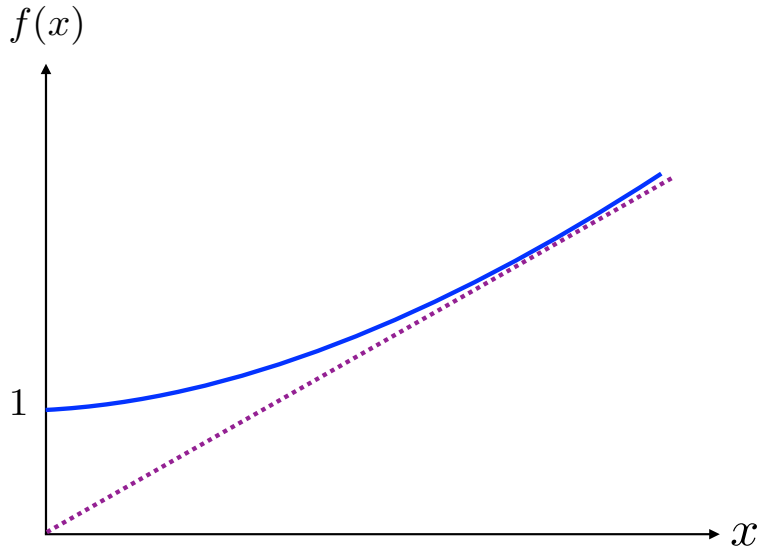
$$f(x) = \begin{cases} kT & \frac{\hbar\omega}{2} \ll kT \quad (x \ll 1) \\ \frac{\hbar\omega}{2} & \frac{\hbar\omega}{2} \gg kT \quad (x \gg 1) \end{cases} \quad (83)$$

انرژی متوسط مجموعه نوسانگرها برابر می شود با:

$$U_N = \sum_{i=1}^N \frac{\hbar\omega_i}{2} \coth \frac{\hbar\omega_i}{2kT} \quad (84)$$

ظرفیت گرمایی ویژه این مجموعه برابر می شود با:

$$C_V = \frac{dU_N}{dT} = k \sum_{i=1}^N \left(\frac{\hbar\omega_i}{2kT} \right)^2 \frac{1}{\sinh^2 \left(\frac{\hbar\omega_i}{2kT} \right)} \quad (85)$$



شکل ۹: تابع $f(x)$.

■ مسئله ظرفیت گرمایی ویژه جامدات:

یک جامد از یک شبکه یونی یا اتمی درست شده است بعلاوه یک گاز الکترونی که توسط یون ها آزاد شده است. در این جا می خواهیم ظرفیت گرمایی ویژه این شبکه را حساب کنیم. در این قسمت از ظرفیت گرمایی ویژه گاز الکترونی صرف نظر می کنیم. نوسانات شبکه یونی با هامیلتونی کلی زیر توصیف می شود:

$$H = \sum_{i=1}^N \frac{p_i^2}{2m} + \frac{1}{2} \sum_{i,j=1}^N k_{ij} \vec{r}_i \cdot \vec{r}_j. \quad (86)$$

در حقیقت k_{ij} عبارت است از $\left. \left(\frac{\partial^2 V}{\partial \vec{r}_i \partial \vec{r}_j} \right) \right|_{\vec{r}_0}$ یعنی مشتقات درجه دوم پتانسیل کلی حول نقطه تعادل و جمله دوم هامیلتونی نشان دهنده نوسانات حول این نقطه تعادل است. هامیلتونی فوق در بردارنده $3N$ نقطه و $3N$ تکانه کانونیک است. با یک تبدیل کانونیک

$$(\vec{r}_i, \vec{p}_i)_{i=1, \dots, N} \longrightarrow (Q_\alpha, P_\alpha)_{\alpha=1 \dots 3N} \quad (87)$$

که لزومی ندارد فرم دقیق آن را پیدا کنیم می توانیم هامیلتونی فوق را به صورت زیر بنویسیم:

$$H = \sum_{\alpha=1}^{3N} \frac{P_{\alpha}^2}{2m} + \frac{1}{2} m \omega_{\alpha}^2 Q_{\alpha}^2 \quad (88)$$

که در آن $m\omega_{\alpha}^2$ ویژه مقدارهای ماتریس $3N$ بعدی K هستند. از آنجا که این ماتریس مثبت معین است (شرط تعادل پایدار برای V) ، این ویژه مقادیر همگی مثبت بوده و بنابراین می توانیم آن ها را مثبت گرفته و به صورت $m\omega_{\alpha}^2$ نشان دهیم.

■ تمرین: ثابت کنید که در یک تبدیل کانونیک اندازه حجم انتگرال در فضای فاز یعنی $d^N \vec{r} d^N \vec{p}$ تغییر نمی کند و بنابراین تابع پارش ثابت باقی می ماند.

حال که شبکه جامد را به یک مجموعه از نوسانگرهای هارمونیک بدون برهم کنش تبدیل کردیم می توانیم ظرفیت گرمایی ویژه جامدات را حساب کنیم. اگر این نوسانگرها را به صورت کلاسیک در نظر بگیریم، از قضیه همپاری انرژی بدست می آوریم که انرژی متوسط این شبکه برابر با $3NkT$ و در نتیجه ظرفیت گرمایی آن برابر با $3nR$ Joule/Kelvin است. بنابراین ظرفیت گرمایی ویژه برابر با $3R$ Joule/Kelvin – Mole خواهد بود. این نتیجه اگر چه در دماهای بالا با نتایج تجربی تطابق دارد، در دماهای پایین کاملاً با تجربه تناقض دارد، زیرا آزمایش های متعدد نشان می دهند که ظرفیت گرمایی ویژه جامدات در دماهای پایین به سمت صفر میل می کند. این تناقض یکی از مسایل مهم و حل نشده فیزیک کلاسیک در پایان قرن نوزدهم بوده است که توجه به آن به ظهور مکانیک کوانتومی انجامیده است. حال فرض کنید که نوسانگرهای مربوطه کوانتومی هستند. در این صورت ظرفیت گرمایی ویژه از رابطه (۸۴) بدست می آید یعنی

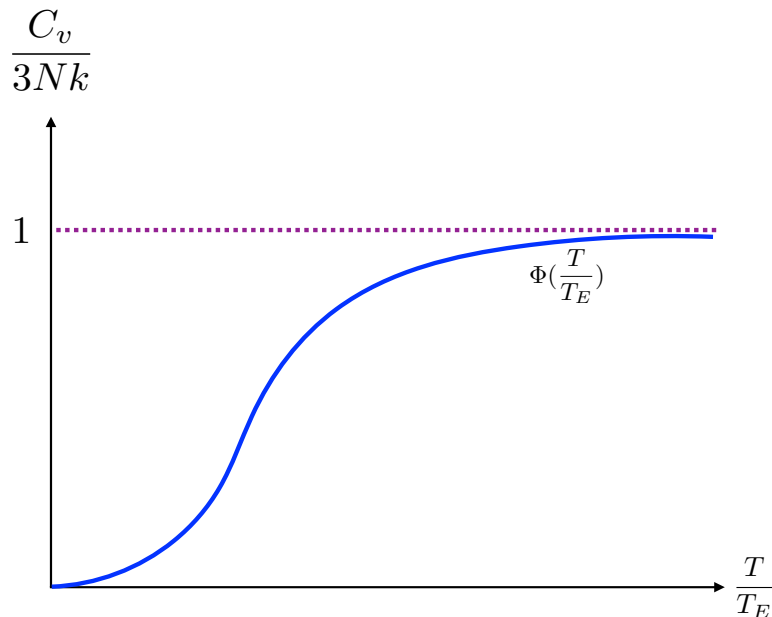
$$C_V = \frac{dU_N}{dT} = k \sum_{i=1}^{3N} \left(\frac{\hbar\omega_i}{2kT} \right)^2 \frac{1}{\sinh^2\left(\frac{\hbar\omega_i}{2kT}\right)}. \quad (89)$$

این راه حل برای مسئله ظرفیت گرمایی جامدات نخستین بار توسط اینشتین بدست آمد. وی برای محاسبه بیشتر فرض کرد که فرکانس همه نوسانگرها باهم مساوی است. در این صورت رابطه بالا تبدیل می شود به :

$$C_V = 3Nk \left(\frac{\hbar\omega}{2kT} \right)^2 \frac{1}{\sinh^2\left(\frac{\hbar\omega}{2kT}\right)} =: 3Nk \phi\left(\frac{T}{T_E}\right) \quad (90)$$

که در آن $T_E := \frac{\hbar\omega}{2k}$ اصطلاحاً دمای اینشتین برای این جامد خوانده می شود و

$$\phi(x) := \frac{1}{x^2 \sinh^2\left(\frac{1}{x}\right)}$$

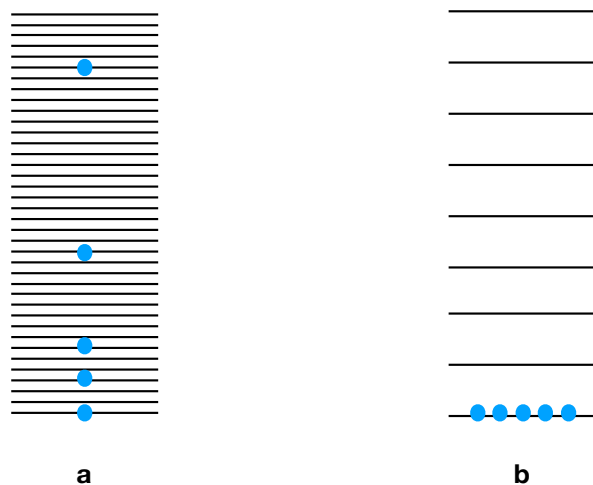


شکل ۱۰: ظرفیت گرمایی ویژه جامدات در مدل آاینشتین.

همانطور که در شکل (۱۰) دیده می شود، راه حل آاینشتین تناقض بین نظریه و تجربه را برطرف می کند. این کار یکی از موفقیت های بزرگ نظریه کوانتومی بوده است.

این که سطوح انرژی نوسانگرها گسسته هستند و نه پیوسته باعث رفع این ناسازگاری شده است. اما از نظر کیفی این امر چگونه حاصل شده است؟ چرا گسسته شدن سطوح انرژی باعث صفر شدن ظرفیت گرمایی ویژه در دمای صفر می شود؟ پاسخ آن بسیار ساده است. بنابر تعریف کلاسیک (با طیف پیوسته) و کوانتومی (با طیف گسسته) را نشان می دهد. در شکل بالایی دما صفر است و همه نوسانگرها در حالت پایه هستند. در شکل پایینی دما کمی بالا رفته است. انرژی نوسانگرهای کلاسیک هر کدام کمی بالا رفته است. بنابراین انرژی کل سیستم کمی بالا رفته ولی نوسانگرهای کوانتومی هنوز هیچ کدام تحریک نشده اند، یا به عبارت دقیق تر احتمال این که انرژی نوسانگر بالا رفته باشد بسیار کم است. این اختلاف ایده اصلی را نشان می دهد، شکل (۱۱).

آیا مدل آاینشتین با تجربه سازگاری کامل دارد؟ پاسخ این سوال منفی است. آزمایش های دقیق نشان می دهند که در دماهای پایین ظرفیت



شکل ۱۱: شکل سمت چپ: وقتی که دما بالاست سطوح انرژی نوسانگر در مقایسه با متوسط انرژی گرمایی یعنی kT پیوسته دیده می شوند. شکل سمت راست: وقتی که دما پایین است گسسته بودن انرژی نوسانگرها مشهود می شود.

گرمایی به صورت T^3 به سمت صفر میل می کند و حال آنکه رابطه ۹۷ نشان می دهد که ظرفیت گرمایی به شکل زیر به سمت صفر میل می کند:

$$\frac{C_V}{3Nk} \rightarrow \frac{4}{x^2} e^{-2x} = \frac{4T_E^2}{T^2} e^{-2\frac{T}{T_E}}. \quad (91)$$

مدل صحیحی که با الهام از مدل اینشتین سعی در توضیح دقیق تر این پدیده دارد مدل دیبای نام دارد که توسط شیمی فیزیکدان پیتر جی . دیبای^۷ ارائه شده است.

■ مدل دیبای:

در مدل اینشتین فرض شده بود که همه نوسانگرها دارای یک فرکانس هستند. ولی در واقع چنین نیست. فرکانس های ω_α یعنی طیف فرکانس های طبیعی نوسانات شبکه جامد از قطری کردن هامیلتونی بدست می آیند. در یک تصویر ساده می توان فرض کرد که فرکانس های طبیعی و در نتیجه طول موج های نوسانات طبیعی یک شبکه جامد که ابعاد بزرگ آن L و فاصله اتم هایش از یکدیگر a است هر مقداری را از a تا L در بر

^۷Peter J. Debye

می‌گیرد. وقتی که این جامد در یک مود یا وجه طبیعی قرار می‌گیرد به این معناست که همه اتم‌ها به طور هماهنگ با یک فرکانس نوسان می‌کنند و یک موج ایستاده بوجود می‌آورند. هرگاه شرایط مرزی پریودیک برای این موج ایستاده قائل شویم معادله نوسانات به شکل زیر خواهد بود:

$$\Psi_{\vec{n}}(\vec{R}, t) = A \sin \frac{2\pi n_1}{L} x \sin \frac{2\pi n_2}{L} y \sin \frac{2\pi n_3}{L} z \sin(\omega t), \quad (92)$$

که در آن n_1, n_2, n_3 اعداد صحیح مثبتی هستند که بردار موج را تعیین می‌کنند. یعنی

$$\vec{k} = (k_x, k_y, k_z) = \frac{2\pi}{L}(n_x, n_y, n_z) \quad (93)$$

و $\vec{R} = (x, y, z)$ بردار مکان اتم‌ها را نشان می‌دهد و ω فرکانس نوسان است. برای این موج داریم:

$$\omega^2 = |\vec{k}|^2 v^2 = \left(\frac{2\pi}{L}\right)^2 c^2 (n_x^2 + n_y^2 + n_z^2) \quad (94)$$

که در آن c سرعت انتشار این امواج در جامد است. به ازای هر سه عدد n_x, n_y, n_z یک فرکانس طبیعی وجود دارد. از معادله بالا تعداد نقاطی

$$\Omega(\omega) = \frac{1}{8} \frac{4}{3} \pi \left(\frac{\omega L}{2\pi c}\right)^3 \text{ یعنی } \frac{\omega L}{2\pi c} \text{ کره ای به شعاع } \frac{1}{8} \text{ هستند برابر است با } \frac{1}{8} \text{ کره ای به شعاع } \frac{\omega L}{2\pi c}.$$

بنابراین تعداد مودهای طبیعی که فرکانس آنها بین ω و $\omega + d\omega$ است برابر است با:

$$g(\omega)d\omega = \Omega'(\omega)d\omega = \frac{\pi}{2}\omega^2 \left(\frac{L}{2\pi c}\right)^3 d\omega. \quad (95)$$

این فرکانس‌ها از یک مقدار می‌نیم تا یک مقدار ماکزیمم را در بر می‌گیرند. برای یافتن این مقادیر توجه می‌کنیم که $\omega = |k|$ و یا $\omega = \frac{2\pi}{\lambda}c$

که در آن λ طول موج است. از آنجا که λ نمی‌تواند از $2a$ کوچکتر باشد و از L نیز نمی‌تواند بزرگتر باشد، خواهیم داشت:

$$\frac{2\pi}{L}c \leq \omega \leq \frac{\pi}{a}c$$

از آنجا که L خیلی نسبت به فاصله بین اتم‌ها بزرگ است می‌توانیم حد طرف چپ را مساوی صفر قرار دهیم. یعنی

$$0 \leq \omega \leq \frac{\pi}{a} = \omega_{max}.$$

با این مقدمات رابطه ۹۳ به شکل زیر در می‌آید:

$$U = \sum_{i=1}^N \frac{\hbar\omega_i}{2} \coth \frac{\hbar\omega_i}{2kT} = \int_0^{\omega_{max}} g(\omega)d\omega \frac{\hbar\omega}{2} \coth \frac{\hbar\omega}{2kT}, \quad (96)$$

و با جایگذاری $g(\omega)$

$$U = \frac{V}{16\pi^2 c^2} \int_0^{\omega_{max}} \omega^2 d\omega kT \frac{\hbar\omega}{2kT} \coth \frac{\hbar\omega}{2kT}, \quad (97)$$

که در آن $V = L^3$ حجم جامد است. برای آنکه رفتار U و در نتیجه C_V را بر حسب T بدست بیاوریم نیازی به محاسبه دقیق انتگرال بالا نیست. کافی است که یک تغییر متغیر انجام دهیم. قرار می دهیم:

$$x := \frac{\hbar\omega}{2kT}, \quad \rightarrow \quad x_{max} = \frac{\hbar\omega_{max}}{2kT} = \frac{T_D}{T}, \quad (98)$$

که در آن $T_D := \frac{\hbar\omega_{max}}{2k}$ دمای دیبای خوانده می شود. بنابراین

$$U = \frac{V}{16\pi^2 c^2} kT \left(\frac{2kT}{\hbar}\right)^3 \int_0^{\frac{T_D}{T}} x^3 \coth x dx. \quad (99)$$

حال می توان دید که در حد $T \rightarrow 0$ انتگرال مستقل از T شده و در نتیجه U متناسب با T^4 می شود. این نتیجه به این معناست که C_V متناسب با T^3 می شود که همان نتیجه ای است که از آزمایش ها حاصل شده است.

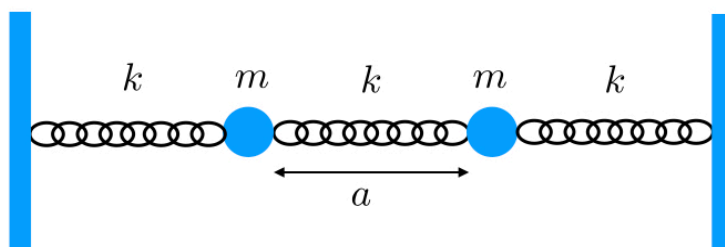
۴ مسئله ها

■ مسئله یک: دو گوی به جرم m در نظر بگیرید که مطابق شکل با سه فنر به ثابت فنر k متصل شده اند. این سیستم در دمای T نگاه داشته شده است و جرم ها نوسان طولی می کنند. با در نظر گرفتن این سیستم به عنوان یک سیستم کلاسیک به سوالات زیر پاسخ دهید.

۱- مودهای نوسان طبیعی این سیستم را پیدا کنید.

۲- متوسط انرژی این سیستم را پیدا کنید.

۳- انرژی متوسط هر مود نوسانی را پیدا کنید.



شکل ۱۲: شکل مربوط به مسئله سوم.

■ مسئله دو: N گوی به جرم m در نظر بگیرید که مطابق شکل با فنر هایی به ثابت فنر k متصل شده اند. این سیستم در دمای T نگاه داشته شده است. نوسانگرها را به صورت کوانتومی در نظر بگیرید. همه نوسانات نیز طولی هستند. طول آزاد فنر ها برابر با صفر و طول آنها در این شکل برابر با a است. دمای دیبای را برای این سیستم حساب کنید.

■ مسئله سه: برای یک جامد سه بعدی یعنی مجموعه ای از نوسانگرهای هارمونیک که در سه بعد قرار دارند می توانیم همان آنالیز دیبای را انجام دهیم و نیازی به دانستن فرکانس های طبیعی چنین سیستمی نداریم. این آنالیز را انجام دهید و نشان دهید که برای دماهای خیلی کوچک تر از دمای دیبای ($T \ll \Theta_D$) داریم:

$$(C_P - C_V) \sim T^3. \quad (100)$$

■ مسئله چهارم: سیستمی بس ذره ای با هامیلتونی

$$H = \sum_{i=1}^N \frac{p_i^2}{2m} + \sum_{i=1}^N a_i q_i^2 \quad (101)$$

در دمای ثابت T به تعادل با محیط اش رسیده است. (یک مثال از این نوع سیستم یک مجموعه از نوسانگرهای هارمونیک بدون برهم کنش است.) در آزمایش کانونیک تابع پارش این سیستم را حساب کنید و نشان دهید که

$$\langle E \rangle = Nk_B T, \quad \langle (E - \langle E \rangle)^2 \rangle = Nk_B^2 T^2. \quad (102)$$

■ مسئله چهارم: یک نوسانگر هارمونیک با هامیلتونی

$$H = \frac{p_i^2}{2m} + aq^2 + bq \quad (103)$$

در دمای ثابت T به تعادل با محیط اش رسیده است. در آزمایش کانونیک تابع پارش این سیستم را حساب کنید. کمیت های زیر را حساب کنید:

$$\langle E \rangle, \quad \langle (E - \langle E \rangle)^2 \rangle. \quad (104)$$

■ مسئله ششم: سیستمی بس ذره ای با مختصات تعمیم یافته ی (q_i, p_i) $i = 1 \dots N$ و با هامیلتونی زیر در نظر بگیرید:

$$H = \sum_{i=1}^N \frac{p_i^2}{2m} + \sum_{i,j} K_{i,j} q_i q_j + \sum_{i=1}^N a_i q_i \quad (105)$$

این سیستم در دمای ثابت T با محیط اش به تعادل رسیده است. نشان دهید که همواره رابطه زیر برای این سیستم برقرار است:

$$\langle E \rangle = NkT. \quad (106)$$

■ مسئله هفتم: سیستمی بس ذره ای با هامیلتونی زیر در نظر بگیرید:

$$H = \sum_{i=1}^N \frac{\mathbf{P}_i^2}{2m} + U(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_N). \quad (107)$$

تابع پتانسیل در این هامیلتونی در رابطه زیر صدق می کند:

$$U(\lambda \mathbf{r}_1, \lambda \mathbf{r}_2, \dots, \lambda \mathbf{r}_N) = \lambda^\gamma U(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_N). \quad (108)$$

نشان دهید که معادله حالت این سیستم به شکل کلی زیر است:

$$PT^{-1+3/\gamma} = f\left(\frac{V}{N}T^{-3/\gamma}\right) \quad (109)$$

■ مسئله هشتم: یک گاز رقیق از مولکولهایی که دارای دو قطبی دائمی الکتریکی μ هستند در نظر بگیرید، شکل (۱۳). انرژی یک مولکول در میدان الکتریکی $\mathbf{E} = E\hat{z}$ برابر است با:

$$H = T_{transl} + T_{rot} - \mu E \cos \theta, \quad (110)$$

که در آن جمله اول و دوم به ترتیب انرژی جنبشی انتقالی و دورانی و جمله سوم انرژی این دو قطبی در میدان الکتریکی است. مولکول را به صورت یک میله با ممان اینرسی I در نظر بگیرید. در این صورت انرژی دورانی آن به صورت زیر خواهد بود:

$$T_{rot} = \frac{1}{2}I(\dot{\theta}^2 + \dot{\phi}^2 \sin^2 \theta) \quad (111)$$

انرژی انتقالی این مولکول نیز به صورت معمول نوشته می شود، یعنی

$$T_{transl} = \frac{1}{2m}\mathbf{P}^2. \quad (112)$$

از آنجا که گاز رقیق است می توانیم از برهم کنش بین مولکول ها صرف نظر کنیم. در این صورت خواهیم داشت:

$$Z = \frac{Z_1^N}{N!} \quad (113)$$

که در آن $Z_1 = Z_{transl}Z_{rot}$.

الف: نشان دهید که

$$Z_{rot} = \frac{2I \sinh \beta E \mu}{\hbar^2 \beta^2 E \mu}. \quad (114)$$

ب: نشان دهید که قطبش الکتریکی متوسط برابر است با:

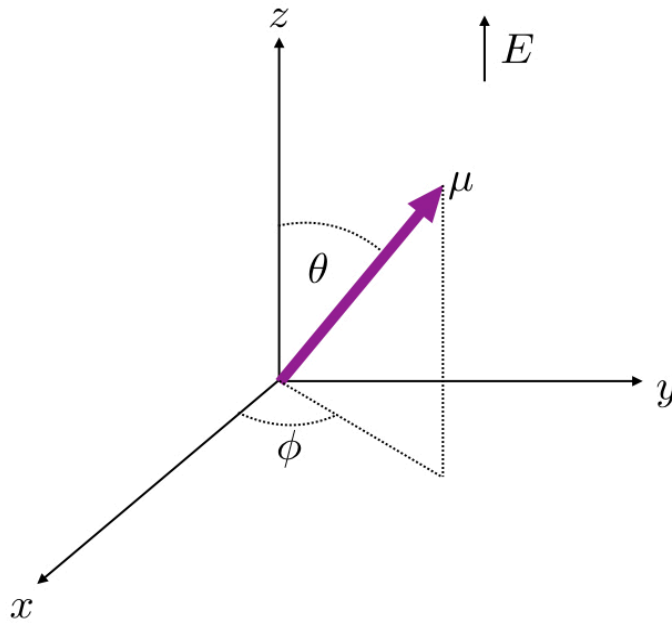
$$P = \frac{N}{V} \langle \mu \cos \theta \rangle = \frac{N}{V} \left(\mu \coth \beta \mu E - \frac{k_B T}{E} \right). \quad (115)$$

پ: نشان دهید که در حد $\mu E \ll kT$ ثابت دی الکتریکی ϵ که توسط رابطه زیر تعریف می شود،

$$\epsilon E = \epsilon_0 E + P \quad (116)$$

برابر است با:

$$\epsilon = \epsilon_0 + \frac{N\beta\mu^2}{3V}. \quad (117)$$



شکل ۱۳: یک سیستم که با محیط به تعادل رسیده است با محیط اش مبادله انرژی دارد.

■ مسئله نهم: هامیلتونی یک مولکول دو اتمی را می توان به صورت زیر نوشت:

$$H = T_{transl} + T_{rot} + T_{vib} = \frac{\mathbf{P}^2}{2m} + \frac{\mathbf{L}^2}{2I} + \frac{p^2}{2}(2\mu) + \frac{1}{2}\mu\omega^2 x^2, \quad (118)$$

که در آن این جملات به ترتیب نشان دهنده انرژی انتقالی، دورانی و نوسانی مولکول هستند. جمله اول انرژی انتقالی مرکز جرم، جمله دوم انرژی دورانی مولکول (که به صورت یک میله مدل شده است) حول یک محور عمود بر میله است و جمله سوم نیز نشان دهنده نوسان مولکول ها در امتداد میله است. I و L به ترتیب تکانه زاویه ای کل مولکول و ممان اینرسی آن هستند. پارامتر μ نیز نشان دهنده جرم کاهش یافته دو اتمی هستند که مولکول را تشکیل می دهند. از آنجا که عملگرهای مربوط به این سه نوع درجه آزادی با هم جابجا می

شوند، می توان ویژه بردارها و ویژه مقادیر این هامیلتونی را به راحتی نوشت که عبارت اند از:

$$H|\mathbf{k}\rangle \otimes |j, m\rangle \otimes |n\rangle = E_{\mathbf{k}, j, n} |\mathbf{k}\rangle \otimes |j, m\rangle \otimes |n\rangle, \quad (119)$$

که در آن

$$E_{\mathbf{k}, j, n} = \frac{\hbar^2 \mathbf{k}^2}{2m} + \frac{\hbar^2 j(j+1)}{2I} + \hbar\omega(n + \frac{1}{2}) \quad (120)$$

و اعداد کوانتومی دارای محدوده های زیر هستند:

$$\begin{aligned} \mathbf{k} &= \frac{\pi}{L}(n_1, n_2, n_3) & 0 < n_1, n_2, n_3 < \infty \\ -j &\leq m \leq j \\ 0 &\leq n < \infty. \end{aligned} \quad (121)$$

چگالی گازی که از این مولکول ها تشکیل یافته نیز به اندازه کافی کم است به طوری که مولکول ها با یکدیگر برهم کنش نمی کنند و می توان گاز را ایده آل در نظر گرفت. ابعاد ظرف محتوی گاز نیز برابر است با L .

الف- تابع پارش این گاز را حساب کنید.

ب- ظرفیت گرمایی ویژه گاز را حساب کنید.

پ- معادله حالت گاز را حساب کنید.

ت- دماهای زیر را تعریف می کنیم:

$$\theta_{rot} = \frac{\hbar^2}{2Ik_B}, \quad \theta_{vib} = \frac{\hbar\omega}{k_B} \quad (122)$$

حال در سه محدوده زیر در باره ظرفیت گرمایی ویژه گاز بحث کنید:

$$\begin{aligned} i) & \quad T \ll \theta_{rot} \ll \theta_{vib} \\ ii) & \quad \theta_{rot} \ll T \ll \theta_{vib} \\ i) & \quad \theta_{rot} \ll \theta_{vib} \ll T. \end{aligned} \quad (123)$$

ممکن است در جایی به رابطه زیر موسوم به رابطه جمع اویلر احتیاج پیدا کنید:

$$\sum_{n=0}^{\infty} = \int_0^{\infty} dx f(x) + \frac{1}{2}f(0) - \frac{1}{12}f'(0) + \frac{1}{720}f''(0) + \dots \quad (۱۲۴)$$