

# بسط خوشه ای در مکانیک آماری

وحیدکریمی پور- دانشکده فیزیک - دانشگاه صنعتی شریف

۱ اردیبهشت ۱۳۹۹

## 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. مطالعه این فرایندها موضوع فصل های دیگری در این درس و درس های دیگر است. 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:

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

این رابطه تفسیر جالبی دارد. تاکید می کنیم که آنچه که در پی می آید یک تفسیر شهودی است و نه یک محاسبه یا اثبات. مثل این است که می خواهیم تعداد کل میکروحالت های یک گاز را بدست آوریم. از آنجا که  $\lambda$  طول موج گرمایی یک اتم است می توان گفت که اگر دو اتم در فاصله ای بزرگتر از این مقدار قرار بگیرند با هم هیچ نوع برهم کنشی حتی برهم کنش ناشی از اصل طرد پائولی نیز ندارند. به این ترتیب اگر کل حجم ظرف یعنی  $V$  را بر  $\lambda^3$  تقسیم کنیم، تعداد خانه هایی به حجم  $\lambda^3$  بدست می آید که در ظرف قرار دارند. این عدد را با  $M$  نشان می دهیم و می دانیم که  $M := \frac{V}{\lambda^3}$ .

---

<sup>۱</sup> Configuration Partition Function

هر گاه هیچ دو اتمی در یک خانه قرار نگیرند یعنی شرط زیر برقرار شود،

$$N \ll M \equiv \frac{V}{\lambda^3} \quad (6)$$

می توان گفت گاز کلاسیک و بدون برهم کنش است. حال سوال می کنیم که تحت این شرایط تعداد کل میکروحالت ها چقدر است؟ این تعداد برابر است با تعداد راه هایی که می توان  $N$  تا اتم را در  $M$  خانه قرار داد به نحوی که هیچ دو اتمی در یک خانه قرار نگیرند. برای قرار دادن اتم اول در این خانه ها  $M$  انتخاب داریم. برای قرار دادن اتم بعدی  $M - 1$  انتخاب، برای بعدی  $M - 2$  انتخاب و الی آخر. تعداد کل میکروحالت ها برابر است با:

$$\Omega = \frac{1}{N!} M(M-1)(M-2) \cdots (M-N+1) \approx \frac{1}{N!} M^N = \frac{1}{N!} \left(\frac{V}{\lambda^3}\right)^N. \quad (7)$$

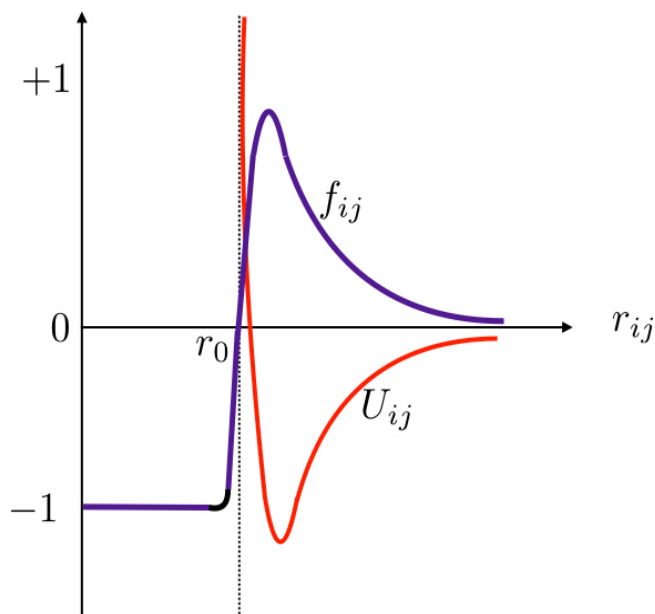
در تساوی دوم از رابطه  $N \gg \gg \gg M$  استفاده کرده ایم. به این ترتیب توانسته ایم یک تفسیر خیلی شهودی از رابطه (5) بدست دهیم.

حال پس از این تفسیر شهودی به محاسبه اولیه باز می گردیم و در رتبه صفرم تابع انرژی آزاد را حساب می کنیم: این تابع برابر است با:

$$F^{(0)} = -kT \ln Z^{(0)} = -kTN \ln \frac{V}{\lambda^3} + kT \ln N!. \quad (8)$$

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 و اندروالسی 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 (1) 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 میل می کند. این ملاحظات به ما یاد می دهد که پارامتر کوچک بسط را چگونه انتخاب کنیم. پارامتر بسط  $f_{ij} := e^{-\beta U_{ij}} - 1$  است که در شکل (1) نشان داده شده است.



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

بنابراین برای محاسبه تابع پارش مختصاتی می نویسیم:

$$e^{-\beta U_{ij}} = 1 + f_{ij} \quad (9)$$

و در نتیجه

$$Q_N(V, T) = \int \prod_{i < j} (1 + f_{ij}) d\mathbf{r}_1 \cdots d\mathbf{r}_N. \quad (10)$$

باید بتوانیم طرف راست را بر حسب حاصل ضرب  $f_{ij}$  ها بسط دهیم و انتگرال ها را یک به یک حساب کنیم. هرچه تعداد بیشتری از  $f_{ij}$  ها را نگاه داریم محاسبه مان دقیق تر خواهد بود.

## 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 کوچک است، محاسبه کنیم. این محاسبه راه را برای یک روش منظم هموار خواهد کرد. اگر فقط توان های با مرتبه یک از تابع  $f$  را نگاه داریم، می توانیم بنویسیم:

$$Q_N^{(1)}(V, T) = \int d\mathbf{r}_1 \cdots d\mathbf{r}_{N-1} + \sum_{i < j} f_{ij} \quad (11)$$

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

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

عبارت  $V^{N-2}$  ناشی از انتگرال های روی  $r_3, r_4 \cdots r_N$  است. برای محاسبه انتگرال آخر از تغییر متغیر

$$\mathbf{r} := \mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2, \quad \mathbf{R} := \frac{\mathbf{r}_1 + \mathbf{r}_2}{2} \quad (13)$$

استفاده می کنیم و می نویسیم:

$$\int d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2 f(|\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2|) = \int d\mathbf{R} d\mathbf{r} f(\mathbf{r}) = V \int d\mathbf{r} f(\mathbf{r}) \quad (14)$$

■ تمرین: نشان دهید که اندازه دترمینان ناشی از تغییر متغیر  $(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) \rightarrow (\mathbf{R}, \mathbf{r})$  برابر با یک است. بنابراین همواره می توانیم بنویسیم:

$$\int d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2 = \int d\mathbf{r} d\mathbf{R}. \quad (15)$$

انتگرال آخر را برای وضوح بازنویسی می نویسیم، با این فرض که  $f(\mathbf{r})$  تنها تابعی از اندازه  $r$  است. این فرض ناشی از تقارن کروی پتانسیل

$U(\mathbf{r})$  است.

$$\int d\mathbf{r} f(r) = 4\pi \int_0^\infty r^2 dr f(r) \quad (16)$$

این عبارت دارای بعد 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 بعد و از نظر فیزیکی با معنا از آن بسازیم کمیت زیر را تعریف می کنیم:

$$b_2 := \frac{1}{2\lambda^3} \int d\mathbf{r} f(\mathbf{r}). \quad (17)$$

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 (۱۷) هیچ معنای مشخصی ندارد و فقط برای راحتی بعدی تعریف شده است. بنابراین خواهیم داشت:

$$Z_N(V, T) = \frac{1}{N! \lambda^{3N}} \left( V^N + \frac{N(N-1)}{2} V^{N-1} 2\lambda^3 b \right) = \frac{1}{N! \lambda^{3N}} V^N \left( 1 + N(N-1) \frac{\lambda^3}{V} b_2 \right) \quad (18)$$

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

$$Z_N(V, T) = \frac{1}{N! \lambda^{3N}} V^N \left( 1 + N \frac{\lambda^3}{v} b_2 \right), \quad (19)$$

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. در این مرحله یک حدس می زنیم و آن اینکه ممکن است عبارت

به نظر می رسد که عبارت  $\left( 1 + N \frac{\lambda^3}{v} b_2 \right)$  دو جمله اول بسط عبارت  $e^{N \frac{\lambda^3}{v} b_2}$  باشند و اگر چنین باشد می توان یک گام نسبتاً بزرگ برداشت و عبارت  $e^{N \frac{\lambda^3}{v} b_2}$  را 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:

$$Z_N^{(1)}(V, T) = \frac{1}{N!} \left( \frac{V}{\lambda^3} \right)^N e^{N \frac{\lambda^3}{v} b_2} \quad (20)$$

در نتیجه در اولین رتبه اختلال خواهیم داشت:

$$F^{(1)} = -kT \ln Z^{(1)} = -kT \ln N! - kTN \ln \frac{V}{\lambda^3} - kTN \left( \frac{\lambda^3}{v} b_2 \right) \quad (21)$$

برای یافتن تصحیح های مرتبه بالاتر توجه می کنیم که خیلی از جملات دیگر در بسط (۱۰) را می توانیم بدون محاسبه جدیدی تعیین کنیم. به عنوان مثال می توانیم بنویسیم:

$$\int d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2 \cdots d\mathbf{r}_N f_{12} f_{34} = V^{N-4} \int d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2 f_{12} \int d\mathbf{r}_3 d\mathbf{r}_4 f_{34} = V^{N-2} (2\lambda^3 b_2)^2 \quad (22)$$

و یا به همین ترتیب می توانیم بنویسیم

$$I_3 := \int d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2 \cdots d\mathbf{r}_N f_{12} f_{34} f_{56} = V^{N-3} (2\lambda^3 b_2)^3 \quad (23)$$

و الی آخر. 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  $\frac{N^2}{2} \sim \frac{N(N-1)}{2}$  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:

$$\frac{1}{2!} \frac{N(N-1)}{2} \frac{(N-2)(N-3)}{2} \sim \frac{1}{2!} \left(\frac{N^2}{2}\right)^2 \quad (24)$$

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

$$\frac{1}{2!} \left(\frac{N^2}{2}\right)^2 \times V^{N-2} (2\lambda^3 b_2)^2 = \frac{1}{2!} V^N \left(\frac{\lambda^3 N^2 b_2}{V}\right)^2 = \frac{1}{2!} V^N \left(N \frac{\lambda^3}{v} b_2\right)^2 \quad (25)$$

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

$$\frac{1}{3!} \frac{N(N-1)}{2} \frac{(N-2)(N-3)}{2} \frac{(N-4)(N-5)}{2} \sim \frac{1}{3!} \left(\frac{N^2}{2}\right)^3. \quad (26)$$

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

$$\frac{1}{3!} \left(\frac{N^2}{2}\right)^3 \times V^{N-3} (2\lambda^3 b_2)^3 = \frac{1}{3!} V^N \left(\frac{\lambda^3 N^2 b_2}{V}\right)^3 = \frac{1}{3!} V^N \left(N \frac{\lambda^3}{v} b_2\right)^3. \quad (27)$$

■ 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:

$$\frac{1}{l!} V^N (N \frac{\lambda^3}{v} b_2)^l \quad (28)$$

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:

$$Q_N^{(1)}(V, T) = V^N \left[ 1 + \frac{1}{1!} (N \frac{\lambda^3}{v} b_2) + \frac{1}{2!} (N \frac{\lambda^3}{v} b_2)^2 + \frac{1}{3!} (N \frac{\lambda^3}{v} b_2)^3 + \dots \right] = V^N e^{N \frac{\lambda^3}{v} b_2}. \quad (29)$$

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

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

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.

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.

### ۳ یک روش سیستماتیک: بسط خوشه ای

برای درک مفاهیم اصلی عبارت ها را با نمادهای ساده تر نشان می دهیم ، و  $Q_N(V, T)$  را به سادگی با  $Q_N$  نشان می دهیم. تعداد ذرات را نیز یک عدد کوچک می گیریم. فرض کنید که  $N = 3$  است. در این صورت هدف اصلی ما محاسبه عبارت زیر است

$$Q_3 := \langle (1 + f_{12})(1 + f_{13})(1 + f_{23}) \rangle \quad (30)$$

که در آن علامت  $\langle \dots \rangle$  برای انتگرال روی تمامی مختصات به کار رفته است:

$$\langle A \rangle := \int d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2 d\mathbf{r}_3 A. \quad (31)$$

در این صورت عبارت  $Q_3$  برابر است با:

$$Q_3 = \langle 1 \rangle + \langle f_{12} \rangle + \langle f_{13} \rangle + \langle f_{23} \rangle + \langle f_{12}f_{13} \rangle + \langle f_{12}f_{23} \rangle + \langle f_{13}f_{23} \rangle + \langle f_{12}f_{13}f_{23} \rangle. \quad (32)$$

حال اگر کمی دقت کنیم می بینیم که

$$\langle f_{12} \rangle = \langle f_{13} \rangle = \langle f_{23} \rangle$$

و

$$\langle f_{12}f_{13} \rangle = \langle f_{12}f_{23} \rangle = \langle f_{13}f_{23} \rangle.$$

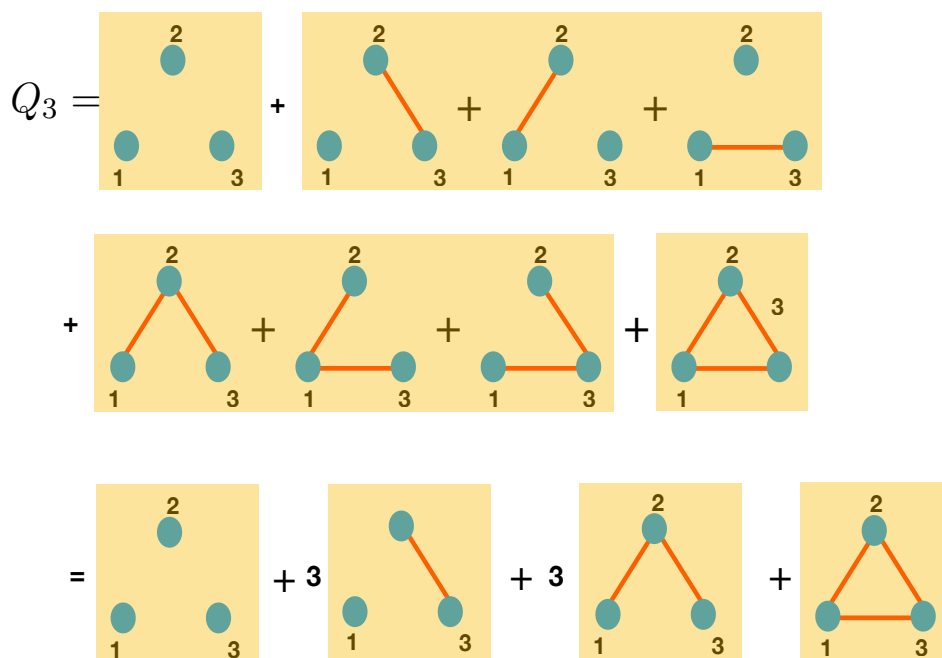
این تساوی ها ناشی از این است که روی تمام مختصات انتگرال می گیریم. در واقع داریم:

$$\langle f_{12} \rangle = \int d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2 d\mathbf{r}_3 f(\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2) = \int d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2 d\mathbf{r}_3 f(\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_3) = \langle f_{13} \rangle, \quad (33)$$

به همین ترتیب تساوی های دیگر نیز ثابت می شوند. بنابراین می توانیم بنویسیم

$$Q_3 = \langle 1 \rangle + 3\langle f_{12} \rangle + 3\langle f_{12}f_{13} \rangle + \langle f_{12}f_{13}f_{23} \rangle. \quad (34)$$

حال اگر هر مختصه را با یک نقطه و هر عبارت  $f_{ij}$  را با یک پاره خط که این دو نقطه را به هم وصل می کند نشان دهیم، می توانیم عبارت بالا را به صورت نشان داده شده در شکل (۳) نشان دهیم. این شکل نشان می دهد که تنها باید شکل هایی را که توپولوژی نا یکسانی را دارند در نظر بگیریم. تنها مسئله سخت این است که ضرایب ترکیبیاتی متناظر با این شکل ها را پیدا کنیم. این ضرایب ترکیبیاتی در واقع راه های مختلفی هستند که می توان هر شکل را بدست آورد. در مورد مثال سه ذره این سه ضریب براحتی بدست آمدند ولی برای شکل های پیچیده تر بدست آوردن این اعداد سخت تر است. البته اگر نیاز پیدا کنیم می توانیم از نرم افزارهای رایانه ای نیز برای محاسبه این ضرایب ترکیبیاتی نیز استفاده کنیم.



شکل ۳: برای سادگی فرض کرده ایم که تنها سه ذره داریم. این شکل و محاسبات مربوط به آن در متن درس نشان می دهد که چگونه فقط می توانیم شکل هایی را در نظر بگیریم که توپولوژی متفاوتی دارند.

حال فرض کنید که  $N = 4$  است. البته می دانیم که تعداد واقعی ذرات بسیار بیشتر از این هاست. اما این مثال ها به ما کمک می کند

که مفهوم اصلی روش بسط خوشه ای و ظرایف آن را بهتر بفهمیم. بازهم با همان ساده سازی هایی که در مثال قبلی ذکر کردیم، عبارتی که باید حساب کنیم عبارت زیر است:

$$Q_4 := \langle (1 + f_{12})(1 + f_{13})(1 + f_{14})(1 + f_{23})(1 + f_{24})(1 + f_{34}) \rangle \quad (35)$$

این عبارت شامل  $2^6 = 64$  جمله است که طبیعتاً محاسبه همه آنها زمان بر است. اما نکته این است که بسیاری از این جملات یکسان هستند. می توانیم این جملات را به دسته هایی تقسیم کنیم که هر کدام شامل یک تعداد معین از  $f_{ij}$  هاست. به هر عبارتی می توانیم مطابق با همان قاعده مثال قبلی یک شکل نسبت دهیم. شکل هایی که توپولوژی یکسانی دارند همگی با هم مساوی هستند. بنابراین کافی است که شکل های با توپولوژی های متفاوت را تشخیص دهیم و بشماریم که هر شکل با توپولوژی معین به چند طریق بدست می آید. ضریب ترکیبیاتی بعضی از این شکل ها را به آسانی می توان بدست آورد. برای بعضی شکل های دیگر وقت و زحمت بیشتری لازم است. شکل (۴) نحوه محاسبه  $Q_4$  را نشان می دهد.

■ تمرین: برای خود تحقیق کنید که ضرایب ترکیبیاتی را که در کنار هر کدام از دیاگرام های شکل (۴) نوشته شده است درست است.

وقتی به این مثال های ساده مثلاً به همین مثال چهارذره ای نگاه می کنیم متوجه یک نظم در آن می شویم. شاید بتوانیم با دقت در ساختار این دیاگرام ها به آنها سروسامانی بدهیم و آن ها را بهتر بفهمیم و دسته بندی کنیم. به این دلیل است که به تعریف های زیر می پردازیم.

■ **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 بنا بر تعریف می بایست یک پارچه باشد.** در شکل (۵) خوشه های به اندازه سه نشان داده شده اند.

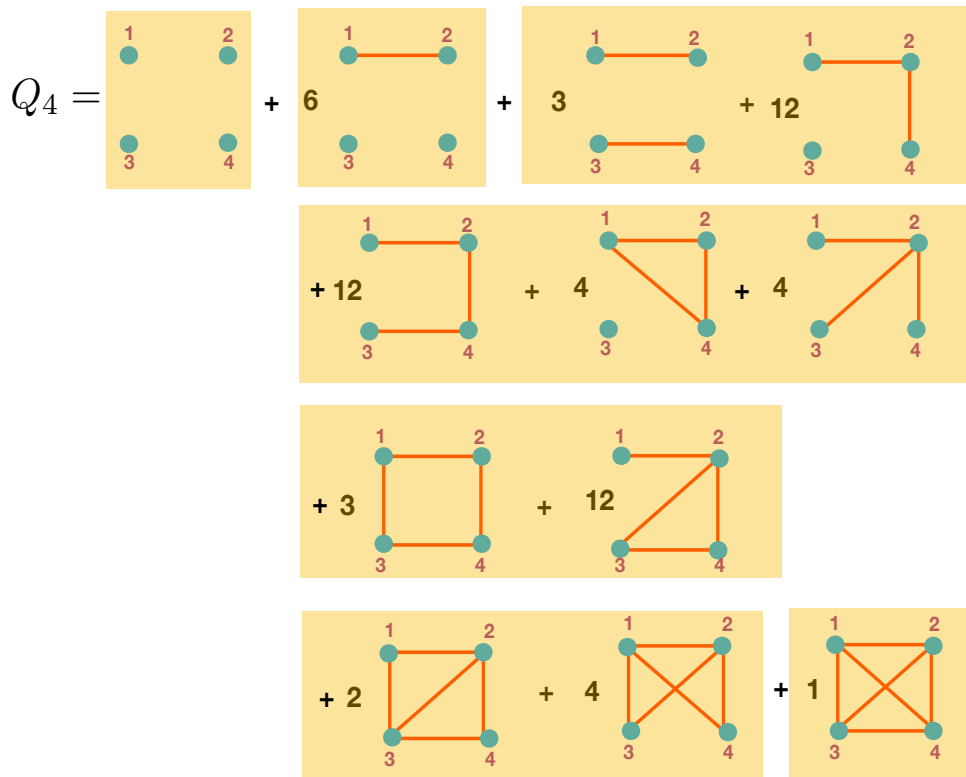
خوشه به اندازه  $l$  را با  $C_l$  نشان می دهیم. یک خوشه به اندازه  $l$  ممکن است اجزای مختلف داشته باشد چرا که در تعریف یک خوشه به اندازه  $l$  تمامی راه هایی که آن  $l$  تا اتم می توانند به هم متصل شوند در نظر گرفته شده است. شکل (۵) اجزای یک خوشه سه تایی را نشان می دهد. شکل (۷) نیز اجزای یک خوشه چهارتایی را نشان می دهد.

### ■ تعریف: انتگرال خوشه

$3$  هرگاه در یک خوشه به ازای هر اتصال  $ij$  کمیت  $f_{ij}$  را نسبت دهیم، و روی همه مختصات انتگرال بگیریم عبارتی بدست می آید که آن را انتگرال خوشه می نامیم. اگر خوشه شامل  $l$  اتم باشد، انتگرال خوشه مربوط به آن را با

---

Cluster<sup>†</sup>  
Cluster Expression<sup>‡</sup>



شکل ۴: برای سادگی فرض کرده ایم که تنها چهار ذره داریم. این شکل و محاسبات مربوط به آن در متن درس نشان می دهد که چگونه فقط می توانیم شکل هایی را در نظر بگیریم که توپولوژی متفاوتی دارند. در هر کدام از کادریهای مستطیلی تعداد  $f_{ij}$  ها یک مقدار معین است. مجموع تعداد اتصالات  $f_{ij}$  برابر است با:  $\sum_{k=0}^6 \binom{6}{k} = 64$ .

$C_l$

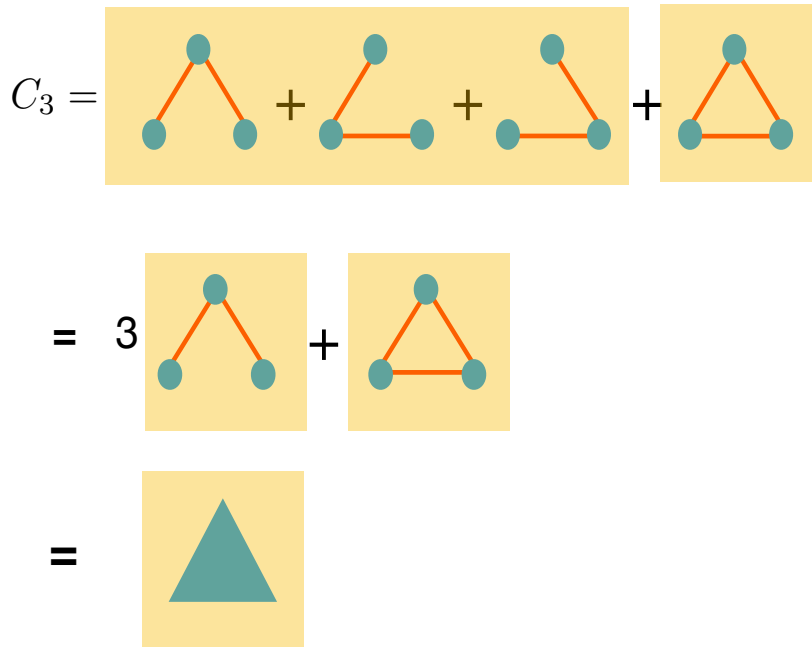
نشان می دهیم. به عنوان مثال با توجه به شکل (۵)

داریم:

$$C_3 = 3\langle f_{12}f_{13} \rangle + \langle f_{12}f_{23}f_{13} \rangle. \quad (۳۶)$$

■ تمرین: عبارت  $C_4$  را بنویسید.

برای سادگی روابط بعدی متناسب با هر انتگرال خوشه نیز کمیت زیر را تعریف می کنیم:



شکل ۵: یک خوشه سه تایی شامل تمام دیاگرام های متصلی است که سه اتم را به هم وصل می کند. در این خوشه تعداد اتصالات می تواند متفاوت باشد. مهم تعداد اتم هاست و این که دیاگرام یک پارچه باشد. 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.

$$b_l := \frac{1}{l! \lambda^{3(l-1)} V} C_l \quad (37)$$

به عنوان مثال داریم

$$C_1 = \langle 1 \rangle = \int d\mathbf{r}_1 = V$$

$$C_2 = \langle f_{12} \rangle = \int d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2 f(\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2)$$

$$\begin{aligned}
 Q_3 = & \text{Diagram 1} + 3 \text{Diagram 2} + 3 \text{Diagram 3} + \text{Diagram 4} \\
 = & \text{Diagram 1} + 3 \text{Diagram 2} + \text{Diagram 5} = C_1^3 + 3C_1C_2 + C_3
 \end{aligned}$$

شکل ۶: با استفاده از مفهوم خوشه می توان تمام دیاگرام های مربوط به سه ذره را به سادگی دسته بندی کرد و از آنجا تابع پارش را حساب کرد.

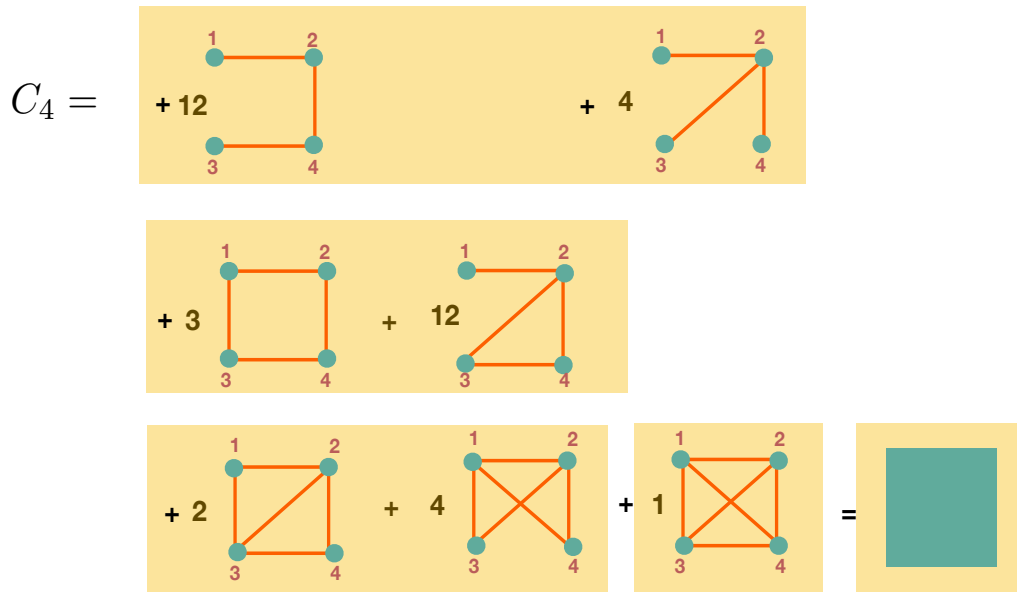
$$C_3 = \langle 3f_{12}f_{13} + f_{12}f_{13}f_{23} \rangle = \int d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2 d\mathbf{r}_3 \left[ 3f(\mathbf{r}_{1,2})f(\mathbf{r}_{1,3}) + f(\mathbf{r}_{1,2})f(\mathbf{r}_{1,3})f(\mathbf{r}_{2,3}) \right]. \quad (38)$$

و

$$\begin{aligned}
 b_1 &= \frac{1}{V} C_1 = 1 \\
 b_2 &= \frac{1}{2! \lambda^3 V} C_2 \\
 b_3 &= \frac{1}{3! (\lambda^3)^2 V} C_3.
 \end{aligned} \quad (39)$$

■ **تعریف: انتگرال یک طرح** <sup>۴</sup> از  $N$  اتم، انتگرال مربوط به 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 از  $N$  اتم را با علامت  $P_N$  نشان می دهیم. از آنجا که یک خوشه به اندازه  $l$  در بر دارنده 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 (۹) یک طرح را نشان می دهد.

<sup>۴</sup>Pattern



شکل ۷: یک خوشه چهارتایی عبارت از تمام راه هایی که چهار اتم می توانند به صورت همبند (به هم پیوسته) به هم متصل شوند. در شکل (۴) بعضی از دیاگرام ها مربوط به خوشه های کوچکترند. با حذف آنها شکل های مربوط به خوشه چهارتایی به ترتیب فوق بدست می آید. سهم این خوشه چهارتایی تایی با عبارت  $b_4$  مشخص می شود.

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

$$N = 1m_1 + 2m_2 + 3m_3 + \dots + lm_l + \dots \quad (40)$$

بنابراین جمع بستن روی تمام طرح ها به معنای جمع بستن روی تمام مجموعه اندیس های  $\{m_i\}$  هایی است که در شرط (۴۰) صدق می

کنند. انتگرال یک طرح که با اندیس های  $(m_1, m_2, \dots)$  مشخص می شود برابر است با:

$$P_N = (C_1)^{m_1} (C_2)^{m_2} (C_3)^{m_3} \dots \quad (41)$$

■ **تمرین:** ثابت کنید تعداد راه هایی که می توان  $m_1$  تا خوشه 1 تایی،  $m_2$  تا خوشه 2 تایی و ...  $m_l$  تا خوشه  $l$  تایی را در  $N$  تا اتم

$$\begin{aligned}
 Q_4 = & \begin{array}{|c|c|} \hline 1 & 2 \\ \hline \bullet & \bullet \\ \hline 3 & 4 \\ \hline \end{array} + 6 \begin{array}{|c|c|} \hline 1 & 2 \\ \hline \bullet & \text{---} \bullet \\ \hline 3 & 4 \\ \hline \end{array} + 3 \begin{array}{|c|c|} \hline 1 & 2 \\ \hline \bullet & \text{---} \bullet \\ \hline 3 & \text{---} \bullet \\ \hline 4 & \bullet \\ \hline \end{array} + 4 \begin{array}{|c|c|} \hline \text{---} & \text{---} \\ \hline \text{---} & \text{---} \\ \hline \bullet & \text{---} \\ \hline \text{---} & \text{---} \\ \hline \end{array} \\
 & + \begin{array}{|c|c|} \hline \text{---} & \text{---} \\ \hline \text{---} & \text{---} \\ \hline \text{---} & \text{---} \\ \hline \text{---} & \text{---} \\ \hline \end{array} = C_1^4 + 6C_1^2 C_2 + 3C_2^2 + 4C_1 C_3 + C_4
 \end{aligned}$$

شکل ۸: با استفاده از مفهوم خوشه می توان تمام دیاگرام های مربوط به چهار ذره را به سادگی دسته بندی کرد و از آنجا تابع پارش را حساب کرد.

انتخاب کرد برابر است با:

$$\mathcal{N}(m_1, m_2, m_3 \dots) = \frac{N!}{(1!)^{m_1} (2!)^{m_2} (3!)^{m_3} \dots m_1! m_2! m_3! \dots} \quad (42)$$

■ **تمرین: (موعد تحویل ۹ اردیبهشت ماه ۱۳۹۹)**

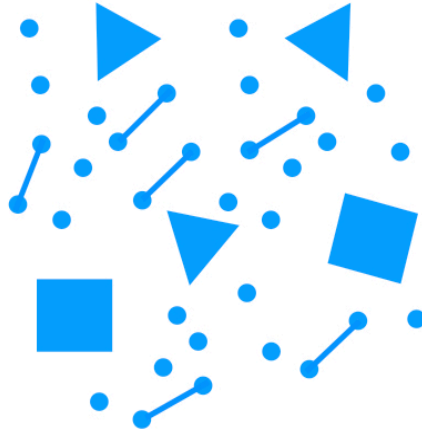
الف: نشان دهید که ضرایب عددی در شکل (۸) از رابطه (۴۲) بدست می آیند.

ب: مطابق با شکل (۸) عبارت  $Q_5$  را بر حسب  $C_l$  ها بنویسید.

حال می توانیم تابع پارش را بنویسیم: داریم

$$Z_N(V, T) = \frac{1}{N! \lambda^{3N}} \sum_{P_N} P_N \quad (43)$$





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

$$N = 46$$

شکل ۹: نمونه ای از یک طرح. اعداد  $m_l$  برای این طرح نشان داده شده اند.  $m_{l>4} = 0$ .

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

$$Z_N(V, T) = \frac{1}{N! \lambda^{3N}} (C_1)^{m_1} (C_2)^{m_2} (C_3)^{m_3} \dots \quad (44)$$

که در علامت  $\sum'$  به معنای آن است که جمع روی تمام  $\{m_i\}$  هایی است که در شرط (۴۰) صدق می کنند. به این ترتیب بدست می آوریم

$$Z_N(V, T) = \frac{1}{N! \lambda^{3N}} \sum_{m_1, m_2, m_3, \dots}' \mathcal{N}(m_1, m_2, \dots, m_l, \dots) \prod_{l=1} (l! \lambda^{3l} \frac{V}{\lambda^3} b_l)^{m_l} \quad (45)$$

پس از ساده کردن بدست می آوریم:

$$Z_N(V, T) = \sum_{m_1, m_2, m_3, \dots}' \frac{1}{m_1!} (b_1 \frac{V}{\lambda^3})^{m_1} \frac{1}{m_2!} (b_2 \frac{V}{\lambda^3})^{m_2} \frac{1}{m_3!} (b_3 \frac{V}{\lambda^3})^{m_3} \dots \quad (46)$$

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

$$\mathcal{Z}(z, V, T) := \sum_{N=0}^{\infty} z^N Z_N(V, T) \quad (47)$$

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:

$$\mathcal{Z}(z, V, T) = \sum_{m_1=0, m_2=0, m_3=0, \dots}^{\infty} \frac{1}{m_1!} \left( z b_1 \frac{V}{\lambda^3} \right)^{m_1} \frac{1}{m_2!} \left( z^2 b_2 \frac{V}{\lambda^3} \right)^{m_2} \frac{1}{m_3!} \left( z^3 b_3 \frac{V}{\lambda^3} \right)^{m_3} \dots \quad (48)$$

و بالاخره تابع پارش گرانداکانونیک برابر می شود با:

$$\mathcal{Z}(z, V, T) = e^{\frac{V}{\lambda^3} z b_1} e^{\frac{V}{\lambda^3} 2 b_2} e^{\frac{V}{\lambda^3} z^3 b_3} \dots = e^{\frac{V}{\lambda^3} \sum_{l=1}^{\infty} z^l b_l} \quad (49)$$

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

$$\frac{PV}{kT} = \frac{V}{\lambda^3} \sum_{l=1}^{\infty} z^l b_l, \quad (50)$$

و

$$N = \frac{V}{\lambda^3} \sum_{l=1}^{\infty} l z^l b_l. \quad (51)$$

در بخش بعدی نشان خواهیم داد که چگونه می توان با حذف کردن پارامتر  $z$  بین این دو رابطه به معادله حالت گاز و سپس به بقیه کمیت های ترمودینامیکی دست یافت. قبل از این کار می توانیم بپرسیم 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 (۲۹) و شکل (۲) نیز بسط خوشه ای به کار برده ایم ولی روی ساده ترین طرح ها جمع زده ایم. این طرح ها طریقی هستند با مشخصات زیر:

$$(m_1, m_2, m_3, \dots) = (N - k, k, 0, 0, 0 \dots 0), \quad k = 0, 1, 2, \dots \quad (52)$$

■ **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 (۵) 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>۵</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>۶</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. اما در یک دیاگرام کاهش پذیر همواره پاره خطی وجود دارد که با قطع کردن آن دیاگرام به دو تکه مجزا تبدیل خواهد شد. شکل (۱۰) یک دیاگرام کاهش پذیر را نشان می دهد.

انتگرال خوشه مربوط به یکی از دیاگرام های کاهش پذیر در شکل (۵) برابر است با:

$$\langle f_{12}f_{23} \rangle = \int d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2 d\mathbf{r}_3 f(\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2) f(\mathbf{r}_2 - \mathbf{r}_3) \quad (53)$$

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:

$$\langle f_{12}f_{23} \rangle = \int d\mathbf{r}_{12} d\mathbf{r}_{23} d\mathbf{R} f(\mathbf{r}_{12}) f(\mathbf{r}_{23}) = \left( \int d\mathbf{r} f(\mathbf{r}) \right)^2 \quad (54)$$

آنچه که در این مثال دیدیم این است که انتگرال مربوط به سه تایی مثل دیاگرام سمت چپ در شکل (۵) به انتگرال های خوشه کوچک تر تجزیه شد. این خاصیت در معادله (؟؟) 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.

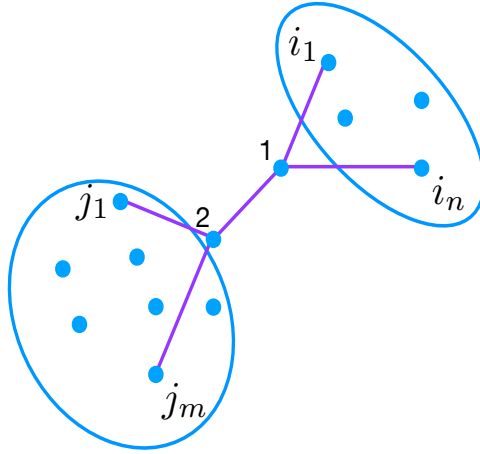
■ **قضیه:** برای یک دیاگرام کاهش پذیر همواره انتگرال آن دیاگرام به انتگرال های کوچک تر تجزیه می شود.

برای اثبات این قضیه به شکل (۱۰) توجه می کنیم. انتگرال مربوط چنین شکلی برابر است با:

$$\begin{aligned} I &:= \langle f_{12} \prod_{i \neq 1} f_{1,i} \prod_{j \neq 2} f_{2,j} \rangle \\ &= \int d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2 f(\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2) \left[ \prod_{i \neq 1} d\mathbf{x}_i F(\mathbf{r}_1, \{\mathbf{r}_i\}) \right] \left[ \prod_{j \neq 2} d\mathbf{x}_j F(\mathbf{r}_2, \{\mathbf{r}_j\}) \right] \end{aligned} \quad (55)$$

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

Irreducible<sup>۵</sup>  
Reducible<sup>۶</sup>



شکل ۱۰: یک خوشه کاهش پذیر که با قطع کردن یک اتصال به دو خوشه مجزا تبدیل می شود.

$$\mathbf{R} := \frac{1}{2}(\mathbf{r}_1 + \mathbf{r}_2) \quad \mathbf{r} := \mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2, \quad \xi_i := \mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_i, \quad \eta_j := \mathbf{r}_2 - \mathbf{r}_j, \quad (56)$$

انتگرال بالا به شکل زیر در می آید:

$$\begin{aligned} I &:= \int d\mathbf{R} d\mathbf{r} f(r) \left[ \prod_i d\xi_i F(\{\xi_i\}) \right] \left[ \prod_j d\eta_j F(\{\eta_j\}) \right] \\ &= \langle f_{1,2} \rangle \langle \prod_{i \neq 1} f_{1,i} \rangle \langle \prod_{j \neq 2} f_{2,j} \rangle. \end{aligned} \quad (57)$$

به این ترتیب انتگرال 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 ویریا 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 (۵۰) و (۵۱) حذف کرد. این کار باعث می شود که تصحیح معادله حالت گاز به شکل یک سری به صورت زیر درآید که بسط ویریا<sup>۷</sup> تابع حالت خوانده می شود.

$$\frac{PV}{kT} = N \sum_{l=1}^{\infty} a_l(T) \left( \frac{\lambda^3}{v} \right)^{l-1} \quad (58)$$

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:

$$\frac{Pv}{kT} = \sum_{l=1}^{\infty} a_l(T) \left( \frac{\lambda^3}{v} \right)^{l-1} \quad (59)$$

و یا

$$\frac{Pv}{kT} = \sum_{l=1}^{\infty} a_l(T) (n\lambda^3)^{l-1} \quad (60)$$

. ضرایب  $a_l(T)$  ضرایب ویریا<sup>۸</sup> خوانده می شوند. مسلم است که ضرایب ویریا<sup>۸</sup> از ضرایب  $b_l$  بدست می آیند. برای این که این رابطه را بدست بیاوریم، از تقسیم رابطه (۵۰) بر (۵۱) بدست می آوریم:

Virial Expansion<sup>۷</sup>  
Virial Coefficients<sup>۸</sup>

$$\frac{\sum_{l=1}^{\infty} z^l b_l}{\sum_{l=1}^{\infty} l z^l b_l} = \frac{Pv}{kT} \quad (61)$$

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

$$\frac{\sum_{l=1}^{\infty} z^l b_l}{\sum_{l=1}^{\infty} l z^l b_l} = \sum_{l=1}^{\infty} a_l(T) (n\lambda^3)^{l-1} \quad (62)$$

اما در سمت راست می توانیم بازهم به جای  $\frac{\lambda^3}{v}$  از رابطه (51) قرار دهیم. در نتیجه خواهیم داشت:

$$\frac{\sum_{l=1}^{\infty} z^l b_l}{\sum_{l=1}^{\infty} l z^l b_l} = \sum_{l=1}^{\infty} a_l \left[ \sum_{k=1}^{\infty} k z_k b_k \right]^{l-1} \quad (63)$$

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

$$\sum_{l=1}^{\infty} z^l b_l = \left( \sum_{l=1}^{\infty} l z^l b_l \right) \sum_{l=1}^{\infty} a_l \left[ \sum_{k=1}^{\infty} k z_k b_k \right]^{l-1} \quad (64)$$

و یا

$$\sum_{l=1}^{\infty} z^l b_l = \sum_{l=1}^{\infty} a_l \left[ \sum_{k=1}^{\infty} k z_k b_k \right]^l \quad (65)$$

اگر این رابطه را باز کنیم شکل اش این است:

$$\begin{aligned} z + z^2 b_2 + z^3 b_3 + z^4 b_4 + \dots &= a_1(z + 2z^2 b_2 + 3z^3 b_3 + 4z^4 b_4 + \dots) \\ &+ a_2(z + 2z^2 b_2 + 3z^3 b_3 + 4z^4 b_4 + \dots)^2 \\ &+ a_3(z + 2z^2 b_2 + 3z^3 b_3 + 4z^4 b_4 + \dots)^3 \\ &+ a_4(z + 2z^2 b_2 + 3z^3 b_3 + 4z^4 b_4 + \dots)^4 + \dots \end{aligned} \quad (66)$$

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

$$\begin{aligned} a_1 &= 1 \\ b_2 &= 2a_1b_2 + a_2 \\ b_3 &= 3a_1b_3 + 4a_2b_2 + a_3 \\ b_4 &= 4a_1b_4 + 6a_2b_3 + 4b_2^2a_2 + 3a_3(2b_2) + a_4 \dots \end{aligned} \quad (67)$$

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

$$\begin{aligned} a_1 &= 1 \\ a_2 &= -b_2 \\ a_3 &= 4b_2^2 - 2b_3 \\ a_4 &= -20b_2^3 + 18b_2b_3 - 3b_4 \dots \end{aligned} \quad (68)$$

به این ترتیب ضرایب ویریال یک به یک از روی ضرایب  $b_l$  محاسبه می شوند. در این جا یک خاصیت مهم نیز قابل مشاهده است. اگر به عبارت  $a_3$  و هم چنین رابطه (68) توجه کنیم، متوجه می شویم که:

$$a_3 = 4b_2^2 - 2b_3 = 4b_2^2 - 2(2b_2^2 + b_3^{irr}) = -2b_3^{irr}, \quad (69)$$

که نشان می دهد در ضریب ویریال سوم تنها خوشه کاهش ناپذیر باقی مانده است. این خاصیت در تمامی ضرایب ویریال مرتبه های بالاتر نیز برقرار است. یعنی به طور کلی می توان ثابت کرد که

$$a_l = -(l-1)b_l^{irr} \quad (70)$$

که در آن همان تعریف  $b_l$  را دارد با این تفاوت که تنها شامل خوشه های کاهش ناپذیر است.

■ تمرین: (موعد تحویل: ۱۷ فروردین ماه ۱۳۹۹) خوشه های کاهش ناپذیر چهارتابی را مشخص کنید و انتگرال مربوط به آنها را بنویسید. لازم نیست این انتگرال ها را محاسبه کنید.

## ۵ محاسبه دومین ضریب ویريال برای یک گاز واقعی

پس از این روابط کلی می توانیم به مثالهایی برای محاسبه ضرایب ویريال 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:

$$U(r) = U_0 \left( \left( \frac{r_0}{r} \right)^{12} - 2 \left( \frac{r_0}{r} \right)^6 \right) \quad (۷۱)$$

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 پاوولی باعث پیدایش دافعه خیلی قوی بین اتم ها می شود. پتانسیل این نیرو در شکل (۱) نشان داده شده است. محاسبه دقیق دومین ضریب ویريال 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 ویريال را به صورت تحلیلی محاسبه کرد. یک تقریب خوب برای این پتانسیل به شکل زیر است:

$$U(r) = \begin{cases} \infty & , r < r_0 \\ -U_0 \left( \frac{r_0}{r} \right)^6 & , r > r_0 \end{cases} \quad (۷۲)$$

که در نتیجه آن خواهیم داشت:

$$f(r) = \begin{cases} -1 & , r < r_0 \\ e^{\beta U_0 \left( \frac{r_0}{r} \right)^6} - 1 \approx \beta U_0 \left( \frac{r_0}{r} \right)^6 & , r > r_0 \end{cases} \quad (۷۳)$$



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

$$\begin{aligned} a_2 &= -b_2 = -\frac{1}{2} \frac{1}{\lambda^3} \frac{1}{V} \int d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2 f(|\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2|) \\ &= -\frac{1}{2} \frac{1}{\lambda^3} 4\pi \int r^2 dr f(r). \end{aligned} \quad (74)$$

و یا

$$a_2 = \frac{2\pi}{\lambda^3} \int_0^{r_0} r^2 dr + \frac{2\pi}{\lambda^3} \frac{U_0}{kT} \int_{r_0}^{\infty} r^2 \left(\frac{r_0}{r}\right)^6 \quad (75)$$

■ تمرین: (موعد تحویل: ۱۷ فروردین ماه ۱۳۹۹) این محاسبه را کامل کنید و نشان دهید که:

$$a_2 = \frac{1}{3} \frac{2\pi}{\lambda^3} r_0^3 \left(1 - \frac{U_0}{kT}\right) \quad (76)$$

■ تمرین: (موعد تحویل: ۱۷ فروردین ماه ۱۳۹۹) با استفاده از مقداری که برای دومین ضریب ویریا به دست آورده اید مراحل زیر را کامل کنید:

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

$$\frac{Pv}{kT} = 1 + a_2 \frac{\lambda^3}{v} \quad (77)$$

و این معادله را به صورت زیر درآوردید:

$$P = \frac{kT}{v} \left(1 + \frac{2\pi}{3} \frac{r_0^3}{v} \left(1 - \frac{U_0}{kT}\right)\right) \equiv \frac{kT}{v} \left(1 + \frac{B_2(T)}{v}\right) \quad (78)$$

که در آن

$$B_2(T) := \frac{2\pi r_0^3}{3} \left(1 - \frac{U_0}{kT}\right). \quad (79)$$

ب: معادله حالت وانداروالس یعنی

$$(P + \frac{a}{v^2})(v - b) \approx kT \quad (80)$$

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

$$P = \frac{kT}{v} \left( 1 + \frac{b - \frac{a}{kT}}{v} \right). \quad (81)$$

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

$$b = \frac{2\pi r_0^3}{3}, \quad a = \frac{2\pi r_0^3}{3} U_0. \quad (82)$$

■ تمرین: (موعد تحویل ۱۷ فروردین ماه ۱۳۹۹). برای یک گاز می توان با تقریب پتانسیل زیر را بین اتم ها در نظر گرفت:

$$U(r) = \begin{cases} \infty, & r < 0 \\ -v_0, & 0 \leq r \leq r_0 \\ 0 & r_0 < r. \end{cases} \quad (83)$$

دومین ضریب ویریال را برای این گاز بدست آورید. ضریب تراکم پذیری گاز را نیز محاسبه کنید.

## ۶ محاسبه ضرایب ویریال برای یک گاز از کره های سخت

با پتانسیل لنارد جونز بسیار دشوار است که ضرایب ویریال مرتبه بالاتر را حساب کنیم، مگر با روش های عددی. می توان با تقریب این پتانسیل با یک پتانسیل ساده تر ضرایب ویریال دوم و سوم را به روش تقریبی حساب کرد. برای این تقریب توجه می کنیم که پتانسیل لنارد جونز یک دنباله جاذبه و یک نیروی دافعه خیلی قوی در فاصله های کوتاه دارد. می توانیم از این دنباله جاذبه صرف نظر کنیم و نیروی دافعه خیلی قوی را نیز با یک کره خیلی سخت جایگزین کنیم. به این ترتیب تقریبی از یک گاز واقعی بدست می آوریم که گاز کره سخت<sup>۹</sup> نام دارد. پتانسیل بین دو اتم از این گاز به شکل زیر است:

$$U(r) = \begin{cases} \infty, & r < r_0 \\ 0, & r_0 \leq r. \end{cases} \quad (84)$$

Hard Sphere Gas<sup>۹</sup>

در این رابطه  $r_0 = 2a_0$  است و  $a_0$  شعاع هر کره است. در نتیجه تابع  $f(r)$  برای این گاز به شکل زیر در می آید:

$$f(r) = \begin{cases} -1, & r < r_0 \\ 0, & r_0 \leq r. \end{cases} \quad (85)$$

#### ■ محاسبه دومین ضریب ویریال:

برای این گاز دومین ضریب ویریال به سادگی به دست می آید:

$$a_2 = -b_2 = -\frac{1}{2\lambda^3} \int d\mathbf{r} f(\mathbf{r}) = \frac{1}{2\lambda^3} 4\pi \int_0^{r_0} r^2 dr = \frac{2\pi r_0^3}{3\lambda^3} = \frac{16\pi a_0^3}{3\lambda^3} = 4 \frac{v_0}{\lambda^3}, \quad (86)$$

که در آن  $v_0$  حجم هر کره یا هر اتم است.

#### ■ محاسبه سومین ضریب ویریال: از رابطه (۶۹) و (۳۹) می دانیم که

$$a_3 = -2b_3^{irr} = -2 \frac{1}{3!(\lambda^3)^2 V} C_3^{irr} \quad (87)$$

و یا

$$a_3 = -\frac{1}{3\lambda^6 V} \int d\mathbf{r}_1 \int d\mathbf{r}_2 \int d\mathbf{r}_3 f(\mathbf{r}_{12}) f(\mathbf{r}_{13}) f(\mathbf{r}_{23}). \quad (88)$$

با تغییر متغیر

$$\mathbf{r}_1 = \mathbf{r}_1, \quad \mathbf{r}_{12} = \mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2, \quad \mathbf{r}_{13} = \mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_3, \quad (89)$$

خواهیم داشت:

$$\begin{aligned} a_3 &= -\frac{1}{3\lambda^6 V} \int d\mathbf{r}_1 \int d\mathbf{r}_{12} \int d\mathbf{r}_{13} f(\mathbf{r}_{12}) f(\mathbf{r}_{13}) f(\mathbf{r}_{12} - \mathbf{r}_{13}) \\ &= -\frac{1}{3\lambda^6} \int d\mathbf{r}_{12} \int d\mathbf{r}_{13} f(\mathbf{r}_{12}) f(\mathbf{r}_{13}) f(\mathbf{r}_{23}), \end{aligned} \quad (90)$$

که در آن منظورمان از  $\mathbf{r}_{23}$  همان  $\mathbf{r}_{12} - \mathbf{r}_{13}$  است. با توجه به رابطه (۸۵) عبارت زیر انتگرال مقدار ساده صفر یا  $-1$  را دارد و ما فقط باید حجم ناحیه ای را حساب کنیم که این عبارت غیرصفر است. برای محاسبه این انتگرال می توانیم نخست فاصله  $r_{12}$  را ثابت نگاه داریم و روی موقعیت اتم ۳ انتگرال بگیریم و دست آخر هم روی  $r_{12}$  انتگرال بگیریم. مسلم است که  $r_{12}$  می تواند هر مقداری از صفر تا

$r_0$  را اختیار کند. اما مکان اتم 3 می بایست چنان باشد که فاصله اش از اتم 1 و هم چنین فاصله اش از اتم 2 کمتر از  $r_0$  باشد چرا که در غیر این صورت عبارت زیر انتگرال برابر با صفر خواهد شد. به عبارت دیگر از روی شکل (۱۱) معلوم است که موقعیت اتم 3 می بایست در ناحیه پررنگ بین دو کره باشد. مشخصات نقاط و فاصله ها در این شکل مشخص شده اند. پس مقدار انتگرال برابر است با:

$$a_3 = \frac{1}{3\lambda^6} \int_{r_{12}=0}^{r_0} 4\pi r_{12}^2 dr_{12} V(r_{12}) \quad (91)$$

که در آن  $V(r_{12})$  حجم قسمت پررنگ بین دو کره است. تمرین زیر به شما کمک می کند که حجم این قسمت دوار را حساب کنید.

### ■ تمرین: (موعد تحویل: دوم اردیبهشت ماه ۹۹)

الف: فاصله بین دو نقطه  $a$  و  $c$  را حساب کنید و نشان دهید که این فاصله برابر است با  $y_0 := \sqrt{r_0^2 - \frac{r_{12}^2}{4}}$ .

ب: فاصله بین دو نقطه  $b$  و  $d$  را حساب کنید. این فاصله را با  $x(y)$  نشان می دهیم چرا که به  $y$  بستگی دارد. در این صورت حجم این ناحیه پررنگ در شکل (۱۱) از رابطه زیر بدست می آید:

$$V(r_{12}) = 2 \int_0^{y_0} 2\pi y x(y) dy = 2 \int_0^{\sqrt{r_0^2 - \frac{r_{12}^2}{4}}} 2\pi y x(y) dy. \quad (92)$$

پ: حجم  $V(r_{12})$  و از آنجا عبارت  $a_3$  را حساب کنید و نشان دهید که

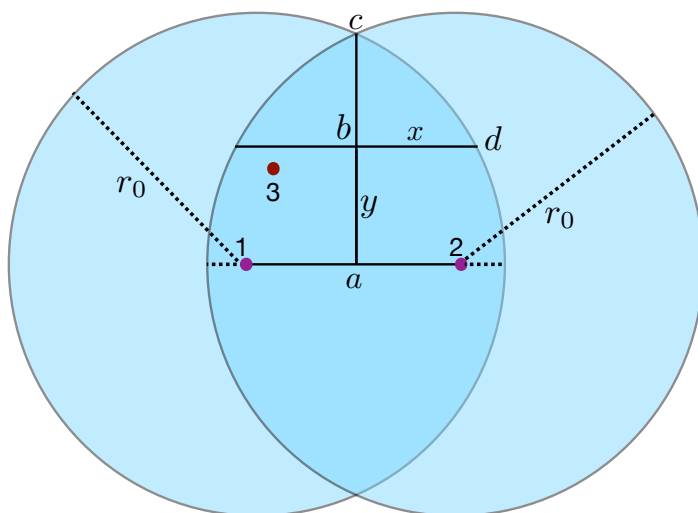
$$a_3 = \frac{5}{8} a_2^2. \quad (93)$$

ضریب ویربال چهارم نیز به صورت دقیق محاسبه شده است. حدس می زنید چه موقع و توسط چه کسی؟ صدویست سال پیش توسط لودویگ بولتزمان. از شکل تحلیلی این عبارت و بخصوص از ضرایب عددی ای که در آن پدیدار شده، می توانید به میزان شکیبایی بولتزمان در این محاسبه دشوار پی ببرید.

$$a_4 = \left[ \frac{1283}{8960} + \frac{3}{2} \frac{73\sqrt{2} + 1377 \left[ \arctan \sqrt{2} - \frac{\pi}{4} \right]}{1120\pi} \right] a_2^3 = 0.28695 a_2^3. \quad (94)$$

ضرایب ویربال پنجم و ششم به صورت عددی محاسبه شده اند:

$$\begin{aligned} a_5 &= (0.1103 \pm 0.003) a_2^4 \\ a_6 &= (0.0386 \pm 0.004) a_2^5. \end{aligned} \quad (95)$$



شکل ۱۱: شکل مربوط به محاسبه ضریب ویریال سوم برای گاز کره سخت. اتم شماره ۳ می بایست در ناحیه پررنگ قرار بگیرد تا انتگرال (۹۱) غیر صفر شود.

## ۷ 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 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. نکته دوم 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 پادمتقارن اند محدود شود. 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:

$$[H, P] = 0, \quad P \in S_N. \quad (96)$$

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:

$$\{|\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_N\rangle\} \quad (97)$$

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:

$$P|\psi\rangle = (\pm)^{|P|}|\psi\rangle, \quad (98)$$

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:

$$P|\psi\rangle_\zeta = \zeta^{|P|}|\psi\rangle_\zeta. \quad (99)$$

بردارهای پایه این فضاها به ترتیب زیر تعریف می شود:

$$|r_1, r_2, \dots, r_N\rangle_\zeta := \frac{1}{N!} \sum_{P \in S_N} \zeta^{|P|} |r_{P1}, r_{P2}, \dots, r_{PN}\rangle \quad (100)$$

### ■ تمرین:

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

$$\zeta \langle r'_1, r'_2, \dots, r'_N | r_1, r_2, \dots, r_N \rangle_\zeta = \frac{1}{N!} \begin{vmatrix} \delta(r_1 - r'_1) & \delta(r_1 - r'_2) & \delta(r_1 - r'_N) \\ \delta(r_2 - r'_1) & \delta(r_2 - r'_2) & \delta(r_2 - r'_N) \\ \delta(r_N - r'_1) & \delta(r_N - r'_2) & \delta(r_N - r'_N) \end{vmatrix}_\zeta \quad (101)$$

که در طرف راست برای بوزون ها پرمنت  $1^0$  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:

$$|\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_N\rangle_\zeta = S|\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_N\rangle. \quad (102)$$

■ **تمرین:** (موعد تحویل: ۲۶ فروردین ماه ۱۳۹۹) 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:  $S = \frac{1}{2}(I + P_{1,2})$ .

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

$$\int d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2 \dots d\mathbf{r}_N |\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_N\rangle_\zeta \langle \mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_N| = S \quad (103)$$

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:

$$Z_N = \text{Tr}_\zeta(e^{-\beta H}) \quad (104)$$

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

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

$$\begin{aligned}
&= \text{Tr}(e^{-\beta H} \int d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2 \cdots d\mathbf{r}_N |r_1, r_2, \cdots r_N\rangle_\zeta \langle r_1, r_2, \cdots r_N|) \\
&= \int d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2 \cdots d\mathbf{r}_N \langle r_1, r_2, \cdots r_N | e^{-\beta H} |r_1, r_2, \cdots r_N\rangle_\zeta
\end{aligned} \tag{۱۰۵}$$

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 (۱۰۵) و رابطه (۱۰۲) می توانیم بنویسیم:

$$\begin{aligned}
Z_N &= \int d\mathbf{r}_1 \cdots d\mathbf{r}_N \langle r_1, \cdots r_N | S e^{-\beta H} S |r_1, \cdots r_N\rangle \\
&= \int d\mathbf{r}_1 \cdots d\mathbf{r}_N \langle r_1, \cdots r_N | e^{-\beta H} S^2 |r_1, \cdots r_N\rangle \\
&= \int d\mathbf{r}_1 \cdots d\mathbf{r}_N \langle r_1, \cdots r_N | e^{-\beta H} S |r_1, \cdots r_N\rangle = \text{Tr}(e^{-\beta H} S),
\end{aligned} \tag{۱۰۶}$$

که در آن در سطر اول از رابطه (۱۰۲) 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:

$$Z_N = \text{tr}(e^{-\beta H} S). \tag{۱۰۷}$$

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. صرفاً برای راحتی مقایسه می توانیم یک کار کوچک انجام دهیم و آن اینکه تابع پارش را در  $\lambda^{3N} N!$  ضرب و تقسیم کنیم و آن را به صورت زیر بنویسیم:

$$Z_N = \frac{1}{\lambda^{3N} N!} \text{Tr}(\lambda^{3N} N! e^{-\beta H} S) := \frac{1}{\lambda^{3N} N!} Q_N, \tag{۱۰۸}$$

که در آن

$$Q_N := \text{Tr}(W) := \text{Tr}(\lambda^{3N} N! e^{-\beta H} S). \tag{۱۰۹}$$



این کار تنها یک ارزش ساده سازی دارد و اهمیت مفهومی ندارد. ارزش اش به این است که اگر ذرات برهم کنش نداشته باشند و آمارخاص بوزونی یا فرمیونی نیز نداشته باشند (اگر  $S = I$ ) ، تابع پارش  $Q_N$  برابر با همان تابع پارش مختصاتی خواهد شد که مقدارش  $V^N$  است و تابع پارش  $Z_N$  نیز تابع پارش یک گاز ایده آل خواهد شد. است. بهتر است هر دو تابع پارش را در اینجا گرد هم آوریم:

$$Q_N = \int dr_1 dr_2 \cdots dr_N e^{-\beta \sum_{i < j} U(r_i - r_j)} \quad \text{مکانیک آماری کلاسیک} \quad (110)$$

$$Q_N = \int dr_1 dr_2 \cdots dr_N W(r_1, r_2, \cdots r_N) \quad \text{مکانیک آماری کوانتومی} \quad (111)$$

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. محاسبه این عناصر ماتریسی به دو دلیل بسیار سخت و در واقع غیرممکن است. دلیل اولش وجود عملگر  $S$  و دلیل دوم اش وجود برهم کنش در هامیلتونی بس ذره ای است. بنابراین چاره ای جز محاسبه تقریبی و رتبه به رتبه آن نیست. در این فصل نشان می دهیم که می توان از بسط خوشه ای برای این محاسبه و تقریب استفاده کرد. نخست به تمرین ساده زیر احتیاج داریم:

■ تمرین: نشان دهید که

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

که از آن نتیجه می شود:

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

حال به عبارت

$$\langle r_1, r_2 | W_2 | r_1, r_2 \rangle \quad (112)$$

نگاه می کنیم. اگر برهم کنش نداشته باشیم این عبارت ساختار ساده ای پیدا می کند:

■ 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:

$$\langle r_1, r_2 | W_2 | r_1, r_2 \rangle = \begin{vmatrix} 1 & f(r_1 - r_2) \\ f(r_2 - r_1) & 1 \end{vmatrix} = 1 \pm f(r_1 - r_2)^2 \quad (113)$$

که در آن

$$f(r) = e^{-2\pi \frac{r^2}{\lambda^2}}. \quad (114)$$

با توجه به تمرین قبلی و با خلاصه نویسی  $\langle 1, 2 | W_2 | 1, 2 \rangle$  بجای  $\langle r_1, r_2 | W_2 | r_1, r_2 \rangle$  می توانیم بنویسیم

$$\langle 1, 2 | W_2 | 1, 2 \rangle = \langle 1 | W_1 | 1 \rangle \langle 2 | W_1 | 2 \rangle + \langle 1, 2 | U_2 | 1, 2 \rangle \quad (115)$$

که در این حالت ساده عملگر جدید  $U_2$  چیزی است که عنصر ماتریسی اش این است:

$$\langle 1, 2 | U_2 | 1, 2 \rangle := f(r_1 - r_2)^2. \quad (116)$$

به این ترتیب عنصر ماتریسی  $\langle 1, 2 | W_2 | 1, 2 \rangle$  به صورت دو خوشه یک تایی و یک خوشه دوتایی تجزیه شده است. وجود این خوشه دوتایی به دلیل برهم کنش نیست بلکه به دلیل یکسان بودن ذرات و اصل طرد پائولی است. در واقع هر گاه دو ذره از یکدیگر دور باشند، این خوشه دوتایی قابل صرف نظر کردن است یا به عبارت دیگر خوشه دوتایی تشکیل نمی شود. می توان انتظار داشت که در حالت کلی هم وقتی که برهم کنش و پتانسیل بین ذرات وجود دارد، بازهم این ساختار خوشه ای وجود خواهد داشت. در واقع می توان همواره  $U_2$  را مطابق با رابطه (117) تعریف کرد و نوشت:

$$\langle 1, 2 | W_2 | 1, 2 \rangle =: \langle 1 | W_1 | 1 \rangle \langle 2 | W_1 | 2 \rangle + \langle 1, 2 | U_2 | 1, 2 \rangle \quad (117)$$

و یا

$$\langle 1, 2 | U_2 | 1, 2 \rangle := \langle 1, 2 | W_2 | 1, 2 \rangle - \langle 1 | W_1 | 1 \rangle \langle 2 | W_1 | 2 \rangle. \quad (118)$$

به همین ترتیب می توان خوشه های بالاتر را به صورت استقرایی مطابق با روابط زیر و با خلاصه نویسی  $\langle i | W | i \rangle = W(i)$  و نظایر آن تعریف کرد:

$$W(1) =: U(1)$$

$$W(1, 2) =: U(1)U(2) + U(1, 2)$$

$$W(1, 2, 3) =: U(1)U(2)U(3) + U(1, 2)U(3) + U(1, 3)U(2) + U(2, 3)U(1) + U(1, 2, 3)$$

$$W(1, 2, 3, 4) =: U(1)U(2)U(3)U(4)$$

$$+ U(1)U(2)U(3, 4) + U(1)U(3)U(2, 4) + U(1)U(4)(2, 3) \dots$$

$$+ U(1, 2)U(3, 4) + U(1, 3)U(2, 4) + U(1, 4)U(2, 3)$$

$$+ U(1, 2, 3)U(4) + U(1, 2, 4)U(3) + U(1, 3, 4)U(2) + U(2, 3, 4)U(1)$$

$$+ U(1, 2, 3, 4). \quad (119)$$

به عبارت دیگر این روابط عناصر ماتریسی  $U$  ها را به همان شکلی که در مورد ساده بالا گفتیم تعریف می کنند.

■ **تمرین:** روابط بالا را معکوس کنید و عناصر ماتریسی  $U$  را بر حسب عناصر ماتریسی  $W$  بنویسید.

حال به یاد می آوریم که

$$Q_N = \int dr_1 \dots dr_N W(1, 2, \dots, N) \quad (120)$$

و به قراردادی که در ابتدای درس داشتیم توجه می کنیم که می نوشتیم:

$$\langle A \rangle := \int dr_1 dr_2 \dots dr_l A(r_1, r_2, \dots, r_l). \quad (121)$$

بنابراین قرار می دهیم

$$C_l := \langle U(1, 2, \dots, l) \rangle \quad (122)$$

و هم چنین به تقارن مختصه ها در زیر انتگرال توجه کنیم و در نتیجه می توانیم بنویسیم:

$$Q_2 = C_1^2 + C_2$$

$$Q_3 = C_1^3 + 3C_1^2 C_2 + C_3$$

$$\begin{aligned}
 Q_4 &= C_1^4 + 6C_1^2C_2 + 3C_2^2 + 4C_1C_3 + C_4 \\
 \dots &= \dots
 \end{aligned}
 \tag{۱۲۳}$$

و به طور کلی

$$Q_N = \sum'_{m_1, m_2, \dots} \frac{N!}{\prod_{l=1}^l l!^{m_l} m_l!} C_1^{m_1} C_2^{m_2} \dots
 \tag{۱۲۴}$$

دقت کنید که این عبارتهای  $C_l$  دقیقاً همان کارکردی را دارند که عبارت های  $C_l$  در بسط خوشه ای کلاسیک داشتند با این تفاوت که نحوه محاسبه آنها متفاوت است. آنچه که تا در واقع تمامی استدلال های ترکیبیاتی که در آن جا به کار بردیم در اینجا نیز بی کم و کاست برقرارند. نتیجه این خواهد بود:

$$Z_N = \frac{1}{\lambda^{3N} N!} \sum'_{\{m_l\}} \frac{N!}{\prod_{l=1}^l l!^{m_l} m_l!} C_1^{m_1} C_2^{m_2} \dots C_l^{m_l} \dots
 \tag{۱۲۵}$$

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.

می توان عبارت (۱۲۵) را به ترتیب زیر ساده کرد:

$$Z_N = \sum'_{\{m_l\}} \prod_{l=1}^{\infty} \frac{1}{m_l!} \left( \frac{C_l}{l! \lambda^{3l}} \right)^{m_l}
 \tag{۱۲۶}$$

با تعریف

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

و یا

$$b_l := \frac{1}{l! \lambda^{3(l-1)} V} C_l
 \tag{۱۲۷}$$

عبارت (۱۲۶) به شکل زیر در می آید:

$$Z_N = \sum'_{\{m_l\}} \prod_{l=1}^{\infty} \frac{1}{m_l!} \left( \frac{V b_l}{\lambda^3} \right)^{m_l}
 \tag{۱۲۸}$$

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

$$\begin{aligned}
\mathcal{Z}(z, V, T) &= \sum_{N=0}^{\infty} z^N Z_N = \sum_{\{m_l\}=0}^{\infty} \prod_{l=1}^{\infty} \frac{1}{m_l!} \left(\frac{z^l V b_l}{\lambda^3}\right)^{m_l} \\
&= \prod_{l=1}^{\infty} \sum_{m_l=0}^{\infty} \frac{1}{m_l!} \left(\frac{z^l V b_l}{\lambda^3}\right)^{m_l} \\
&= \prod_{l=1}^{\infty} \exp\left(\frac{V}{\lambda^3} z^l b_l\right) \\
&= \exp\left(\frac{V}{\lambda^3} \sum_{l=1}^{\infty} z^l b_l\right) \tag{۱۲۹}
\end{aligned}$$

و در نتیجه

$$\ln \mathcal{Z}(z, V, T) = \frac{PV}{kT} = \frac{V}{\lambda^3} \sum_{l=1}^{\infty} z^l b_l \tag{۱۳۰}$$

و

$$N = z \frac{\partial \ln \mathcal{Z}(z, V, T)}{\partial z} = \frac{V}{\lambda^3} \sum_{l=1}^{\infty} l z^l b_l. \tag{۱۳۱}$$

از ترکیب این دو رابطه به همان شکلی که در مورد گاز کلاسیک دیدیم، می توان به بسط ویریا یعنی رابطه (۵۹) 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 (۶۸) در اینجا نیز برقرارند. تنها چیزی که تفاوت دارد عبارت های مربوط به ضرایب  $b_l$  است که در حالت کلاسیک توسط رابطه (۳۷) و در حالت کوانتومی توسط رابطه (۱۲۷) داده می شوند.

## ۸ محاسبه ضرایب ویریا برای گاز کوانتومی

دیدیم که بسط خوشه ای کوانتومی نیازمند محاسبه ضرایب  $b_l$  مطابق با تعریف (۱۲۷) 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. بنابراین آنچه

که باید محاسبه کنیم عبارت زیر است:

$$I_l := \int d\mathbf{r}_1 \mathbf{r}_2 \cdots \mathbf{r}_l \langle \mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2 \cdots \mathbf{r}_l | e^{-\beta H} | \mathbf{r}'_1, \mathbf{r}'_2 \cdots \mathbf{r}'_l \rangle \quad (132)$$

است که در آن  $(\mathbf{r}'_1, \mathbf{r}'_2 \cdots \mathbf{r}'_l)$  جایگشتی از  $(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2 \cdots \mathbf{r}_l)$  است. اگر طیف هامیلتونی بس ذره ای را می داشتیم می توانستیم بنویسیم

$$I_l := \sum_a \int d\mathbf{r}_1 \mathbf{r}_2 \cdots \mathbf{r}_l e^{-\beta E_a} \Phi_a(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2 \cdots \mathbf{r}_l) \Phi^*(\mathbf{r}'_1, \mathbf{r}'_2 \cdots \mathbf{r}'_l), \quad (133)$$

و مسلم است که این کار امکان ناپذیر است. بنابراین می بایست به روش های تقریبی اکتفا کنیم. طبیعی است که هر چه مرتبه ضریب ویریا بالتر می رود این محاسبه دشوار تر می شود. در این بخش اصول اساسی محاسبه را نشان می دهیم و شرح می دهیم که چگونه می توان از محاسبه طیف هامیلتونی پرهیز کرد و هم چنان با استفاده از بسط های اختلالی ضرایب ویریا را حساب کرد.

نخست دقت می کنیم که

$$b_1 = \frac{1}{V} \int dr U_1(r) = \frac{1}{V} \int dr W_1(r) \quad (134)$$

■ **تمرین:** نشان دهید که همواره داریم

$$b_1 = 1$$

به ای ترتیب عبارت دقیقی برای  $b_1$  داریم. سپس به محاسبه ضریب دوم می پردازیم. داریم

$$\begin{aligned} b_2 &= \frac{1}{\lambda^3 V} \int dr_1 dr_2 U(r_1, r_2) \\ &= \frac{1}{2\lambda^3 V} \int dr_1 dr_2 [W(r_1, r_2) - W(r_1)W(r_2)] \end{aligned} \quad (135)$$

این محاسبه را به طور کامل انجام نمی دهیم و فقط راه کلی اش را ذکر می کنیم. خواننده برای مطالعه حل کامل می تواند به کتاب Pathria مراجعه کند. عنصر اصلی در این محاسبه تعیین عنصر ماتریسی

$$\langle r_1, r_2 | \hat{W} | r'_1, r'_2 \rangle = 2\lambda^6 \langle r_1, r_2 | e^{-\beta H_2} | r'_1, r'_2 \rangle = \quad (136)$$

است که در آن

$$H_2 = \frac{\mathbf{p}_1^2}{2m} + \frac{\mathbf{p}_2^2}{2m} + U(|\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2|)$$

هامیلتونی دو ذره ای است. همانطور که در رابطه (۱۳۳) گفته شد، این مسئله نیازمند یافتن توابع موج معادله شرودینگر دو ذره ای است. اما این مسئله را به راحتی و با تغییر متغیر زیر می توان به یک مسئله تک ذره ای تبدیل کرد.

$$\mathbf{R} = \frac{1}{2}(\mathbf{r}_1 + \mathbf{r}_2), \quad \mathbf{r} = \mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2, \quad \mathbf{P} = \mathbf{p}_1 + \mathbf{p}_2, \quad \mathbf{p} = \frac{1}{2}(\mathbf{p}_1 + \mathbf{p}_2) \quad (137)$$

در نتیجه هامیلتونی به شکل زیر در می آید:

$$H_2 = \frac{\mathbf{P}^2}{4m} + \frac{\mathbf{p}^2}{m} + U(|\mathbf{r}|)$$

که توابع موج آن به شکل

$$\Phi_a(\mathbf{R}, \mathbf{r}) = \Phi_{\mathbf{k}, n}(\mathbf{R}, \mathbf{r}) = A e^{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{R}} \phi_n(\mathbf{r}) \quad (138)$$

هستند. توابع موج  $\phi_n(\mathbf{r})$  با حل کردن مسئله تک ذره ای شرودینگر بدست می آیند. به این ترتیب می توان ضرب دوم ویریا را محاسبه کرد. این محاسبه البته طولانی ولی سراسر است.

در ادامه می خواهیم به شیوه محاسبه ضرایب بالاتر یعنی  $b_l$  ها اشاره کنیم. طبیعتاً برای اختصار فقط به نکات اصلی اشاره می کنیم و محاسبات را به طور کامل نمی نویسیم. نکات اصلی و موانع اصلی را می توان با مطالعه ضریب  $b_3$  فهمید. تعمیم آنچه که در اینجا یاد می گیریم به ضرایب بالاتر علی الاصول ساده است. عنصر اصلی در محاسبه  $b_3$  محاسبه عنصر ماتریسی زیر است:

$$\langle \mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \mathbf{r}_3 | e^{-\beta H} | \mathbf{r}'_1, \mathbf{r}'_2, \mathbf{r}'_3 \rangle, \quad (139)$$

که در آن بردارهای  $(\mathbf{r}'_1, \mathbf{r}'_2, \mathbf{r}'_3)$  جایگشتی از بردارهای  $(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \mathbf{r}_3)$  هستند. طبیعتاً نمی توان این مسئله را به معادله شرودینگر تک ذره ای تقلیل داد و حل کردن مسئله چند ذره ای شرودینگر نیز بسیار سخت است. به ناچار به یک راه حل احتمالی و رتبه به رتبه روی می آوریم. 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.

$$T = \sum_{i=1}^N \frac{P_i^2}{2m} \quad \Omega = \sum_{i < j} \Omega_{ij} \quad (140)$$

فرض این است که برهم کنش ها کوچک هستند و می توانیم یک بسط احتمالی 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:

$$R(\beta) := e^{\beta T} e^{-\beta H}. \quad (141)$$

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

$$\begin{aligned} \frac{dR}{d\beta} &= e^{\beta T} T e^{-\beta H} + e^{\beta T} (-H) e^{-\beta H} \\ &= -e^{\beta T} \Omega e^{-\beta H} \end{aligned} \quad (142)$$

و یا با تعریف

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

$$\frac{dR}{d\beta} = -(e^{\beta T} \Omega e^{-\beta T}) R = -\Omega_I(\beta) R(\beta). \quad (143)$$

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 (۱۴۳) عبارت است از:

$$R(\beta) = I - \int_0^\beta \Omega_I(\beta_1) R(\beta_1) d\beta_1. \quad (144)$$

با تکرار این رابطه به بسط اختلالی زیر می رسیم:

$$R(\beta) = I - \int_0^\beta \Omega_I(\beta_1) d\beta_1 + \int_0^\beta d\beta_1 \int_0^{\beta_1} d\beta_2 \Omega_I(\beta_1) \Omega_I(\beta_2) - \dots \quad (145)$$

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  $R(\beta) = e^{\beta T} e^{-\beta H}$

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



بدست می آوریم:

$$\begin{aligned}
 e^{-\beta H} &= e^{-\beta T} R(\beta) = e^{-\beta T} \\
 &- \int_0^\beta d\beta_1 e^{-(\beta-\beta_1)T} \Omega e^{-\beta_1 T} \\
 &+ \int_0^\beta \int_0^{\beta_1} d\beta_1 d\beta_2 e^{-(\beta-\beta_1)T} \Omega e^{-(\beta_1-\beta_2)T} \Omega e^{-\beta_2 T} \\
 &- \dots
 \end{aligned} \tag{۱۴۶}$$

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. در رتبه صفرم داریم:

$$\begin{aligned}
 \langle r_1, r_2, r_3 | W | r'_1, r'_2, r'_3 \rangle^{(0)} &= 3! \lambda^9 \langle r_1, r_2, r_3 | e^{-\beta T} S | r'_1, r'_2, r'_3 \rangle \\
 &= 3! \begin{vmatrix} f(r_1 - r'_1) & f(r_1 - r'_2) & f(r_1 - r'_3) \\ f(r_2 - r'_1) & f(r_2 - r'_2) & f(r_2 - r'_3) \\ f(r_3 - r'_1) & f(r_3 - r'_2) & f(r_3 - r'_3) \end{vmatrix}
 \end{aligned} \tag{۱۴۷}$$

که در آن

$$f(r) = e^{-2\pi \frac{r^2}{\lambda^2}}. \tag{۱۴۸}$$

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 (۱۴۷) اضافه شود:

$$\langle r_1, r_2, r_3 | W | r'_1, r'_2, r'_3 \rangle^{(1)} = \int_0^\beta d\beta_1 \langle r_1, r_2, r_3 | e^{-(\beta-\beta_1)T} \Omega e^{-\beta_1 T} | r'_1, r'_2, r'_3 \rangle. \tag{۱۴۹}$$

بجای محاسبه طیف انرژی هامیلتونی عنصر ماتریسی بالا را باید محاسبه کنیم. در این عنصر عملگر های  $e^{-\beta T}$  در پایه تکانه قطری هستند و  $\Omega$  نیز در پایه مکان قطری است. بنابراین این انتگرال علی الاصول قابل محاسبه است. آنچه که در این محاسبه رخ داده است در رتبه های بالاتر و هم چنین برای محاسبه دیگر ضرایب ویریا هم رخ می دهد. مسئله مهم این است که راهی سراسر اگر چه طولانی برای محاسبه ضرایب ویریا پیدا کرده ایم که نیازمند یافتن طیف معادله شرودینگر چندذره ای نیست.

■ **تمرین: (موعد تحویل: ۲۶ فروردین ۱۳۹۹):** 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:

$$\langle r_1, r_2, r_3 | W | r'_1, r'_2, r'_3 \rangle^{(1)} = \omega^3 \int d\mathbf{x}_1 d\mathbf{x}_2 d\mathbf{x}_3 e^{-\frac{2\pi}{\lambda^2} (\sum_{i=1}^3 |\mathbf{r}_i - \mathbf{x}_i|^2) - \frac{2\pi}{\mu^2} (\sum_{i=1}^3 |\mathbf{r}'_i - \mathbf{x}_i|^2)} \quad (150)$$

که در آن

$$\lambda = \sqrt{\frac{h^2(\beta - \beta_1)}{2\pi m}} \quad \mu = \sqrt{\frac{h^2(\beta_1)}{2\pi m}}. \quad (151)$$

قرار دادن این عنصر ماتریسی در انتگرال (۱۴۹) منجر به یک انتگرال گاوسی می شود. این محاسبه سراسر ولی طولانی است و بخش نهایی آن حتما 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 نهایتا 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 های آینده به شرح آن خواهیم پرداخت.

## ۹ مسئله اسپین

تا کنون هیچ اسمی از اسپین ذرات نبرده ایم و به نظر می رسد که این درجه آزادی را نادیده گرفته ایم و این در حالی است که اصولا اختلاف آمار ذرات که بوزونی باشند یا فرمیونی بر اساس درجه آزادی اسپینی آنهاست ولی می توان تمام صورت بندی ای که تا کنون ارائه داده ایم با تغییر کوچکی تعمیم داد به نحوی که درجه آزادی اسپین را نیز در بر بگیرد. اگر به روابط بخش های قبل نگاه کنیم نماد خلاصه  $(|1\rangle, |2\rangle, \dots)$  را برای  $(|\mathbf{r}_1\rangle, |\mathbf{r}_2\rangle, \dots)$  و نظایر آن بکار برده ایم. همین نمادهای خلاصه را می توانیم برای اشاره به بردارهای پایه  $(|\mathbf{r}_1, \alpha_1\rangle, |\mathbf{r}_2, \alpha_2\rangle, \dots)$  به کار ببریم که در آن  $|\alpha\rangle = |\pm\rangle$  یک مجموعه بردارهای پایه متعلق به درجه آزادی اسپینی هستند. در این صورت همه روابط قبلی با تغییراتی اندک و مناسب برقرارند. به عنوان مثال به جای رابطه (۱۰۰) خواهیم داشت:

$$|1, 2, \dots, N\rangle_\zeta := \frac{1}{N!} \sum_{P \in S_N} \zeta^{|P|} |P1, P2, \dots, PN\rangle. \quad (152)$$

معنای تفصیلی اش مثلا برای  $N = 2$  این است:

$$|1, 2\rangle_\zeta \equiv |\mathbf{r}_1, \alpha_1, \mathbf{r}_2, \alpha_2\rangle_\zeta = \frac{1}{2}|\mathbf{r}_1, \alpha_1; \mathbf{r}_2, \alpha_2\rangle \pm \frac{1}{2}|\mathbf{r}_2, \alpha_2; \mathbf{r}_1, \alpha_1\rangle \quad (153)$$

به این ترتیب برای دو ذره فرمیونی بردارهای پایه عبارتند از:

$$\begin{aligned} &|r_1, +; r_2, +\rangle - |r_2, +\rangle|r_1, +\rangle \\ &|r_1, -; r_2, -\rangle - |r_2, -\rangle|r_1, -\rangle \\ &|r_1, +; r_2, -\rangle - |r_2, -\rangle|r_1, +\rangle \\ &|r_1, -; r_2, +\rangle - |r_2, +\rangle|r_1, -\rangle. \end{aligned} \quad (154)$$

با ترکیب این بردارهای پایه می توان چهاربردار پایه به شکل زیر ساخت. (توجه کنید که دو بردار اول و دوم چیزی جز بازنویسی همان بردارهای اول و دوم بالا نیستند):

$$\begin{aligned} &(|r_1, r_2\rangle - |r_2, r_1\rangle)|+, +\rangle \\ &(|r_1, r_2\rangle - |r_2, r_1\rangle)|-, -\rangle \\ &(|r_1, r_2\rangle + |r_2, r_1\rangle)(|+, -\rangle - |-, +\rangle) \\ &(|r_1, r_2\rangle - |r_2, r_1\rangle)(|+, -\rangle + |-, +\rangle). \end{aligned} \quad (155)$$

این بردارها به همان شکلی نوشته شده اند که معمولا در درس های ابتدایی مکانیک کوانتومی می بینیم به این معنا که بردارهایی هستند که از ضرب تانسوری بردارهای مکانی و اسپینی ساخته شده اند که هر قسمت متقارن یا پادمتقارن است اما حاصل کل کاملا پادمتقارن است.

■ تمرین: (موعد تحویل: ۹ اردیبهشت ماه ۱۳۹۹)

دو ذره فرمیونی آزاد در نظر بگیرید که هامیلتونی زیر را دارند:

$$H = \frac{\mathbf{p}_1^2}{2m} + \frac{\mathbf{p}_2^2}{2m} - J\sigma_1 \cdot \sigma_2 \quad (156)$$

که در آن  $\sigma = (\sigma_x, \sigma_y, \sigma_z)$  بردار ماتریس های پاولی است. عنصر ماتریسی  $\langle r_1, r_2 | W | r_1, r_2 \rangle$  جای خود را به یک ماتریس چهاربعدهای می دهد که درایه های اسپینی نیز دارد. ماتریس چهاربعدهای

$$\langle 1, 2 | W | 1, 2 \rangle \quad (157)$$

را حساب کنید.

## ۱۰ مسئله ها

■ **تمرین: (موعد تحویل: ۹ اردیبهشت ماه ۱۳۹۹):** یک گاز ایده آل فرمیونی یا بوزونی در نظر بگیرید. در این صورت در عبارت (۱۰۶) هامیلتونی عبارت است از:

$$H = \sum_{i=1}^N \frac{P_i^2}{2m}. \quad (158)$$

الف: با قرار دادن عملگر

$$I = \int d\mathbf{p}_1 d\mathbf{p}_2 \cdots d\mathbf{p}_N |\mathbf{p}_1, \mathbf{p}_2, \cdots \mathbf{p}_N\rangle \langle \mathbf{p}_1, \mathbf{p}_2, \cdots \mathbf{p}_N|$$

در انتگرال طرف راست علی الاصول می توان تابع پارش را حساب کرد. این عبارت را برای  $N = 2$  حساب کنید.

ب: همان محاسبه را برای  $N = 3$  انجام دهید. واضح است که محاسبه تابع پارش از این روش برای تعداد ذرات دلخواه بسیار دشوار خواهد شد. در واقع با این محاسبه متوجه می شویم که حتی برای گاز ایده آل نیز، محاسبه تابع پارش به دلیل یکسان بودن ذرات (که خود را در عملگر  $S$  نشان می دهد،) با دشواری مواجه می شود. به همین دلیل است که در فصل های قبل به جای پایه مختصاتی به پایه فضای فوک<sup>۱۲</sup> یعنی همان پایه شمارش حالت ها یا  $|n_1, n_2, \dots\rangle$  پناه بردیم. در این جا چون ذرات آزاد نیستند و نمی توان انرژی کل ذرات را به مثابه مجموع انرژی تک تک ذرات در نظر بگیریم و در واقع به دلیل وجود پتانسیل که مختصات را می شناسد، فعلا نمی توانیم آن کار را انجام دهیم ولی در فصل های آینده راهی موثر برایش پیدا می کنیم که کوانتتش دوم نام دارد.

<sup>۱۲</sup>Fock Space

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

$$\langle r_1, r_2, \dots, r_N | W_N | r'_1, r'_2, \dots, r'_N \rangle = \begin{vmatrix} f(r_1 - r'_1) & f(r_1 - r'_2) & \dots & f(r_1 - r'_N) \\ f(r_2 - r'_1) & f(r_2 - r'_2) & \dots & f(r_2 - r'_N) \\ \dots & \dots & \dots & \dots \\ f(r_N - r'_1) & f(r_N - r'_2) & \dots & f(r_N - r'_N) \end{vmatrix} \quad (159)$$

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

■ **تمرین:**

عنصر ماتریسی زیر را در نظر بگیرید:

$$W_3(r_1, r_2, r_3) = \begin{vmatrix} 1 & f(r_1 - r_2) & f(r_1 - r_3) \\ f(r_2 - r_1) & 1 & f(r_2 - r_3) \\ f(r_3 - r_1) & f(r_3 - r_2) & 1 \end{vmatrix} \quad (160)$$

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:

$$W_3(r_1, r_2, r_3) \longrightarrow W_2(r_2, r_3). \quad (161)$$

■ **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:

$$W_4(r_1, r_2, r_3, r_4) \longrightarrow W_2(r_1, r_2)W_2(r_3, r_4). \quad (162)$$

■ **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:

$$(163)$$

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