

آزمايل كانونيك

وحيد كرىمى پور- دانشكده فزيك - دانشگاه صنعتى شريف

۱۰ آبان ۱۳۹۸

۱ مقدمه

در درس گذشته فرض كرديم كه سيستم مورد نظر ما كه به تعادل رسيده است يك سيستم بسته است كه با محيط پيرامون خود مبادله انرژى نمى كند يعنى انرژى آن مقدار ثابت E يا مقدارى بين E و $E + dE$ است كه در آن ΔE بسيار بسيار كوچكتر از E است. اگر $\Omega(E, N, X)$ را بتوانيم براى چنين سيستى حساب كنيم كه در آن X ديگر پارامترهاى فزونور سيستم هستند، آنگاه خواهيم داشت

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

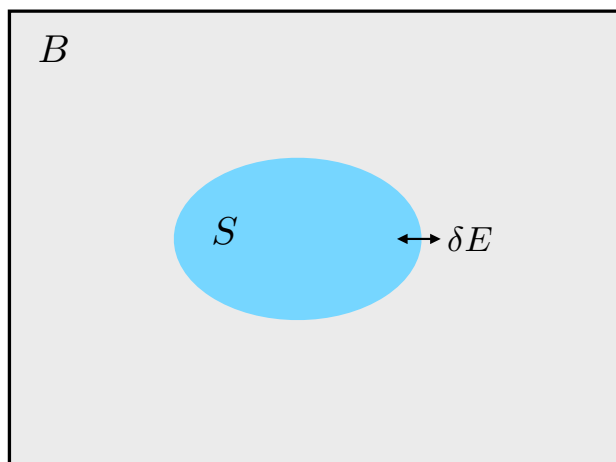
$$\frac{1}{T} = \left(\frac{\partial S}{\partial E} \right)_{N, X}$$

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

در اين روابط J ، و X كميت هاى هستند كه براى هر سيستم كار ترموديناميكى را تعريف مى كنند و به صورت زير در رابطه اصلى ترموديناميك وارد مى شوند:

$$dU = TdS - JdX, \quad (1)$$

يعنى JdX كارى است كه سيستم بر محيط بيرون انجام مى دهد.



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

■ **نکته مهم:** آزمایش های میکروکانونیک و کانونیک در واقع دو نوع متفاوت برای مطالعه سیستم های ترمودینامیکی هستند. چنین نیست که بعضی از سیستم ها را با آزمایش میکروکانونیک و بعضی دیگر را با آزمایش کانونیک مطالعه کنیم. چنانکه خواهیم دید در هر دو آزمایش آنقدر مقدار افت و خیز کمیت ها در مقیاس ماکروسکوپی کوچک است که می توان کمیت های مربوط به هر سیستم را در حال تعادل ثابت در نظر گرفت.

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 و در واقع محیط نسبت به سیستم بی نهایت بزرگ است به نحوی که تبادل انرژی سیستم با منبع هیچ گونه تغییری در دمای منبع ایجاد نمی کند. 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).

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. بیابید 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 هر کدام 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 $i = 1, \dots, 6$ است، تعداد میکروحالت های سیستم بزرگ برابر با $\Omega_2(i)$ باشد. در این صورت تعداد کل میکروحالت های سیستم + محیط برابر است با:

$$\Omega = \Omega_1 + \Omega_2 + \dots + \Omega_6. \quad (2)$$

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

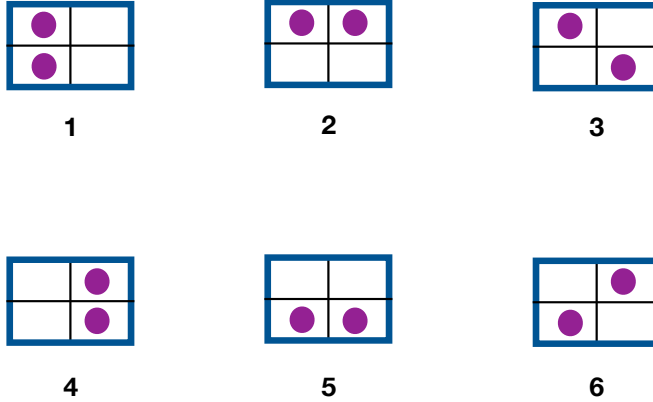
$$P(i) = \frac{\Omega_i}{\Omega} \quad (3)$$

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 E انرژی کل سیستم است. بنابراین باید بنویسیم:

$$P(i) = \frac{\Omega_2(E - E_i)}{\Omega} \quad (4)$$

حال به این نکته توجه می کنیم که $E_1 \ll E$ 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 بسیار تیزی است. در واقع اگر تعداد درجات آزادی منبع را با N_2 نشان دهیم، می دانیم

¹ Toy Model



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

که $\Omega_2(E - E_1) \propto (E - E_1)^{N_2}$ 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:

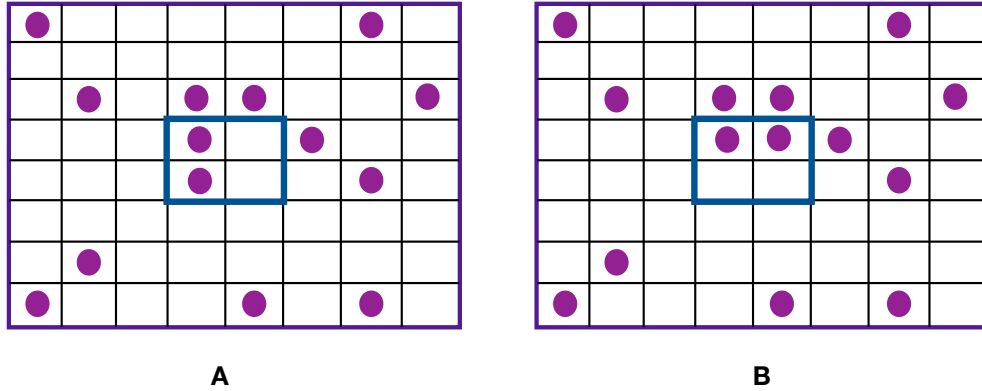
$$(E - E_1)^{N_2} = E^{N_2} - N_2 E_1 E^{N_2-1} + O(E_1^2)$$

زیرا جمله بعدی که در نظر نگرفته ایم عبارت است از

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

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 به عنوان تابعی حول $E_1 = 0$ بسط داد و نوشت:

$$\begin{aligned} \ln P_1(i) &= \ln \Omega_2(E - E_1) \\ &= \ln \Omega_2(E) - E_1 \left. \frac{\partial \ln \Omega_2(E)}{\partial E} \right|_{E_1=0} \end{aligned}$$



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.

$$= c - \beta E_1 \quad (5)$$

که در آن

$$\beta = \left. \frac{\partial \ln \Omega_2(E)}{\partial E} \right|_{E_1=0} = \frac{1}{kT}$$

یک ضریب ثابت است که بستگی به E_1 ندارد. دقت کنید که این مشتق در نقطه ای محاسبه شده است که انرژی داخل سیستم یعنی E_1 برابر صفر در نظر گرفته شده است، اما در تعریف منبع این خاصیت نهفته است که اگر دمای آن ربطی به میزان انرژی سیستم ندارد چرا که سیستم بی نهایت از منبع کوچک تر است و تغییر انرژی آن تاثیری در دمای منبع ندارد.

یادآوری می کنیم که در عبارت بالا E_1 انرژی میکروحالت 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 می‌توانیم 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 میکروحالت i باشد برابر است با:

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

که در آن E_i انرژی میکروحالت i است. ثابت Z از شرط بهنجارش احتمالات بدست می‌آید و برابر است با:

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

این رابطه مشخصه اصلی آزنابل کانونیک است که احتمال وجود سیستم در میکروحالت‌های مختلف اش را به دست می‌دهد و در بنای مکانیک آماری اهمیت اساسی دارد. دقت کنید که طرف چپ احتمال این است که سیستم در یک میکروحالت مشخص i باشد که این سیستم انرژی E دارد. ممکن است میکروحالت‌های متعددی وجود داشته باشند که انرژی آنها برابر با E باشد. این تعداد را با $g(E)$ نشان می‌دهیم. اگر علاقمند به دانستن احتمال این هستیم که سیستم دارای انرژی E باشد، می‌بایست احتمال تمام این میکروحالت‌ها را با هم جمع کنیم. در نتیجه خواهیم داشت:

$$P(E) = \frac{1}{Z} g(E) e^{-\beta E}, \quad (6)$$

که در آن

$$Z = \sum_E g(E) e^{-\beta E}. \quad (7)$$

خواننده هشیار می‌تواند به این نکته دقت کند که در واقع $g(E)$ همان تعداد میکروحالت‌های سیستم است وقتی که سیستم انرژی E دارد و شاید نام بهترش می‌تواند $\Omega(E)$ و یا حتی بهتر از آن $\Omega(N, V, E)$ باشد. در این صورت رابطه (۷) را می‌توان به صورت زیر نوشت:

$$Z(N, V, T) = \sum_E \Omega(N, V, E) e^{-\beta E}. \quad (8)$$

این رابطه اولاً نشان می‌دهد که تابع پارش تابعی از چه نوع متغیرهایی است و ثانياً نشان می‌دهد که در واقع تابع پارش یک نوع تابع مولد برای کمیت $\Omega(N, V, E)$ است. بنابراین رفتن از آزنابل میکروکانونیک به آزنابل کانونیک به این صورت انجام شده که به جای کار با تابع

$\Omega(N, V, E)$ که به دلیل ثابت بودن انرژی کار با آن خیلی سخت بود، با تابع مولد آن یعنی $Z(N, V, T)$ کار کنیم. در ادامه این درس به یاد می‌سپاریم که Z علاوه بر دما به پارامترهای دیگر سیستم نظیر حجم، تعداد ذرات یا احیاناً پارامترهای دیگر مثل میدان مغناطیسی و نظایر آن نیز بستگی دارد.

در آنزامل میکروکانونیک دیدیم که همه چیز از $\Omega(E)$ بدست می‌آید. در آنزامل کانونیک خواهیم دید که همه چیز از Z که آن را تابع پارش^۲ می‌گوییم بدست می‌آید. بازهم خواننده دقیق می‌تواند 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، می‌توان 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 می‌بایست محاسبه کرد، زیرا همه کمیت های ترمودینامیکی دیگر از روی آن بدست می‌آیند. نخست متوسط انرژی را حساب می‌کنیم که آن را با U نشان می‌دهیم. 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 آنترپی

رابطه آنترپی با این احتمالات چیست؟ این سوالی است که در این بخش می‌خواهیم به آن پاسخ دهیم. از این نکته آغاز می‌کنیم که آنترپی یک کمیت فزونور است. بنابراین در شکل (۱) آنترپی سیستم به علاوه آنترپی محیط برابر با آنترپی کل خواهد بود. آنترپی کل مربوط به یک سیستم بسته است و مقدار آن را می‌دانیم. بنابراین می‌توانیم بنویسیم:

$$S_S + S_B = S_{total} = k \ln \Omega. \quad (۹)$$

هرگاه عبارتی برای آنترپی محیط یعنی S_B بدست بیاوریم، رابطه بالا به ما نشان خواهد داد که آنترپی سیستم چقدر است. می‌دانیم که محیط B خیلی بزرگ است و تعداد میکروحوال هایش نیز خیلی بزرگ است. هرگاه سیستم در یک حالت معین i با انرژی E_i باشد، آنگاه می‌توان این

^۲ Partition Function

محیط را یک سیستم بسته در نظر گرفت که همه میکروحالت 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 میکروحالت 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:

$$S_B = \sum_i P_i S_i = k \sum_i P_i \ln \Omega_i. \quad (10)$$

بنابراین با توجه به رابطه (۹) خواهیم داشت:

$$S_S = S_{total} - S_B = k \ln \Omega - k \sum_i P_i \ln \Omega_i. \quad (11)$$

اما می توان این رابطه را به صورت زیر نوشت:

$$\begin{aligned} S_S &= k(P_1 + P_2 + \dots + P_i + \dots) \ln \Omega - k \sum_i P_i \ln \Omega_i \\ &= -k \sum_i P_i \ln \frac{\Omega_i}{\Omega} = -k \sum_i P_i \ln P_i. \end{aligned} \quad (12)$$

به این ترتیب به یک عبارت آنتروپی برحسب احتمالات اشغال میکروحالت ها می رسم:

$$S = -k \sum_i P_i \ln P_i. \quad (13)$$

آنتروپی مقدار ماکزیمم اش را وقتی اختیار می کند که داشته باشیم $P_i = \frac{1}{\Omega_S}$ که در آن تعداد کل میکروحالت 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 میکروحالت 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

$$S = k(\ln Z + \beta U). \quad (14)$$

با بازنویسی رابطه (۱۴) 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

$$dF = -SdT - PdV, \quad (15)$$

بدست می آوریم:

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

می دانیم که برای یک سیستم دلخواه رابطه (۱۵) جای خود را به رابطه زیر می دهد

$$dF = -SdT + JdX,$$

که در آن X و J به ترتیب جابجایی و نیروی تعمیم یافته هستند. در این صورت برای یک سیستم دلخواه خواهیم داشت:

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

حال بیاید میزان افت و خیز انرژی را در آزمایش 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

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

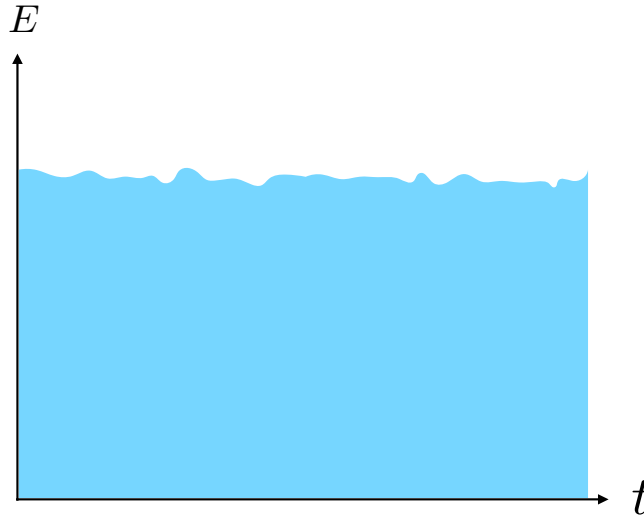
بنابراین میزان نسبی افت و خیز در مقایسه با مقدار خود انرژی برابر خواهد بود با:

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

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

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



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

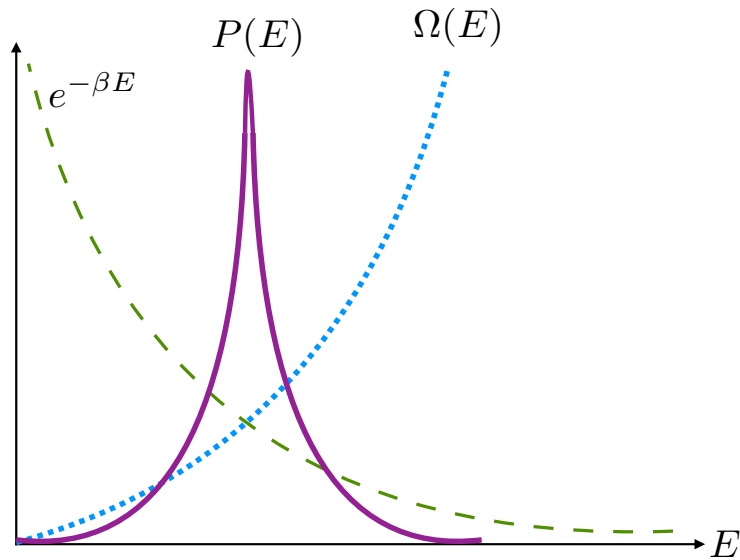
و این نشان می دهد که

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

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 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 معمولاً رفتاری مثل $\Omega(E) \sim cE^{\alpha N}$ دارد که در



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.

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.

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 آنرا مبل

میکروکانونیک و یا این اصل که $P(i) = \frac{e^{-\beta E_i}}{Z}$ در آزمایش کانونیک برای همه سیستم چه کلاسیک و چه کوانتومی صادق است. این اصول بنیادی ربطی به کلاسیک بودن یا کوانتومی بودن دستگاه فیزیکی ندارند.

■ 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

دلیل روی آوردن ما به آزمایش کانونیک این بود که کارکردن با آن بسیار بسیار آسان تر از آزمایش میکروکانیک است. در واقع دیدیم که حتی برای مطالعه بعضی از سیستم های بدون برهمکنش مثل گاز ایده آل، یا مغناطش ناشی از یک مجموعه از ذرات اسپین یک یا بالاتر ناچاریم یا یک محاسبه هندسی نسبتاً دشوار را انجام دهیم یا اینکه یک محاسبه ترکیبیاتی پیچیده را به پایان ببریم. همه این دشواری ها در آزمایش کانونیک برطرف می شوند و همه چیز خلاصه می شود در تابع پارش که محاسبه اش به مراتب ساده تر است. در واقع تابع پارش مهمترین کمیتی است که می بایست محاسبه کنیم چرا که همه خواص ترمودینامیکی از این تابع بدست می آیند.

نخست عبارت تابع پارش را به روش بهتری بازنویسی می کنیم. هرگاه سیستم دارای درجات آزادی گسسته باشد می نویسیم:

$$Z = \sum_n e^{-\beta E_n} \quad (16)$$

که در آن n شماره میکروحالت و E_n انرژی میکروحالت است. دقت کنید که گسسته بودن الزاما به معنای این نیست که با یک سیستم کوانتومی سروکار داریم.

هرگاه درجات آزادی یک سیستم پیوسته باشد (مثل تکانه و مختصات) می نویسیم

$$Z = \int d\eta e^{-\beta H(\eta)} \quad (17)$$

که در آن η در بر دارنده همه مختصات پیوسته سیستم است.

و بالاخره هرگاه سیستم کوانتومی در نظر داشته باشیم می نویسیم:

$$Z = \sum_n e^{-\beta E_n} = \sum_n e^{-\beta E_n} |n\rangle\langle n| = Tr(e^{-\beta \hat{H}}). \quad (18)$$

■ **یادآوری:** خیلی از اوقات برای نشان دادن هرکدام از این روابط به صورت یکنواخت از نماد Tr برای نشان دادن جمع روی همه میکرواحالت ها استفاده می کنیم.

در ادامه خواهیم دید که محاسبه تابع پارش لاقفل برای سیستم های بدون برهم کنش تا چه اندازه ساده است. حال سعی می کنیم نحوه محاسبه این تابع را در مثال های مختلف شرح دهیم. قبل از مطالعه مثال های مختلف یک خاصیت مهم تابع پارش را توضیح می دهیم.

■ یک خاصیت مهم تابع پارش:

یک سیستم کلاسیک در نظر بگیرید با دو دسته متغیر η و ξ که از هم مستقل هستند. هم چنین فرض کنید که هامیلتونی چنین سیستمی به صورت زیر باشد:

$$H = H_1(\eta) + H_2(\xi). \quad (19)$$

در این صورت تابع پارش برابر خواهد بود با:

$$Z(\beta) = \int d\eta d\xi e^{-\beta(H_1(\eta)+H_2(\xi))} = \int d\eta e^{-\beta H_1(\eta)} \times \int d\xi e^{-\beta H_2(\xi)} = Z_1(\beta)Z_2(\beta). \quad (20)$$

آنچه که برای یک سیستم کلاسیک گفتیم برای یک سیستم کوانتومی نیز با تغییر واژگان مناسب برقرار است. فرض کنید که فضای هیلبرت یک سیستم ضرب تانسوری دو فضاست و هامیلتونی نیز به شکل زیر است:

$$\hat{H} = \hat{H}_1 \otimes I + I \otimes \hat{H}_2 \quad (21)$$

که در آن \hat{H}_1 و \hat{H}_2 هامیلتونی هایی هستند وابسته به متغیرهای مخصوص به خود که به ترتیب روی فضای اول و دوم اثر می کنند. در این صورت خواهیم داشت:

$$\begin{aligned} Z(\beta) &= \text{Tr}(e^{-\beta\hat{H}}) = \text{Tr}(e^{-\beta(\hat{H}_1 \otimes I + I \otimes \hat{H}_2)}) \\ &= \text{Tr}(e^{-\beta(\hat{H}_1 \otimes I)} e^{-\beta(I \otimes \hat{H}_2)}) \\ &= \text{Tr}((e^{-\beta H_1} \otimes I)(I \otimes e^{-\beta H_2})) \\ &= \text{Tr}(e^{-\beta H_1} \otimes e^{-\beta H_2}) = \text{Tr}(e^{-\beta H_1}) \text{Tr}(e^{-\beta H_2}) = Z_1(\beta) Z_2(\beta) \end{aligned} \quad (22)$$

نتیجه دیگر این قضیه این است که حتی اگر یک ذره داشته باشیم که دو نوع متغیر متفاوت داشته باشد، که از هم مستقل باشند، یعنی هامیلتونی اش به شکل (۱۹) باشد، آنگاه تابع پارش اش را می توان به صورت حاصل ضرب دو تابع پارش جداگانه نوشت که هر کدام تنها در بردارنده یکی از متغیرهاست.

■ تابع پارش برای دستگاه های بس ذره ای بدون برهم کنش

بسیاری از اوقات سیستمی داریم متشکل از ذراتی که با یک دیگر برهم کنش ندارند و هر ذره به تنهایی تحت یک پتانسیل خارجی است. گاز ایده آل یا مجموعه ای از اتم ها که تنها با یک میدان مغناطیسی خارجی برهم کنش دارند یا مجموعه ای از اتم ها که در یک پتانسیل هارمونیک گیر افتاده اند نمونه هایی از این نوع سیستم ها هستند. در این جا با دو نوع سیستم سروکار خواهیم داشت:

یک - سیستم متشکل از ذرات جایگزیده^۳ مثل اتم های یک جامد مغناطیسی. در چنین حالتی تابع پارش به سادگی برابر می شود با:

$$Z_N(\beta) = (Z_1(\beta))^N, \quad (23)$$

که در آن $Z_1(\beta)$ تابع پارش یک ذره است.

دو - سیستم متشکل از ذراتی که جایگزیده نیستند. مثل گاز ایده آل. در چنین حالتی برای شمارش صحیح میکروحالت های متمایز می

بایست تابع پارش را بر $N!$ تقسیم کنیم،

$$Z = \frac{1}{N!} \int d\eta_1 d\eta_2 \cdots d\eta_N e^{-\beta H(\eta_1) - \beta H(\eta_2) - \cdots - \beta H(\eta_N)} = \frac{1}{N!} Z_1^N. \quad (24)$$

^۳ localized particles

دلیل این نحوه جلوگیری از دوباره شماری میکروحالات ها که ربطی به کلاسیک بودن یا کوانتومی بودن سیستم ها ندارد و فقط در دماهای بالا و چگالی های کم درست است، به تفصیل در درس پیشین توضیح داده شده است. به این ترتیب تابع پارش یک سیستم بس ذره ای بدون برهم کنش همواره تبدیل می شود به محاسبه تابع پارش یک سیستم تک ذره ای. بنابراین برای یک سیستم بس ذره ای کوانتومی نیز که ذرات آن با هم برکنش نداشته باشند، تنها کافی است تابع پارش یک ذره را حساب کنیم چرا که برای این سیستم ها نیز رابطه (۲۳) برقرار است. البته باید تاکید کنیم که این رابطه فقط برای وقتی است که فضای هیلبرت N ذره به صورت حاصل ضرب فضای هیلبرت یک ذره نوشته شود. از آنجا که برای سیستم های بوزونی و فرمیونی چنین ویژگی ای برقرار نیست، رابطه (۲۳) نیز برای این سیستم ها صحیح نیست. این موضوع در درسهای آینده به تفصیل مورد بحث قرار خواهد گرفت. پس از این مقدمات می توانیم به مطالعه مثال های خاص پردازیم.

۴ گاز ایده آل

گاز ایده آل از ذرات آزاد به جرم m تشکیل شده است. در ساده ترین حالت فرض ما این است که این ذرات به صورت نقطه ای هستند و تنها مختصاتی که دارند تکانه و موقعیت آنهاست. برای عمومیت فرض هم می کنیم که ذرات در فضای d بعدی حرکت می کنند. چون ذرات بدون برهم کنش اند، پس کافی است که تابع پارش یک ذره را محاسبه کنیم. بدست می آوریم:

$$Z_1 = \int \frac{d\mathbf{x}d\mathbf{p}}{h^d} e^{-\frac{\beta \mathbf{p}^2}{2m}} = \frac{V^d}{h^d} (2\pi mkT)^{\frac{d}{2}} \quad (25)$$

و یا

$$Z_1 = V^d \left(\frac{mkT}{2\pi\hbar^2} \right)^{\frac{d}{2}}. \quad (26)$$

با تعریف

$$\lambda_{th} := \sqrt{\frac{h}{2\pi mkT}} \quad (27)$$

به عنوان طول موج گرمایی λ_{th} تابع پارش یک سیستم N ذره ای به صورت زیر در می آید:

$$Z_N = \frac{1}{N!} \left(\frac{V}{\lambda_{th}^d} \right)^N. \quad (28)$$

Thermal Wavelength[†]

اما معنای طول موج گرمایی چیست؟ اگر رابطه دوبرویی یعنی $\lambda := \frac{h}{p}$ را به یاد بیاوریم و هم چنین به رابطه $E = \frac{p^2}{2m}$ فکر کنیم و این که متوسط انرژی یک ذره در دمای T از مرتبه kT است را نیز در نظر بگیریم، متوجه می شویم که طول موج گرمایی در واقع طول موج دوبروی یک ذره در دمای T است. می توان فکر کرد که این طول موج میزان گستردگی تابع موج یک ذره را نشان می دهد. به این ترتیب می توان یک توصیف فیزیکی خیلی ساده و ملموس از معنای رابطه (۲۸) ارائه داد. شکل (۶) اساس چنین توضیحی را نشان می دهد. هرگاه کل فضا را به اتاقک هایی به حجم λ_{th}^d تعداد کل اتاقک ها برابر خواهد بود با

$$M = \frac{V}{\lambda_{th}^d}.$$

هرگاه تعداد ذرات یعنی N از تعداد اتاقک ها خیلی کمتر باشد، عبارت (۲۸) چیزی نیست جز تعداد راه های قرارگرفتن N ذره در M اتاقک، یعنی $Z_N = \frac{1}{N!} M^N$. به این ترتیب محاسبه در آزنابل کانونیک نیز از نظر شهودی تبدیل به نوعی شمارش تعداد میکرواحالت ها می شود. البته این نوع شمارش وقتی معتبر است که شرط $\frac{N}{M} \ll 1$ معتبر باشد. این شرط را به صورت زیر می توان نوشت:

$$n\lambda^d \ll 1 \quad (۲۹)$$

که در آن n چگالی ذرات است. این شرط در واقع رژیم یا ناحیه کلاسیک را تعریف می کند، یعنی شرایطی که دما به اندازه کافی بالا و چگالی به اندازه کافی پایین است. در غیر این صورت نحوه شمارش بالا درست نیست و ما وارد رژیم یا ناحیه کوانتومی می شویم که داستان دیگری است که در فصل های آینده پی خواهیم گرفت.

باز می گردیم به گاز متشکل از ذرات آزاد که در رژیم کلاسیک قرار دارد و تابع پارش آن با رابطه (۲۸) داده می شود. برای چنین سیستمی انرژی متوسط برابر است با:

$$U_N = -\frac{\partial}{\partial \beta} \ln Z_N = -\frac{\partial}{\partial \beta} \ln \frac{Z_1^N}{N!} \quad (۳۰)$$

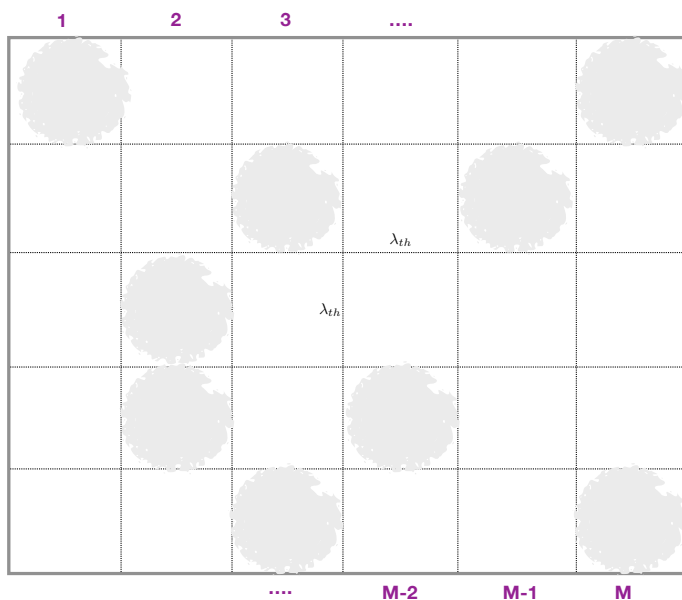
و در نتیجه

$$U_N = -\frac{\partial}{\partial \beta} [N \ln Z_1 - \ln N!] = NU_1, \quad (۳۱)$$

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.



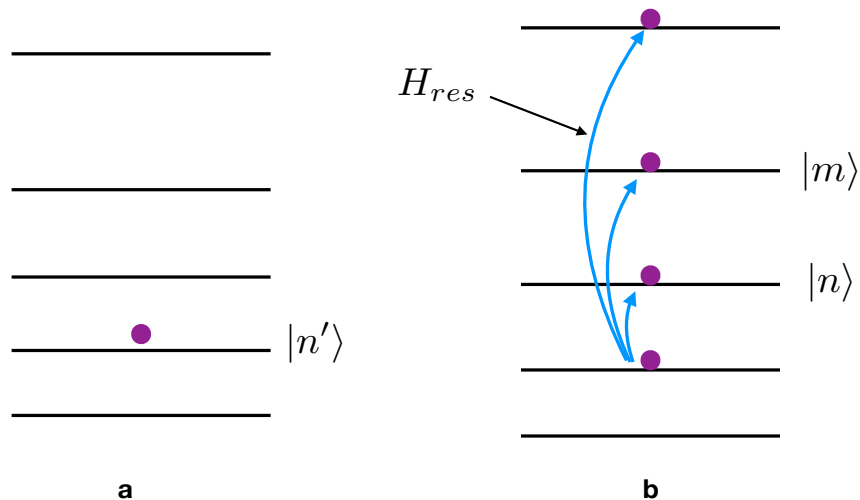
شکل ۶: رژیم کلاسیک وقتی است که شرط $n\lambda^d = \frac{N}{M} \ll 1$ برقرار می شود. در این رژیم تابع پارش برابر است با (۲۸).

■ تمرین: برای یک گاز ایده آل در بعد دلخواه، کمیت های انرژی متوسط، انرژی آزاد هلمهولتز، و آنتروپی را حساب کنید. معادله حالت را مشخص کنید. رابطه دو کمیت PV و U را در بعد دلخواه بدست آورید.

به دو نکته مهم توجه می کنیم.

■ 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 میکرو حالت 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^۵ هستند که باعث می شوند سیستم دائما از یک ویژه حالت \hat{H} به یک ویژه حالت دیگر \hat{H} منتقل شود، شکل (۷).

^۵Residual Interactions



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

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.

■ نکته ۲: با توجه به آنچه که گفتیم، حالت کوانتومی سیستم، یک حالت خالص^۶ نیست، بلکه یک حالت آمیخته^۷ است که در در مکانیک کوانتومی آن را با یک ماتریس چگالی نمایش می دهیم:

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

Pure State^۶
Mixed State^۷

و یا به طور فشرده تر

$$\rho = \frac{1}{Z} e^{-\beta H}. \quad (32)$$

۱.۴ محاسبه تابع پارش گاز ایده آل با در نظر گرفتن مکانیک کوانتومی

در بخش های قبلی تابع پارش یک ذره آزاد (درواقع گاز ایده آل) را با استفاده از مکانیک کلاسیک محاسبه کردیم. اکنون می خواهیم همان محاسبه را با استفاده از مکانیک کوانتومی انجام دهیم، یعنی گسسته بودن سطوح انرژی را در نظر بگیریم. خواهیم دید که وقتی دما بالاست به همان نتیجه کلاسیک خواهیم رسید. تابع پارش Z_1 را با جمع کردن روی ترازهای انرژی محاسبه می کنیم. ۴ 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, n_z مشخص می شود:

$$\epsilon_{\mathbf{n}} = \epsilon_{n_x, n_y, n_z} = \frac{\hbar^2 \pi^2}{2m L^2} (n_x^2 + n_y^2 + n_z^2). \quad (33)$$

تابع پارش یک ذره برابر می شود با:

$$Z_1 = \sum_{n_x, n_y, n_z=0}^{\infty} e^{-\beta \frac{\hbar^2 \pi^2}{2m L^2} (n_x^2 + n_y^2 + n_z^2)} =: I^3 \quad (34)$$

که در آن

$$I := \sum_{n=0}^{\infty} e^{-\beta \frac{\hbar^2 \pi^2}{2m L^2} n^2} \quad (35)$$

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

$$q^2 = \beta \frac{\hbar^2 \pi^2}{m L^2} n^2, \quad (36)$$

یا

$$q = \frac{\hbar \pi}{\sqrt{m k T}} \frac{n}{L}. \quad (37)$$

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

$$\Delta q = \frac{\hbar \pi}{\sqrt{m k T L}} \Delta n. \quad (38)$$

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

$$I = \sum_{q_i} (\Delta n_i) e^{-\beta \frac{1}{2} q_i^2} = \int_0^{\infty} \frac{L \sqrt{mkT}}{\hbar \pi} dq e^{-\frac{1}{2} q^2}. \quad (39)$$

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

$$Z_1 = \frac{V}{h^3} \left(\frac{2\pi m}{\beta} \right)^{\frac{3}{2}} = \frac{V}{\lambda_{th}^3} \quad (40)$$

و

$$Z_N = \frac{1}{N!} \left(\frac{V}{\lambda_{th}^3} \right)^N \quad (41)$$

که با نتیجه ای که قبلا بدست آوردیم یکسان است.

با این نتیجه ممکن است از خود سوال کنیم پس چه فرقی بین یک گاز کلاسیک و گاز کوانتومی وجود دارد؟ چرا مطالعه یک گاز کوانتومی که ذرات اش سطوح انرژی گسسته دارند بازم به همان تابع پارش کلاسیک منجر شد؟ پاسخ این است که ما واقعا ذره آزاد را در رژیم کوانتومی مطالعه نکردیم بلکه نحوه محاسبه ما از جمع بین روی سطوح انرژی در رابطه (39) در بردارنده یک فرض اساسی بود و آن اینکه جملات متوالی جمع همه نزدیک به هم هستند و به همین سبب جمع را می توان به صورت یک انتگرال تقریب زد. این نزدیک بودن به این معنی است که وقتی n را تغییر می دهیم، تابع درون جمع و یا متغیر q به اندازه خیلی کمی تغییر می کند که معنایش این است که عبارت $\frac{\lambda_{th}}{L} \sim \frac{\hbar \pi}{\sqrt{mkTL}}$ بسیار کوچک است. در این جا عملا گسسته بودن سطوح انرژی ذرات را از یاد برده ایم. اما اشکال خیلی مهم تر این است که در دماهای پایین و چگالی های بالا اصولا روش درست شمارش میکرواحالت ها دیگر تقسیم تعداد ظاهری آنها بر $N!$ نیست. دلیل این نکته را در درس های گذشته به تفصیل توضیح داده ایم.

■ تمرین: فرض کنید که دو ذره ناهمسان در یک اتاقک داریم. هر ذره بیش از دو تراز انرژی ندارد. این دو تراز انرژی ϵ_1 و ϵ_2 هستند، تابع پارش این سیستم را در دمای T حساب کنید. سپس فرض کنید که این دو ذره همسان هستند و تابع پارش را دوباره حساب کنید.

■ تمرین: فرض کنید که سه ذره ناهمسان در یک اتاقک داریم. هر ذره بیش از دو تراز انرژی ندارد. این دو تراز انرژی

ϵ_1 و ϵ_2 هستند، تابع پارش این سیستم را در دمای T حساب کنید. سپس فرض کنید که این سه ذره همسان هستند و تابع پارش را دوباره حساب کنید.

۲.۴ قضیه همپاری انرژی

قضیه همپاری انرژی^۸ 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:

$$H(q_1, q_2, \dots, q_N) = \alpha q_1^2 + H'(q_2, q_3, \dots, q_N) \quad (۴۲)$$

در این صورت تابع پارش برابر می شود با:

$$Z = c \int dq_1 dq_2 \dots dq_N e^{-\beta H(q_1, q_2, \dots, q_N)} = \int dq_1 e^{-\beta \alpha q_1^2} Z' \quad (۴۳)$$

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:

$$Z(\beta) = \left(\frac{\pi}{\beta\alpha}\right)^{\frac{1}{2}} Z'(\beta) \quad (۴۴)$$

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

$$U = \frac{1}{2\beta} - \frac{\partial}{\partial \beta} \ln Z'(\beta) = \frac{1}{2}kT + U'. \quad (۴۵)$$

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.

۵ نوسانگرهای هارمونیک مستقل از هم

در این بخش می خواهیم مکانیک آماری یک مجموعه از نوسانگرهای هارمونیک مستقل از هم را مطالعه کنیم. چنین سیستمی در بسیاری از پدیده های فیزیک رخ می دهد که در انتهای این بخش به یکی از مهمترین آنها یعنی ظرفیت گرمایی ویژه جامدات اشاره می کنیم. هامیلتونی چنین سیستمی به شکل زیر است:

^۸Equipartition of Energy

$$H = \sum_{i=1}^N \frac{P_i^2}{2m} + \sum_{i=1}^N \frac{1}{2} m \omega_i^2 q_i^2, \quad (46)$$

۱.۵ نوسانات کلاسیک

تابع پارش این سیستم برابر است با:

$$Z = \int \prod_{i=1}^N \left(\frac{dq_i dp_i}{h} \right) e^{-\beta H} = \prod_{i=1}^N \int \frac{dq_i dp_i}{h} e^{-\beta \left(\frac{p_i^2}{2m} + \frac{1}{2} m \omega_i^2 q_i^2 \right)} \quad (47)$$

و پس از محاسبه انتگرال ها

$$Z = \prod_{i=1}^N \frac{1}{h} \sqrt{\frac{2\pi m}{\beta}} \sqrt{\frac{2\pi}{\beta m \omega_i^2}} = \prod_{i=1}^N \left(\frac{kT}{\hbar \omega_i} \right). \quad (48)$$

در نتیجه

$$F = -kT \sum_{i=1}^N \ln \left(\frac{kT}{\hbar \omega_i} \right). \quad (49)$$

بنابر انرژی متوسط برابر خواهد بود با:

$$U = -\frac{\partial}{\partial \beta} \ln Z = NkT \quad (50)$$

ظرفیت گرمایی این جامد برابر خواهد بود با:

$$C = \frac{\partial U}{\partial T} = Nk, \quad (51)$$

که در همه دماها ثابت است. برای یک جامد سه بعدی ظرفیت گرمایی ویژه (ظرفیت گرمایی به ازای هر مول) برابر خواهد بود با

$$C_V = 3R \quad (52)$$

زیرا تعداد نوسانگرهای این جامد سه برابر تعداد اتمهاست. این نتیجه در دماهای بالا بخوبی با نتایج تجربی موافق است. اما در دماهای پایین ظرفیت گرمایی مشاهده شده به سمت صفر میل می کند که به کلی با این نتیجه مابینت دارد.

■ تمرین: آنتروپی این جامد و هم چنین انرژی آزاد هلمهولتز را حساب کنید.

۲.۵ نوسانات کوانتومی

دلیل عدم مطابقت ظرفیت گرمایی جامدات با نتایج تجربی این است که در دماهای پایین گسستگی سطوح انرژی نوسانگرها نقش مهمی بازی می‌کند، این نکته ای است که در محاسبه ظرفیت گرمایی به شکلی که در بخش گذشته دیدیم نادیده انگاشته شده است. حال همان مجموعه از نوسانگرها را به صورت کوانتومی در نظر می‌گیریم. در این صورت هامیلتونی به صورت یک عملگر نوشته می‌شود:

$$H = \sum_{i=1}^N \frac{\hat{p}_i^2}{2m} + \frac{1}{2} \omega_i \hat{q}_i^2 \quad (۵۳)$$

از مکانیک کوانتومی می‌دانیم که این هامیلتونی را می‌توان به صورت زیر نوشت:

$$H = \sum_{i=1}^N \hbar \omega_i \left(a_i^\dagger a_i + \frac{1}{2} \right) \quad (۵۴)$$

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 می‌شوند:

$$H|n_1, n_2, \dots, n_N\rangle = E_{\mathbf{n}}|n_1, n_2, \dots, n_N\rangle \quad (۵۵)$$

که در آن

$$E_{\mathbf{n}} = \sum_{i=1}^N \hbar \omega_i \left(n_i + \frac{1}{2} \right), \quad n_i = 0, 1, 2, \dots \quad (۵۶)$$

تابع پارش برابر خواهد بود با:

$$Z_N = \sum_{n_1, n_2, \dots, n_N} e^{-\beta \sum_{i=1}^N \hbar \omega_i \left(n_i + \frac{1}{2} \right)}. \quad (۵۷)$$

محاسبه Z_N ساده است:

$$Z_N = \prod_{i=1}^N \left(\sum_{n_i} e^{-\beta \hbar \omega_i \left(n_i + \frac{1}{2} \right)} \right) = \prod_{i=1}^N Z_i, \quad (۵۸)$$

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

$$\begin{aligned} Z_i &= e^{-\beta \hbar \frac{\omega_i}{2}} \frac{1}{1 - e^{-\beta \hbar \omega_i}} = \frac{1}{e^{\beta \hbar \omega_i / 2} - e^{-\beta \hbar \omega_i / 2}} \\ &= \frac{1}{2 \sinh \frac{\beta \hbar \omega_i}{2}}. \end{aligned} \quad (۵۹)$$

بنابراین

$$Z_N = \prod_{i=1}^N \frac{1}{2 \sinh \frac{\beta \hbar \omega_i}{2}}. \quad (60)$$

انرژی U_N برابر خواهد بود با:

$$U_N = -\frac{\partial}{\partial \beta} \ln Z_N = -\frac{\partial}{\partial \beta} \sum_{i=1}^N \ln Z_i = \sum_{i=1}^N U_i, \quad (61)$$

که در آن U_i انرژی متوسط یک نوسانگر است:

$$U_i = -\frac{\partial}{\partial \beta} \ln \frac{1}{2 \sinh \frac{\beta \hbar \omega_i}{2}} = \frac{\hbar \omega_i}{2} \coth \frac{\beta \hbar \omega_i}{2}. \quad (62)$$

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

$$U = \frac{\hbar \omega}{2} \coth \frac{\hbar \omega}{2kT} \quad (63)$$

و یا

$$U = kT f(x) \quad (64)$$

که در آن $f(x) = x \coth x$ تابعی از پارامتر $x = \frac{\hbar \omega}{2kT}$ است. شکل (۸) تابع $f(x)$ را نشان می دهد. مشاهده می کنیم که

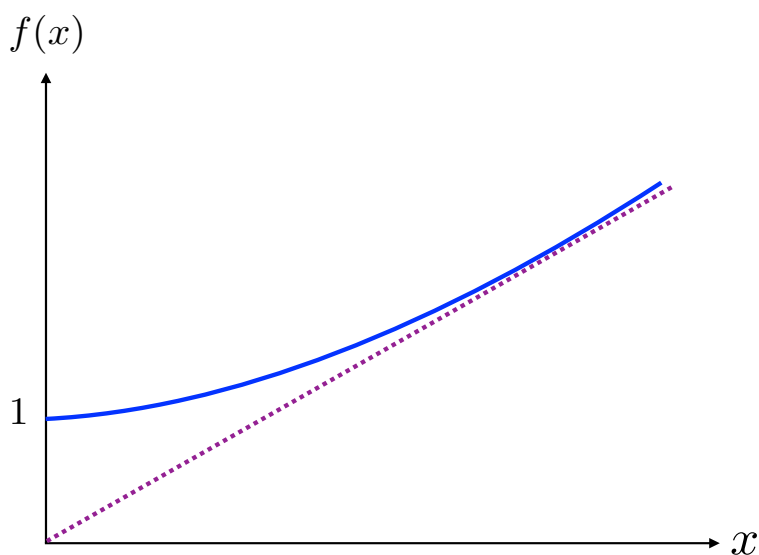
$$f(x) = \begin{cases} kT & \frac{\hbar \omega}{2} \ll kT \quad (x \ll 1) \\ \frac{\hbar \omega}{2} & \frac{\hbar \omega}{2} \gg kT \quad (x \gg 1) \end{cases} \quad (65)$$

انرژی متوسط مجموعه نوسانگرها برابر می شود با:

$$U_N = \sum_{i=1}^N \frac{\hbar \omega_i}{2} \coth \frac{\hbar \omega_i}{2kT} \quad (66)$$

ظرفیت گرمایی ویژه این مجموعه برابر می شود با:

$$C_V = \frac{dU_N}{dT} = k \sum_{i=1}^N \left(\frac{\hbar \omega_i}{2kT} \right)^2 \frac{1}{\sinh^2 \left(\frac{\hbar \omega_i}{2kT} \right)} \quad (67)$$



شکل ۸: تابع $f(x)$.

۳.۵ ظرفیت گرمایی ویژه جامدات

بخش عمده ای از ظرفیت گرمایی جامدات ناشی از نوسانات شبکه بلوری اتم های آنهاست. گرما باعث افزایش دامنه این نوسانات و بالا رفتن بیشتر دما می شود. البته گاز الکترونی درون جامد نیز در این ظرفیت گرمایی نقش دارد ولی نقش آن در مقایسه با نوسانات شبکه بلوری بسیار کم است. کاربرد مکانیک آماری و محاسبه ظرفیت گرمایی جامدات و تطبیق آن با تجربه یکی از مهم ترین چالش های فیزیک کلاسیک در پایان قرن نوزدهم بوده که نهایتاً به کشف مکانیک کوانتومی انجامیده است. در این بخش نخست ظرفیت گرمایی جامدات را وقتی نوسانات را به صورت کلاسیک در نظر می گیریم مطالعه می کنیم. نتیجه ای که بدست می آوریم در دماهای بالا با تجربه توافق خوبی دارد ولی توافق آن با تجربه در دماهای پایین به شدت نادرست است. سپس نوسانات را به صورت کوانتومی در نظر می گیریم و می بینیم توافق نظریه با تجربه در همه دماها کامل است. 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:

$$H = \sum_{i=1}^N \frac{p_i^2}{2m} + \frac{1}{2} \sum_{i,j=1}^N k_{ij} \vec{r}_i \cdot \vec{r}_j. \quad (68)$$

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

$$(\vec{r}_i, \vec{p}_i)_{i=1, \dots, N} \longrightarrow (Q_\alpha, P_\alpha)_{\alpha=1, \dots, 3N} \quad (69)$$

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

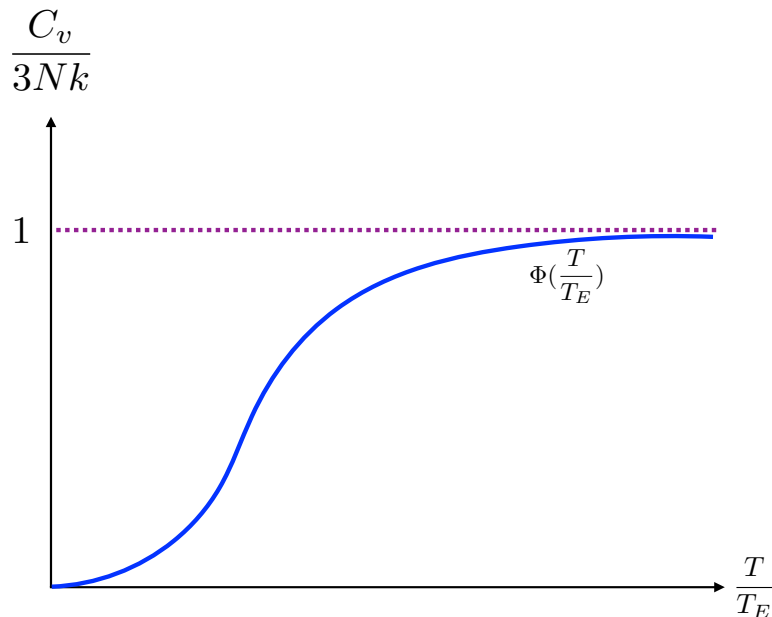
$$H = \sum_{\alpha=1}^{3N} \frac{P_\alpha^2}{2m} + \frac{1}{2} m \omega_\alpha^2 Q_\alpha^2 \quad (70)$$

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 $3Nk = 3nR \text{ Joule/Kelvin}$ است. بنابراین ظرفیت گرمایی ویژه برابر با $3R \text{ Joule/Kelvin} - \text{Mole}$ 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 (66) بدست می آید یعنی

$$C_V = \frac{dU_N}{dT} = k \sum_{i=1}^{3N} \left(\frac{\hbar \omega_i}{2kT} \right)^2 \frac{1}{\sinh^2 \left(\frac{\hbar \omega_i}{2kT} \right)}. \quad (71)$$



شکل ۹: ظرفیت گرمایی ویژه جامدات در مدل آینشتین.

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

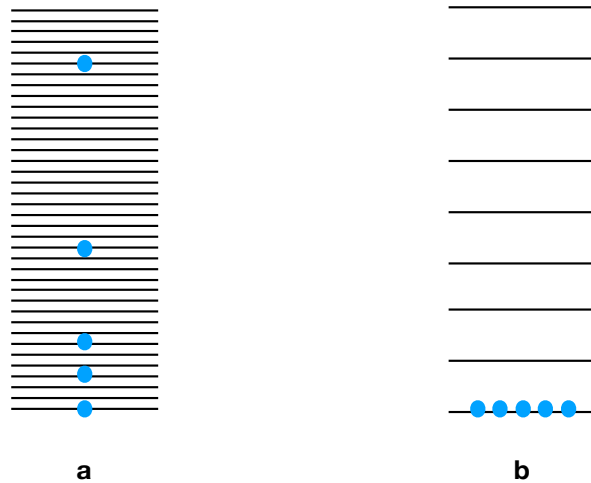
$$C_V = 3Nk \left(\frac{\hbar\omega}{2kT} \right)^2 \frac{1}{\sinh^2\left(\frac{\hbar\omega}{2kT}\right)} =: 3Nk\phi\left(\frac{T}{T_E}\right) \quad (۷۲)$$

که در آن اصطلاحاً دمای آینشتین برای این جامد خوانده می شود و

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

همانطور که در شکل (۹) دیده می شود، راه حل آینشتین 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



شکل ۱۰: 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.

است، یعنی این که به ازای افزایش درجه حرارت، چه مقدار انرژی سیستم بالا می رود. شکل های بالا دو مجموعه نوسانگر 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 (۱۰).

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

$$\frac{C_V}{3Nk} \rightarrow \frac{4}{x^2} e^{-2x} = \frac{4T_E^2}{T^2} e^{-2\frac{T}{T_E}}. \quad (۷۳)$$

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

۹ ارایه 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 می گیرد. وقتی که این جامد در یک مود یا وجه طبیعی قرار می گیرد به این معناست که همه اتم ها به طور هماهنگ با یک فرکانس نوسان می کنند و یک موج ایستاده بوجود می آورند. هرگاه شرایط مرزی پریودیک برای این موج ایستاده قائل شویم معادله نوسانات به شکل زیر خواهد بود:

$$\Psi_{\vec{n}}(\vec{R}, t) = A \sin \frac{2\pi n_1}{L} x \sin \frac{2\pi n_2}{L} y \sin \frac{2\pi n_3}{L} z \sin(\omega t), \quad (74)$$

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

$$\vec{k} = (k_x, k_y, k_z) = \frac{2\pi}{L} (n_x, n_y, n_z) \quad (75)$$

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

$$\omega^2 = |\vec{k}|^2 v^2 = \left(\frac{2\pi}{L}\right)^2 c^2 (n_x^2 + n_y^2 + n_z^2) \quad (76)$$

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

که متناظر با فرکانس طبیعی کمتر از ω هستند برابر است با $\frac{1}{8}$ کره ای به شعاع $\frac{\omega L}{2\pi c}$ یعنی $\Omega(\omega) = \frac{1}{8} \frac{4}{3} \pi \left(\frac{\omega L}{2\pi c}\right)^3$.

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

$$g(\omega)d\omega = \Omega'(\omega)d\omega = \frac{\pi}{2} \omega^2 \left(\frac{L}{2\pi c}\right)^3 d\omega. \quad (77)$$

این فرکانس ها از یک مقدار می نیمم تا یک مقدار ماکزیمم را در بر می گیرند. برای یافتن این مقادیر توجه می کنیم که $\omega = |k|$ و یا $\omega = \frac{2\pi}{\lambda} c$ که در آن λ طول موج است. از آنجا که λ نمی تواند از $2a$ کوچکتر باشد و از L نیز نمی تواند بزرگتر باشد، خواهیم داشت:

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

Peter J. Debye⁹

از آنجا که L خیلی نسبت به فاصله بین اتم ها بزرگ است می توانیم 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 می آید:

$$U = \sum_{i=1}^N \frac{\hbar\omega_i}{2} \coth \frac{\hbar\omega_i}{2kT} = \int_0^{\omega_{max}} g(\omega) d\omega \frac{\hbar\omega}{2} \coth \frac{\hbar\omega}{2kT}, \quad (78)$$

و با جایگذاری $g(\omega)$

$$U = \frac{V}{16\pi^2 c^2} \int_0^{\omega_{max}} \omega^2 d\omega kT \frac{\hbar\omega}{2kT} \coth \frac{\hbar\omega}{2kT}, \quad (79)$$

که در آن $V = L^3$ حجم جامد است. برای آنکه رفتار U و در نتیجه C_V را بر حسب T بدست بیاریم نیازی به محاسبه دقیق انتگرال بالا نیست.

کافی است که یک تغییر متغیر انجام دهیم. قرار می دهیم:

$$x := \frac{\hbar\omega}{2kT}, \quad \rightarrow \quad x_{max} = \frac{\hbar\omega_{max}}{2kT} = \frac{T_D}{T}, \quad (80)$$

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

$$U = \frac{V}{16\pi^2 c^2} kT \left(\frac{2kT}{\hbar}\right)^3 \int_0^{\frac{T_D}{T}} x^3 \coth x dx. \quad (81)$$

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.

تا کنون مکانیک آماری گاز ایده آل و هم چنین نوسانات یک جامد را بررسی کرده ایم. هر دوی این سامانه ها از سامانه های کوچکتری تشکیل شده اند که با هم برهم کنش ندارند. مثالی که اکنون مطالعه می کنیم نیز از سامانه های بدون برهم کنش تشکیل شده و تنها تفاوت اش با دو مثال قبلی این است که هر سامانه تعداد محدودی تراز انرژی دارد. این تعداد محدود به سادگی بازم بیشتر منجر می شود ضمن این که پدیده های مهمی در طبیعت با این نوع سامانه مدل سازی می شوند.

۶ جامد پارامغناطیسی کلاسیک

یک ماده جامد پارامغناطیسی از ناحیه هایی به نام حوزه مغناطیسی^{۱۰} تشکیل شده که هرکدام یک دو قطبی دائمی مغناطیسی دارند. برای سادگی اندازه این دو قطبی ها را μ می گیریم. در غیاب یک میدان مغناطیسی جهت این دو قطبی کاملاً تصادفی است، اما یک میدان مغناطیسی سعی می کند که این دو قطبی ها را با خود هم جهت کند. اما افت و خیزهای گرمایی مانع هم جهت شدن کامل دو قطبی ها با میدان مغناطیسی خارجی می شود. با استفاده از مکانیک آماری می توانیم این مقابله میدان به عنوان عامل نظم دهنده ی خارجی و دما به عنوان عامل بی نظمی را به صورت کمی بفهمیم. در نگاه اول، با صرف نظرکردن از برهم کنش بین دو قطبی ها با یکدیگر، تنها برهم کنش آنها را با میدان مغناطیسی خارجی در نظر می گیریم یعنی قرار می دهیم:

$$H = -(\mu_1 + \mu_2 + \dots + \mu_N) \cdot \mathbf{B} \quad (۸۲)$$

هم چنین فرض می کنیم که اتم ها در جای خود یکسان هستند و انرژی جنبشی ندارند. از آنجا که اندازه ی دو قطبی ها ثابت است هامیلتونی می شود:

$$H = -\mu(\mathbf{n}_1 + \mathbf{n}_2 + \dots + \mathbf{n}_N) \cdot \mathbf{B}. \quad (۸۳)$$

هر میکروحالت با بردارهای یکه ی $(\mathbf{n}_1, \mathbf{n}_2, \dots, \mathbf{n}_N)$ مشخص می شود و هر بردار یکه مثل \mathbf{n}_i با دو زاویه θ_i و ϕ_i مشخص می شود. اگر نماد $d\mathbf{n}_i$ را برای المان سطح $d\mathbf{n}_i = \sin \theta_i d\theta_i d\phi_i$ به کار ببریم آنگاه

$$Z_N = \int d\mathbf{n}_1 d\mathbf{n}_2 \dots d\mathbf{n}_N e^{\beta\mu(\mathbf{n}_1 + \dots + \mathbf{n}_N) \cdot \mathbf{B}} = Z_1^N \quad (۸۴)$$

که در آن

$$Z_1 = \int d\mathbf{n} e^{\beta\mu\mathbf{B} \cdot \mathbf{n}}. \quad (۸۵)$$

اگر جهت محور z را منطبق بر B بگیریم، آنگاه

$$Z_1 = \int e^{\beta\mu B \cos \theta} \sin \theta d\theta d\phi = 2\pi \int_{-1}^1 d^{\beta\mu B x} dx = \frac{4\pi}{\beta\mu B} \sinh(\beta\mu B) \quad (۸۶)$$

و در نتیجه

$$Z_N = \left(\frac{4\pi}{\beta\mu B} \sinh(\beta\mu B) \right)^N. \quad (۸۷)$$

^{۱۰}Magnetic Domain

کمیتی که ما به آن علاقمندیم، میزان مغناطش در راستای میدان مغناطیسی است. اگر به هامیلتونی دقت کنیم، می بینیم که

$$H = M_z B \quad (88)$$

که در آن M_z مولفه مغناطش در راستای z است. بنابراین متوسط M_z که آن را با M نشان می دهیم برابر است با:

$$M = \langle M_z \rangle = \frac{\partial}{\partial \beta B} \ln Z_N. \quad (89)$$

شکل () $\frac{M}{N\mu}$ را بر حسب $\frac{\mu B}{kT}$ نشان می دهد. همانطور که انتظار می رفت مقابله میدان مغناطیسی و دما در پارامتر $\frac{\mu B}{kT}$ خلاصه شده است. رابطه بالا و هم چنین شکل مربوطه نشان می دهند که در دماهای پایین و یا میدان های مغناطیسی بسیار قوی اندازه M به حد اشباع می رسد. در دماهای بالا و یا میدان های مغناطیسی ضعیف که $\frac{\mu B}{kT}$ کوچک است، با بسط $\cosh x - \frac{1}{x}$ به رابطه زیر می رسیم:

$$M \approx \frac{1}{2} \left(\frac{N\mu^2}{k} \right) \frac{B}{T} = C \frac{B}{T} \quad (90)$$

که در آن $C := \frac{1}{2} \frac{N\mu^2}{k}$ ثابت کوری نامیده می شود.

۷ جامد پارامغناطیسی کوانتومی

در مسئله قبلی فرض کردیم که دوقطبی ها رفتار کلاسیک دارند به همین دلیل دوقطبی ها را با یک بردار نشان دادیم که می تواند هر جهتی را در فضا اختیار کند. این فرض برای دوقطبی های ماکروسکوپی یعنی دو قطبی هایی که ناشی از مناطق مغناطیسی در یک ماده مغناطیسی هستند با تقریب خوبی درست است، زیرا هر کدام از این مناطق دارای هزاران هزاران اتم هستند و دو قطبی مغناطیسی μ که در هر منطقه تشکیل شده است برآیند دوقطبی های اتمی هزاران هزار اتم است. یک چنین دوقطبی ای رفتار کلاسیک دارد یعنی امتدادها و جهت های کلاملا پیوسته ای اختیار می کند. این مناطق مغناطیسی با ناخالصی های اتمی یا ناخالصی های شبکه ی جامد از یک دیگر جدا می شوند. اما وقتی که می خواهیم رفتار مغناطیسی اتم ها را درون یک منطقه بررسی کنیم یا وقتی که با یک گاز پارامغناطیسی سروکار داریم (که در آن مغناطش کل ناشی از تک تک اتم هاست می بایست رفتار کوانتومی اتم ها را در نظر بگیریم.

برای یک اتم ، چنانچه از فیزیک مقدماتی می دانیم، گشتاور مغناطیسی متناسب است با گشتاور زاویه ای یعنی

$$\vec{\mu} = \gamma \vec{S} \quad (91)$$

که در آن γ ضریبی است که به خصوصیات الکتریکی و هم چنین به جرم ذره بستگی دارد. هامیلتونی برهم کنش این اتم ها با میدان مغناطیسی خارجی برابر است با:

$$H = - \sum_{i=1}^N \vec{\mu} \cdot \vec{B} = -\gamma \sum_{i=1}^N \vec{S}_i \cdot \vec{B}. \quad (92)$$

هرگاه میدان مغناطیسی خارجی را در جهت z بگیریم، این رابطه تبدیل می شود به

$$H = -\gamma B \sum_{i=1}^N S_i^z, \quad (93)$$

که در آن S_i^z مولفه سوم عملگر اسپین است. در پایه ای که S_z قطری است، برای ذره ای که اسپین آن برابر با S است ویژه مقادیرهای عملگر S_z برابرند با $m\hbar$ که در آن m یک عدد صحیح یا نیمه صحیح بین S و $-S$ است:

$$m \in \{-S, -S+1, \dots, S-1, S\}. \quad (94)$$

برای چنین سیستمی تابع پارش عبارت است از:

$$\begin{aligned} Z_N &= \text{tr}(e^{-\beta H}) = \text{tr}(e^{-\beta(H_1+H_2+\dots+H_N)}) \\ &= \text{tr}(e^{-\beta H_1})^N =: Z_1^N. \end{aligned} \quad (95)$$

در این رابطه

$$Z_1 = \text{tr}(e^{\beta\gamma B S_z}) = \sum_{m=-S}^S e^{\beta\gamma B \hbar m}. \quad (96)$$

اما جمع بالا یک تصاعد هندسی است و در نتیجه

$$Z_1 = \frac{e^{-\beta\gamma\hbar B} - e^{\beta\gamma\hbar B(S+1)}}{1 - e^{\beta\gamma\hbar B}}, \quad (97)$$

که می توان آن را به شکل زیر بازنویسی کرد:

$$Z_1 = \frac{\sinh \beta\gamma\hbar B(S + \frac{1}{2})}{\sinh \frac{\beta\gamma\hbar}{2} B}. \quad (98)$$

برای آنکه بتوانیم نتیجه خود را با حالت کلاسیک مقایسه کنیم $\gamma\hbar S$ را برابر با μ می گیریم. در نتیجه داریم:

$$Z_N^{\text{quantum}} = \left(\frac{\sinh \beta\mu B(1 + \frac{1}{2S})}{\sinh \frac{\beta\mu B}{2S}} \right)^N \quad (99)$$

از رابطه ۷ نیز داشتیم:

$$Z_N^{classical} = \left(\frac{4\pi}{\beta\mu B} \sinh(\beta\mu B) \right)^N. \quad (100)$$

در حالت کوانتومی مقدار متوسط مغناطش برابر می شود با:

$$M = \frac{\partial}{\partial \beta B} \ln Z_N \quad (101)$$

و یا

$$M = N\mu \left(\left(1 + \frac{1}{2S}\right) \coth \frac{\mu B(1 + \frac{1}{2S})}{kT} - \frac{1}{2S} \coth \frac{\frac{\mu B}{2S}}{kT} \right) \quad (102)$$

و یا

$$\frac{M}{N\mu} = f_s\left(\frac{\mu B}{kT}\right) \quad (103)$$

که در آن

$$f_s(x) = \left(1 + \frac{1}{2S}\right) \coth\left(1 + \frac{1}{2S}\right)x - \frac{1}{2S} \coth \frac{x}{2S}. \quad (104)$$

برای $S \rightarrow \infty$ تابع $f_s(x)$ تبدیل می شود به

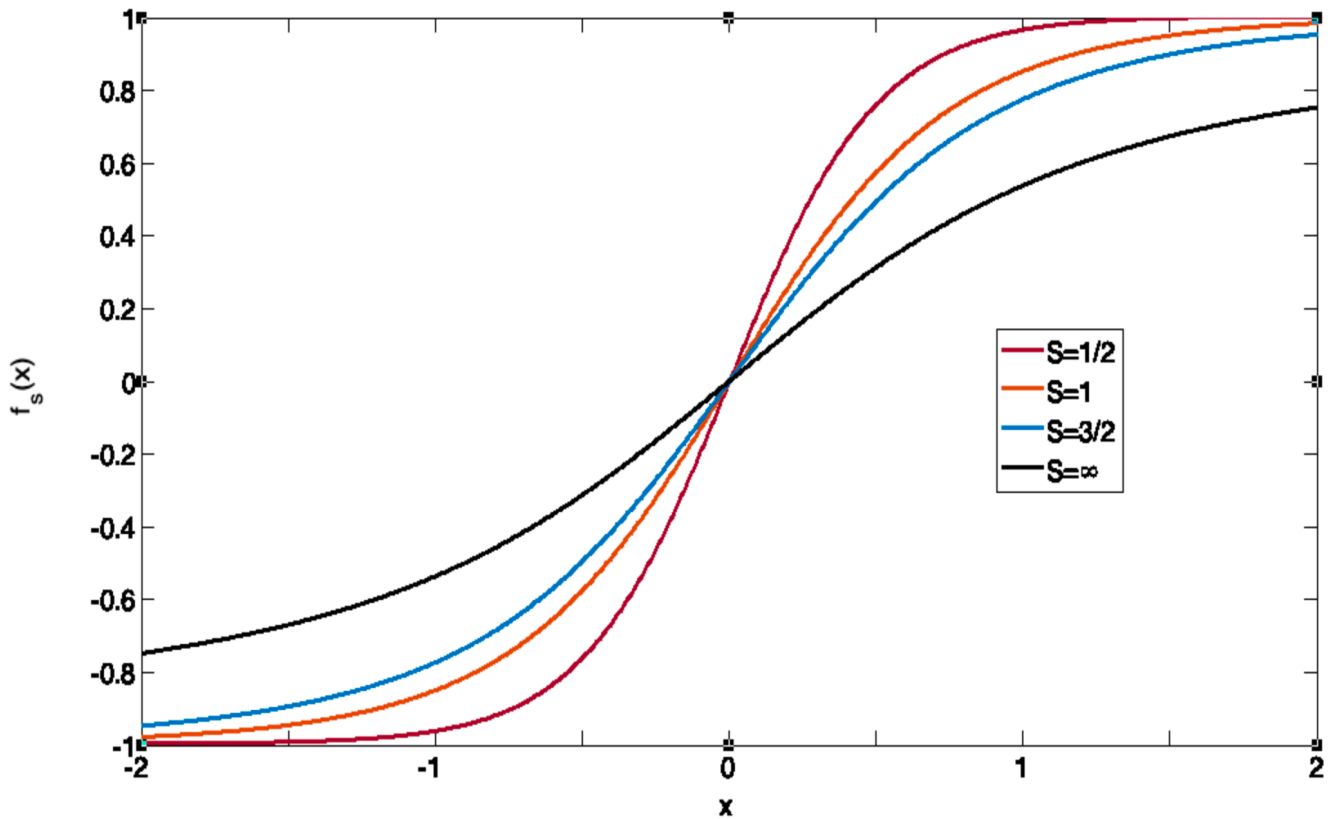
$$f_\infty(x) = \coth x - \frac{1}{x}, \quad (105)$$

که همان نتیجه کلاسیک است. شکل (۱۱) تابع $f_s(x)$ را برای s های مختلف نشان می دهد. در این شکل یک نکته بسیار جالب وجود دارد و آن اینکه برای هر مقدار ثابت $x = \frac{\mu B}{kT}$ هر چه که مقدار S را زیاد کنیم $f_s(x)$ و در نتیجه M کمتر می شود. به عبارت بهتر اثرات افت و خیز گرمایی و تاثیر آن در بی نظرم کردن جهت دوقطبی ها در S های بزرگ بیشتر از S های کوچک است. دلیل این امر هم واضح است زیرا برای هر S تعداد سطوح انرژی یک اتم برابر با $2S + 1$ است و افت و خیز حرارتی می تواند اتم ها را در $2S + 1$ تراز انرژی یا جهت اسپین پراکنده کند.

۸ مسئله ها

■ رابطه

$$U := \sum_r E_r \frac{1}{Z} e^{-\beta E_r} \quad (106)$$



شکل ۱۱: مغناطش متوسط یک گاز پارامغناطیسی برای اتم های با اسپین های متفاوت

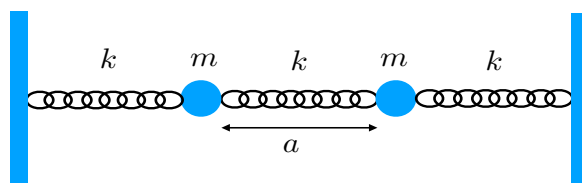
را در نظر بگیرید و سپس dU را حساب کنید. مشخص کنید که کدام جمله در این رابطه نشان دهنده کار و کدام جمله نشان دهنده گرمای داده شده به سیستم است.

■ در آنزامل کانونیک لازم نیست که همواره دمای سیستم را ثابت نگاه داشت. (اگرچه این نوع آنزامل معمول است، می خواهیم در این مسئله نشان دهیم چگونه می توان آنزامل های دیگر را بررسی کرد.) سیستمی را در نظر بگیرید که در فشار ثابت نگاه داشته شده است. بنابراین تعداد ذرات، حجم و فشار در این سیستم ثابت است. از اصل اساسی مکانیک آماری یعنی اینکه یک سیستم بسته همه میکرواحالت هایش را با احتمال مساوی اشغال می کند استفاده کنید.

- ۱- احتمال این را پیدا کنید که این سیستم دارای حجم V باشد.
- ۲- چگونه معادله حالت این سیستم را پیدا می کنید.
- ۳- چگونه دمای این سیستم را پیدا می کنید.
- ۴- میزان افت و خیز در حجم این سیستم را پیدا کنید.
- ۵- یک گاز ایده آل در نظر بگیرید و با استفاده از این آنزامل معادله حالت آن را پیدا کنید.

■ 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.
- ۴- متوسط جایجایی هرکدام از جرم ها را پیدا کنید.



شکل ۱۲: شکل مربوط به مسئله بالا: دو جرم با سه فنر به هم بسته شده اند.

■ N گوی به جرم m در نظر بگیرید که مطابق شکل با فنرهایی 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.

■ 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:

$$(C_P - C_V) \sim T^3. \quad (107)$$

■ سیستمی بس ذره ای با هامیلتونی

$$H = \sum_{i=1}^N \frac{p_i^2}{2m} + \sum_{i=1}^N a_i q_i^2 \quad (108)$$

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 آنزامل کانونیک تابع پارش این سیستم را حساب کنید و نشان دهید که

$$\langle E \rangle = Nk_B T, \quad \langle (E - \langle E \rangle)^2 \rangle = Nk_B^2 T^2. \quad (109)$$

■ یک نوسانگر هارمونیک با هامیلتونی

$$H = \frac{p_i^2}{2m} + a q^2 + b q \quad (110)$$

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

$$\langle E \rangle, \quad \langle (E - \langle E \rangle)^2 \rangle. \quad (111)$$

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

$$H = \sum_{i=1}^N \frac{p_i^2}{2m} + \sum_{i,j} K_{i,j} q_i q_j + \sum_{i=1}^N a_i q_i \quad (112)$$

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

$$\langle E \rangle = NkT. \quad (113)$$

سیستمی بس ذره ای با هامیلتونی زیر در نظر بگیرید:

$$H = \sum_{i=1}^N \frac{\mathbf{P}_i^2}{2m} + U(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_N). \quad (114)$$

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

$$U(\lambda \mathbf{r}_1, \lambda \mathbf{r}_2, \dots, \lambda \mathbf{r}_N) = \lambda^\gamma U(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_N). \quad (115)$$

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

$$PT^{-1+3/\gamma} = f\left(\frac{V}{N}T^{-3/\gamma}\right) \quad (116)$$

یک گاز رقیق از مولکولهایی که دارای دوقطبی دائمی الکتریکی μ هستند در نظر بگیرید، شکل (۱۳). انرژی یک مولکول در میدان

الکتریکی $\mathbf{E} = E\hat{z}$ برابر است با:

$$H = T_{transl} + T_{rot} - \mu E \cos \theta, \quad (117)$$

که در آن جمله اول و دوم به ترتیب انرژی جنبشی انتقالی و دورانی و جمله سوم انرژی این دوقطبی 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:

$$T_{rot} = \frac{1}{2}I(\dot{\theta}^2 + \dot{\phi}^2 \sin^2 \theta) \quad (118)$$

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

$$T_{transl} = \frac{1}{2m}\mathbf{P}^2. \quad (119)$$

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

$$Z = \frac{Z_1^N}{N!} \quad (120)$$

که در آن $Z_1 = Z_{transl}Z_{rot}$.

الف: نشان دهید که

$$Z_{rot} = \frac{2I \sinh \beta E \mu}{\hbar^2 \beta^2 E \mu}. \quad (121)$$

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

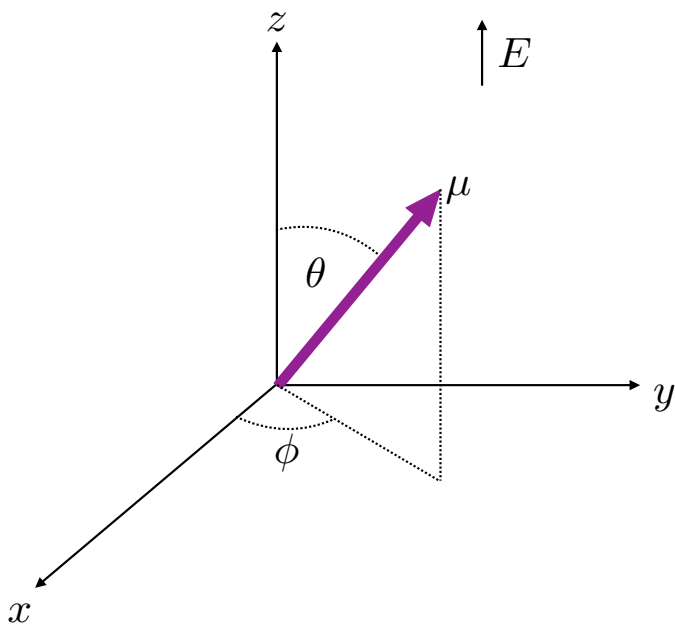
$$P = \frac{N}{V} \langle \mu \cos \theta \rangle = \frac{N}{V} \left(\mu \coth \beta \mu E - \frac{k_B T}{E} \right). \quad (122)$$

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

$$\epsilon E = \epsilon_0 E + P \quad (123)$$

برابر است با:

$$\epsilon = \epsilon_0 + \frac{N \beta \mu^2}{3V}. \quad (124)$$



شکل ۱۳: یک دو قطبی الکتریکی که در میدان الکتریکی قرار گرفته است.

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

$$H = T_{transl} + T_{rot} + T_{vib} = \frac{\mathbf{P}^2}{2m} + \frac{\mathbf{L}^2}{2I} + \frac{p^2}{2}(2\mu) + \frac{1}{2}\mu\omega^2 x^2, \quad (125)$$

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. L و I 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:

$$H|\mathbf{k}\rangle \otimes |j, m\rangle \otimes |n\rangle = E_{\mathbf{k},j,n}|\mathbf{k}\rangle \otimes |j, m\rangle \otimes |n\rangle, \quad (126)$$

که در آن

$$E_{\mathbf{k},j,n} = \frac{\hbar^2 \mathbf{k}^2}{2m} + \frac{\hbar^2 j(j+1)}{2I} + \hbar\omega(n + \frac{1}{2}) \quad (127)$$

و اعداد کوانتومی دارای محدوده های زیر هستند:

$$\begin{aligned} \mathbf{k} &= \frac{\pi}{L}(n_1, n_2, n_3) & 0 < n_1, n_2, n_3 < \infty \\ -j &\leq m \leq j \\ 0 &\leq n < \infty. \end{aligned} \quad (128)$$

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:

$$\theta_{rot} = \frac{\hbar^2}{2Ik_B}, \quad \theta_{vib} = \frac{\hbar\omega}{k_B} \quad (129)$$

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

$$i) \quad T \ll \theta_{rot} \ll \theta_{vib}$$

$$ii) \quad \theta_{rot} \ll T \ll \theta_{vib}$$

$$i) \quad \theta_{rot} \ll \theta_{vib} \ll T. \quad (130)$$

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

$$\sum_{n=0}^{\infty} = \int_0^{\infty} dx f(x) + \frac{1}{2}f(0) - \frac{1}{12}f'(0) + \frac{1}{720}f'''(0) + \dots \quad (131)$$