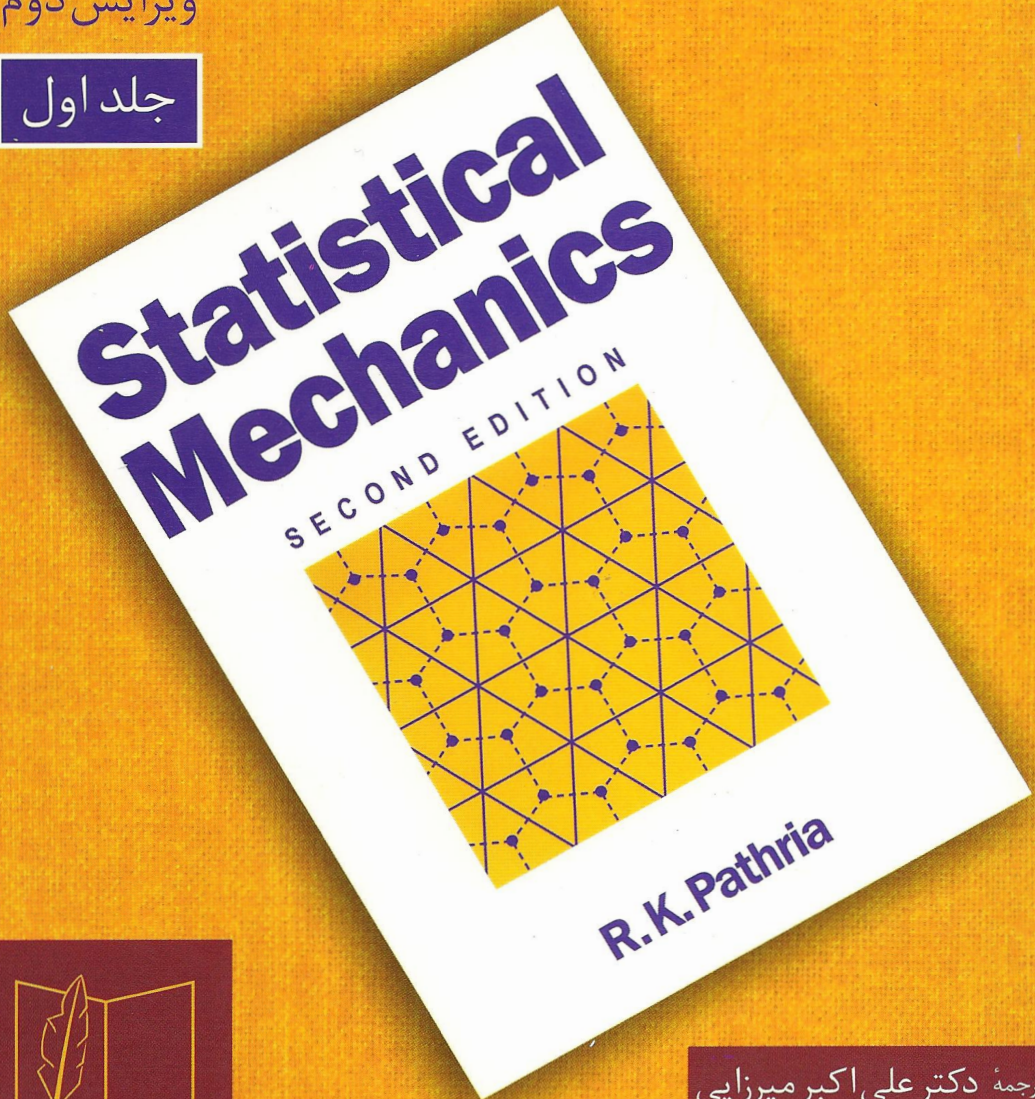


ر.ک پاتریا

# مکانیک آماری

ویرایش دوم

جلد اول



گروه فیزیک

ترجمه دکتر علی اکبر میرزایی  
دکتر احمد یزدانی  
دکتر امید جلیلی



گروه نشر کتاب

ر.ک پاتریا

# مکانیک آماری

ویرایش دوم

جلد اول

ترجمه

دکتر علی اکبر میرزایی

دکتر احمد یزدانی

دکتر امید جلیلی

## پیشگفتار مترجمان

بسیاری از مسائل فیزیک مربوط به رفتار سیستمهای مرکبی است که این سیستمها از تعداد زیاد ذرات مشابه دارای برهمکنش نسبتاً ضعیف تشکیل شده‌اند.

مکانیک آماری علم شناخت سیستمهای چند ذره‌ای است؛ این علم روشهای آماری را در فیزیک اعمال می‌کند. رفتار جمعی ذرات تشکیل‌دهنده یک سیستم، در واقع بازتابی از رفتار تک تک ذرات است؛ هرچند رفتار هر یک از ذرات به صورت انفرادی با رفتار جمعی آنان کم و بیش متفاوت است.

کتاب مکانیک آماری پاتریا در ایران به عنوان یکی از معروفترین نوشته‌ها در زمینه این علم شهرت یافته و جزو آن دسته منابعی است که ظرفیت اندیشیدن را در دانشجویان افزایش داده و در درک موضوعات چند دیدگاهی به آنان نیرو می‌بخشد.

کتاب پاتریا دامنه تفکر را در دانشجویان به گونه‌ای گسترش می‌دهد که آنان را از دنیای درون ماده به دنیای دیگری می‌برد؛ دنیایی که در آن، مفهوم، معنی و الگوهای ریاضی و روابط بین ترمودینامیک و آمار از دیدگاه کوانتومی بررسی می‌شوند. این اثر مشحون از فرمول‌بندی ریاضی است که هر یک می‌تواند در درک مفاهیم و اصول اولیه فیزیک از لحاظ آماری، در ارتباط تنگاتنگ بین فیزیک کلاسیک، ترمودینامیک و فیزیک کوانتومی برای یک سیستم چند ذره‌ای مفید باشد. بدین لحاظ این کتاب بهتر از هر کتاب دیگری روابط ریاضی را با مفاهیم فیزیکی پیوند داده است.

فرآیند تولید و انتشار این کتاب از ترجمه، ویراستاری، بازخوانی علمی و مقابله تا امور گرافیکی و هنری و فنی، به سبب دقایق نظری و علمی موضوع نزدیک به چهار سال طول کشید و خوشحالیم که سرانجام با صبوری و شکیبایی مدیر انتشارات علمی و فنی و تدبیر کارساز ایشان در نشیب و فراز تولید و همت جناب آقایان: آرش بهرام‌پور سرپرست تولید و ویراستار نگارشی متن، کاظم مهدیزاده عضو هیأت علمی دانشگاه آزاد و یاشار ریاضی بازخوانان علمی، مهندس محمد ازوج مقابله‌کننده و امیرحسین مظاهری‌نیا سرپرست گرافیک و طراح جلد، این کتاب انتشار یافت. ان‌شاءالله این ترجمه حق مطلب را در برگرداندن متن زبان اصلی به فارسی به حد کفایت ادا کرده و انتظار همکاران محترم و دانشجویان را برای ترجمه‌ای درخور توجه برآورده کرده باشد.

دکتر علی اکبر میرزایی  
عضو سابق هیأت علمی دانشگاه صنعتی امیرکبیر  
و عضو هیأت علمی دانشگاه آزاد اسلامی

دکتر احمد یزدانی  
عضو هیأت علمی دانشگاه تربیت مدرس

دکتر امید جلیلی  
عضو هیأت علمی دانشگاه آزاد اسلامی - نور

## مقدمه مؤلف بر ویرایش دوم

ویرایش اول این کتاب طی سالهای ۱۹۶۶ تا ۱۹۷۰، هنگامی که تازه موضوع گذارهای فاز مطرح شده بود آماده گردید. مفاهیم مربوط به مقیاس‌بندی (scaling) و عمومی‌سازی (universality) تازه ریشه گرفته بودند، لیکن راهکار گزوه بازبهنجارش که این مفاهیم را به ابزار محاسباتی تبدیل ساخت هنوز مورد ابهام بود. جای تعجب نیست که کتاب من در آن زمان نمی‌توانست نسبت به این تحولات نوظهور قضاوت کند. من طی این سالها از این نقص نسبتاً جدی کتاب آگاه شدم؛ بنابراین وقتی زمان آن رسید که ویرایش جدیدی را آماده کنم، کوشش عمده من متوجه رفع این نقص گردید.

علی‌رغم نارسایی مذکور، ویرایش اول این کتاب طی حدود بیست سال اخیر مورد استقبال قرار گرفته است. بنابراین، تصمیم گرفتم در آن تغییرات غیر ضرور انجام ندهم. با وجود این به منظور اضافه کردن موضوعات جدید، مجبور شدم برخی از بخشهای کتاب ویرایش اول که به نظر من چندان مورد استفاده واقع نمی‌شدند را حذف کنم. این امر ممکن است موجب ناراحتی تعدادی از خوانندگان بشود، لیکن اطمینان دارم آنان منطق انجام این کار را خواهند فهمید و در صورت لزوم می‌توانند به‌نسخته‌ای از ویرایش اول به‌عنوان مرجع مراجعه کنند. من خودم امیدوارم که این حذف‌کردنها زیاد باعث ناراحتی خوانندگان نشود. اما، در مورد موضوعاتی که باقی ماندند من خود را فقط مقید به انجام برخی تغییرات نگارشی نمودم. موضوع گذارهای فاز و پدیده‌های بحرانی - که در کانون توجه من برای تجدید نظر قرار داشت - در سه فصل جدید ارائه گردیده که در این فصول موضوع مذکور به‌اندازه کافی پوشش داده شده است. به‌عقیده من این فصول همراه با مجموعه‌ای مشتمل بر بیش از شصت مسأله، کتاب را هم برای دانشجویان و هم مدرسان بیش از پیش مفید خواهد ساخت.

در تکمیل این کار وامدار بسیاری از اساتید و دوستانم بوده‌ام. قبل از هرچیز، بطوری که در مقدمه ویرایش اول ذکر کردم، مدیون اشخاصی هستم که در مورد این موضوع نگارشات داشته‌اند و من از این نگارشات استفاده زیادی برده‌ام. تشکر از تک‌تک آنان مشکل است، لیکن کتابنامه پایان این کتاب، ستایش آشکار از آنان است. با این حال، به‌واسطه کمک تعیین‌کننده دکتر سرجیت سینگ بیشترین سپاسگزاری را برای ایشان دارم که با توجه به تخصص خود مرا راهنمایی کرد و در انتخاب موضوعات مربوط به برخی از فصول کتاب جدید، بدون هیچ مضایقه‌ای، یاری‌ام نمود. بدون کمک ایشان، ارتباط مطالب محصول نهایی نمی‌توانست در سطح کیفی کنونی حاصل گردد. از لحاظ فنی از خانم دبی گوئتر سپاسگزارم که دست‌نوشته را با مهارت استثنایی تایپ و با دقت فوق‌العاده ویرایش کرد؛ کار بدون تردید دشوار بود، لیکن او آن را با خوشرویی تمام انجام داد که بدین لحاظ من ارادت عمیق خود را به‌وی ابراز می‌دارم.



در پایان با تمام وجود قدردانی می‌کنم از همسرم که در مدت تکمیل کتاب، با اشتیاق صبر را پیشه کرد و به من این امکان را داد که خود را بطور کامل برای زمان نسبتاً طولانی وقف این کار کنم.

ر.ک پاتریا  
واترلو، انتاریو، کانادا

## پیشگفتار ویرایش اول

این کتاب مجموعه‌ای است از سخنرانیهای من برای دانشجویان دوره‌های تحصیلات تکمیلی دانشگاههای مک‌مستر<sup>۱</sup> (۵-۱۹۶۴)، آلبرتا<sup>۲</sup> (۷-۱۹۶۵)، واترلو<sup>۳</sup> (۷۱-۱۹۶۹) و ویندزور<sup>۴</sup> (۱۹۷۰-۱). سبک ارائه مطالب به همان گونه‌ای است که در این سخنرانیها ارائه شد؛ با این حال هنگام آماده نمودن دست‌نویس، مطالب از نظر جزئیات بطور قابل ملاحظه‌ای تغییر یافته‌اند.

مکانیک آماری یک ابزار حتمی برای مطالعه ویژگیهای فیزیکی ماده «در مقیاس کلی» برپایه رفتار دینامیکی عناصر تشکیل‌دهنده «میکروسکوپی» آن است. نحوه شکل‌گیری مکانیک آماری که از یک طرف براساس اصول معتبر آمار ریاضی و از طرف دیگر براساس مکانیک هامیلتونی بنا نهاده شده است، برای فیزیک ۱۰۰ سال اخیر از ارزش زیادی برخوردار بوده است. با توجه به جامعیت مکانیک آماری، آشنایی اساسی با این موضوع برای هر دانشجوی فیزیک، بدون توجه به زمینه یا زمینه‌هایی که او در نظر دارد تخصص حاصل کند ضروری خواهد بود. هدف اصلی این کتاب فراهم آوردن این آشنایی به طریقی است که عصاره موضوع بدون زحمت غیر ضرور حاصل شود.

این حقیقت که دینامیک یک سیستم فیزیکی به وسیله مجموعه‌ای از حالات کوانتومی معین می‌شود و این ادعا که ترمودینامیک سیستم به وسیله چندگانگی این حالات تعیین می‌گردد، اساس نحوه عمل ما را تشکیل می‌دهند. ارتباط اساسی بین توصیف میکروسکوپی و توصیف ماکروسکوپی یک سیستم، از طریق بررسی شرایط تعادل بین دو سیستم فیزیکی که در تماس ترمودینامیکی هستند آشکار نمی‌شود، بلکه از همان ابتدا در قالب نظریه کوانتومی به بهترین نحو انجام می‌گردد؛ سپس آنتروپی و سایر متغیرهای ترمودینامیکی سیستم در طبیعی‌ترین شکل خود ظاهر می‌شوند. پس از آنکه این شکل‌گیری انجام گرفت می‌توان (اگر موقعیت مناسب باشد) به طرف حد آمار کلاسیکی رفت. این مطلب ممکن است جدید نباشد، لیکن در اینجا من سعی کرده‌ام تا آنجا که برای یک کتاب درسی امکانپذیر است، از آن پیروی کنم. برای این منظور سعی کرده‌ام سطح ارائه مطالب بطور نسبتاً یکنواخت حفظ شود، بطوری که خواننده با افت و خیزهای خیلی شدید روبرو نگردد.

این کتاب محدود به مطالعه حالات تعادل سیستمهای فیزیکی بوده و برای استفاده در دوره کارشناسی ارشد فیزیک در نظر گرفته شده است. پوشش مطالب در این محدوده نسبتاً وسیع بوده و موضوعات کافی را برای تنظیم یک دوره دوترمی فراهم می‌کند. با این حال، انتخاب نهایی

همیشه به عهدهٔ مدرس درس است؛ من به عنوان یک مدرس، فصول ۱ تا ۹ (منهای چند بخش از این فصول به علاوهٔ چندین بخش از فصل ۱۳) را به عنوان «قسمت ضروری» چنین دوره‌ای در نظر می‌گیرم. محتوای فصول ۱۰ تا ۱۲ نسبتاً پیشرفته (نه الزاماً مشکل) است؛ انتخاب مطالبی از این فصول کاملاً به سلیقهٔ مدرس درس بستگی دارد. به منظور تسهیل در فهم موضوع، کتاب دارای تعداد زیادی نمودار است، و برای ارزیابی میزان فهم موضوع، تعداد زیادی مسأله در کتاب گنجانده شده‌اند. امیدوارم این ویژگیها مفید باشند.

برای آنان که تمایل دارند مطالعهٔ خود را در زمینهٔ مکانیک آماری خارج از محدودهٔ این کتاب ادامه دهند، یک کتابنامهٔ نسبتاً کامل شامل مراجع گوناگون قدیم و جدید، و تجربی و نظری، ارائه شده است. امیدوارم با آوردن این مورد، کتاب برای طیف وسیعی از خوانندگان مفید واقع شود.

در تألیف و تکمیل این اثر مدیون بسیاری از دانشمندان و دوستان محققم هستم. من مانند اکثر مؤلفان تا درجهٔ زیادی وامدار دانشمندانی هستم که قبلاً دربارهٔ این موضوع نگارشات داشته‌اند. کتابنامه در پایان کتاب آشکارترین احترام به آنان است؛ با این وجود میل دارم بویژه آثار اهرنستز، فالر، گوگن‌هیم، شرویدینگر، ژشبروک، ترهار، هیل، لاندو، لیفشتیتز، هوانگ و کویو را ذکر نمایم که برای سالهای متمادی مراجع دایمی من بوده‌اند و فهم و درک من نسبت به این موضوع بیشتر کرده‌اند. اما، در مورد تهیهٔ این کتاب، من مدیون این دوستان عزیزم هستم: روبرت تشیما که اکثر نمودارها را ترسیم و اکثر مسائل را بررسی کرد؛ راینهار بنسال، ویشوا میتار، و سرجیت سینگ که دستنوشته را مطالعه و چندین پیشنهاد مفید مطرح کردند و در ارائه و تشریح چندین نکته مرا یاری نمودند؛ مری آنتس که با صبر و دقت دستنوشته را تایپ کرد؛ و فرد هتزل، جیم برایننت و لاری کرای که هنگام آماده شدن نسخه‌های نهایی به‌لحاظ فنی بسیار کمک کردند.

سپاسگزارم از پروفیسور اولاک و پروفیسور ماجملدار که در تکمیل این اثر و هر پروژه دیگری که گاه به گاه داشته‌ام مرا یاری کرده‌اند. تشکر می‌کنم از دکتر ترهار از دانشگاه آکسفورد که ویرایش این مجموعه را برعهده داشتند و در آماده شدن دستنوشته چندین پیشنهاد مفید را در جهت بهبود این کتاب ارائه کردند. قدردانی می‌کنم از پروفیسور لیچ، پروفیسور گریندلی و پروفیسور سینگ از دانشگاه واترلو که علاقه و مهمان‌نوازی آنان خستگی کار را بسیار کم کرد.

نهایت احترام را به همسرم می‌گذارم که همکاری و درک وی در تمام مراحل این پروژه، تمام نارساییها را پوشش داد.

رک پاتریا

واترلو، انتاریو، کانادا

## فهرست کلی جلد اول

- فصل ۱ اساس آماری ترمودینامیک
- فصل ۲ اساس نظریهٔ هنگرد
- فصل ۳ هنگرد بندادی
- فصل ۴ هنگرد بندادی بزرگ
- فصل ۵ فرمول بندی آمار کوانتومی
- فصل ۶ تئوری گازهای ساده
- فصل ۷ سیستمهای ایده آل بوزی
- فصل ۸ سیستمهای فرمیونی ایده آل

## فهرست کلی جلد دوم

- فصل ۹ مکانیک آماری سیستمهای با برهمکنش: روش بسط خوشه‌ای
- فصل ۱۰ مکانیک آماری سیستمهای با برهمکنش: روش میدانهای کوانتیده
- فصل ۱۱ گذارهای فاز: بحرانی، عمومی سازی و مقیاس بندی
- فصل ۱۲ گذارهای فاز: نتایج دقیق (یا تقریباً دقیق) برای روشهای گوناگون
- فصل ۱۳ گذارهای فاز: راهکار گروه باز بهنجارش
- فصل ۱۴ افست و خیزها

# فهرست تفصیلی جلد اول

۱	فصل ۱ اساس آماری ترمودینامیک
۱	۱.۱ حالت‌های میکروسکوپی و ماکروسکوپی
۳	۲.۱ ارتباط بین آمار و ترمودینامیک: اهمیت فیزیکی عدد $\Omega(E, V, N)$
۶	۳.۱ ارتباط بیشتر بین آمار و ترمودینامیک
۹	۴.۱ گاز ایده آل کلاسیکی
۱۷	۵.۱ آنتروپی مخلوط و باطل‌نمای گیس
۲۰	۶.۱ شمارش «دقیق» میکروحالتها
۲۲	مسائل
۲۵	یادداشتها

۲۹	فصل ۲ اساس نظریهٔ هنگرد
۲۹	۱.۲ فضای فاز سیستم کلاسیکی
۳۱	۲.۲ قضیه لیوویل و پیامدهای آن
۳۴	۳.۲ هنگرد میکروبندادی
۳۶	۴.۲ مثالها
۳۹	۵.۲ حالت‌های کوانتومی و فضای فاز
۴۱	مسائل
۴۳	یادداشتها

۴۵	فصل ۳ هنگرد بندادی
۴۶	۱.۳ تعادل بین یک سیستم و یک منبع گرمایی
۴۷	۲.۳ سیستم در هنگرد بندادی
۵۶	۳.۳ اهمیت فیزیکی کمیت‌های آماری گوناگون در هنگرد بندادی
۵۹	۴.۳ بیانهای دیگری از تابع پارش
۶۰	۵.۳ سیستم‌های کلاسیکی
۶۴	۶.۳ افت و خیز انرژی در هنگرد بندادی: منطبق با هنگرد بندادی کوچک
۶۸	۷.۳ قضیهٔ همپاری و قضیهٔ ویریال
۷۲	۸.۳ سیستمی از نوسانگرهای هماهنگ



۹.۳	آمار پارامغناطیسی	۷۸
۱۰.۳	دینامیک (رفتار) حرارتی سیستمهای مغناطیسی: دماهای منفی	۸۵
۹۱	مسائل	
۱۰۰	یادداشتها	

### فصل ۴ هنگرد بندادی بزرگ

۱۰۳		
۱.۴	تعادل بین یک سیستم و یک منبع ذره - انرژی (روش چشمه حرارتی)	۱۰۳
۲.۴	یک سیستم در یک هنگرد بندادی بزرگ	۱۰۵
۳.۴	ویژگیهای فیزیکی کمیتهای مختلف آماری	۱۰۷
۴.۴	مثالها	۱۱۰
۵.۴	افت و خیز چگالی و انرژی در هنگرد بندادی بزرگ: تطابق با دیگر هنگردها	۱۱۵
۱۱۸	مسائل	
۱۲۱	یادداشتها	

### فصل ۵ فرمول بندی آمار کوانتومی

۱۲۳		
۱.۵	نظریه کوانتومی هنگرد: ماتریس چگالی	۱۲۳
۲.۵	استاتیک هنگردهای متفاوت	۱۲۷
	(الف) هنگرد میکرو بندادی	۱۲۷
	(ب) هنگرد بندادی	۱۲۹
	(پ) هنگرد بندادی بزرگ	۱۳۰
۳.۵	مثالها	۱۳۱
	(الف) تک الکترون در میدان مغناطیسی	۱۳۱
	(ب) ذره آزاد در جمیع	۱۳۲
	(پ) نوسانگر هماهنگ خطی	۱۳۴
۴.۵	سیستمهای مشکل از ذرات تمیز ناپذیر	۱۳۶
۵.۵	ماتریس چگالی و تابع پارش سیستمی شامل ذرات آزاد	۱۴۱
۱۴۷	مسائل	
۱۴۹	یادداشتها	

### فصل ۶ تئوری گازهای ساده

۱۵۱		
۱.۶	گاز ایده آل در هنگرد میکرو بندادی کوانتومی	۱۵۱
۲.۶	گاز ایده آل در سایر هنگردهای کوانتومی	۱۵۶

۱۶۰	آمار اعداد اشغال	۳۶
۱۶۴	ملاحظات جنبشی	۴۶
۱۶۷	سیستمهای گازی متشکل از ملکولهای دارای حرکت درونی	۵۶
۱۶۸	(الف) ملکولهای تک اتمی	
۱۷۰	(ب) ملکولهای دو اتمی	
۱۸۰	(پ) ملکولهای چند اتمی	
۱۸۱	مسائل	
۱۸۷	یادداشتها	

### فصل ۷ سیستمهای ایده آل بوزی

۱۹۱	رفتار ترمودینامیکی گاز بوزی ایده آل	۱۰۷
۱۹۲	ترمودینامیک تابش جسم سیاه	۲۰۷
۲۰۴	میدان امواج صوتی	۳۰۷
۲۰۹	چگالی لختی میدان صوتی	۴۰۷
۲۱۶	برانگیختگیهای بنیادین در هلیوم مایع II	۵۰۷
۲۱۹	مسائل	
۲۲۷	یادداشتها	
۲۳۴		

### فصل ۸ سیستمهای فرمیونی ایده آل

۲۳۷	رفتار ترمودینامیکی گاز فرمیونی ایده آل	۱۰۸
۲۴۴	رفتار مغناطیسی گاز فرمیونی ایده آل	۲۰۸
۲۴۵	(الف) پارامغناطیس پاؤولی	
۲۴۹	(ب) دیامغناطیس لاندو	
۲۵۳	گاز الکترونی فلزات	۳۰۸
۲۵۸	(الف) گسیل ترمیونی (اثر ریچاردسون)	
۲۶۲	(ب) تابش فوتوالکتریک (اثر هالواچ)	
۲۶۴	تعادل آماری ستارگان کوتوله سفید	۴۰۸
۲۷۰	مدل آماری اتم	۵۰۸
۲۷۵	مسائل	
۲۸۰	یادداشتها	

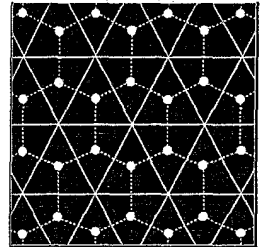
**پیوستها**

۲۸۳	(آ) تأثیر شرایط مرزی بر توزیع حالت‌های کوانتومی
۲۸۵	(ب) توابع خاص ریاضی
۲۹۲	(پ) «حجم» و «مساحت سطح» کره $\Omega$ بعدی به شعاع $R$
۲۹۴	(ت) بحثی در مورد توابع بوز - انیشتین
۲۹۶	(ث) بحثی در مورد توابع فرمی - دیراک
۲۹۹	یادداشتها

**کتابنامه**

۳۰۱	واژه‌نامه انگلیسی به فارسی
۳۱۱	واژه‌نامه فارسی به انگلیسی
۳۱۷	واژه‌نامه فارسی به انگلیسی
۳۲۳	فهرست راهنما

# فصل ۱



## اساس آماری ترمودینامیک

در تاریخچه فیزیک گرمایی، دهه پنجاه قرن گذشته، دهه بسیار سرنوشت‌سازی بوده است. علم ترمودینامیک که اساساً از مطالعه تجربی رفتار ماکروسکوپی سیستم‌های فیزیکی پا گرفته بود، در این زمان به واسطه تحقیقات کارنو، ژول، کلاسیوس و کلونین به یک روش فیزیکی مطمئن و استوار تبدیل گردید. نتایج نظری حاصل از دو قانون اول ترمودینامیک، با نتایج تجربی متناظر تطابق خوبی داشتند.<sup>[۱]</sup> بطور هم‌زمان، نظریه جنبشی گازها که سعی در توصیف رفتار ماکروسکوپی سیستم‌های گازی بر حسب حرکت ملکولها داشت و تا آن زمان پیشرفت آن بیشتر بر اساس تصور و خیال بود تا محاسبه، به شکل یک نظریه ریاضی حقیقی پدیدار شد. با اینکه موفقیت‌های اولیه چشمگیر بودند، مع‌ذکارتباط واقعی آن با ترمودینامیک تا حدود سال ۱۸۷۲ که در این زمان بولترمن نظریه H را ارائه داد و از این طریق رابطه مستقیمی را بین آنتروپی از یک طرف و دینامیک ملکولی از طرف دیگر برقرار ساخت، حاصل نگردید. تقریباً در همان زمان، نظریه جنبشی قرار دادی متعارف بتدریج جای خود را به‌جانشین پیچیده‌تر خود یعنی نظریه هنگرود داد. به سبب قدرت تکنیک‌هایی که در نهایت ظاهر گردیدند، ترمودینامیک به یک نتیجه «ضروری» ترکیب آمار و مکانیک ملکولهای یک سیستم فیزیکی مفروض تبدیل شد. از آن پس، نامگذاری فرمول‌بندی حاصل به نام مکانیک آماری یک امر طبیعی بود.

ما به منظور حصول آمادگی برای توسعه یک نظریه رسمی، بحث خود را با برخی ملاحظات کلی درباره طبیعت آماری سیستم ماکروسکوپی شروع می‌کنیم. این ملاحظات، زمینه لازم را برای تفسیر آماری ترمودینامیک فراهم خواهند ساخت. در اینجا تذکار می‌دهیم که سیستم مورد مطالعه، همواره در یکی از حالات تعادل خود فرض می‌شود، مگر اینکه خلاف آن ذکر گردد.

### ۱.۱. حالت‌های میکروسکوپی و ماکروسکوپی

یک سیستم فیزیکی متشکل از  $N$  ذره مشابه محبوس در فضایی به حجم  $V$  را در نظر می‌گیریم. در

یک مورد نوعی،  $N$  می‌تواند عددی فوق‌العاده بزرگ عموماً از مرتبه  $10^{23}$  باشد. با توجه به این نکته، مرسوم است که تحلیل‌مان به اصطلاح در حد ترمودینامیکی یعنی  $N \rightarrow \infty$  و  $V \rightarrow \infty$  انجام گیرد (بدین طریق که نسبت  $\frac{N}{V}$  که معرّف چگالی ذره  $n$  است، در یک مقدار از پیش معین شده ثابت بماند). در این حدگیری، خصوصیات فزونور سیستم مستقیماً متناسب با اندازه سیستم (یعنی متناسب با  $N$  یا  $V$ ) می‌گردند، درحالی‌که خصوصیات نافزونور از آن مستقل هستند؛ البته، چگالی ذره برای کلیه خصوصیات فیزیکی سیستم به‌عنوان یک پارامتر مهم باقی می‌ماند.

در مرحله بعد، انرژی کل  $E$  سیستم را مورد توجه قرار می‌دهیم. اگر فرض کنیم که ذرات تشکیل دهنده سیستم با هم برهمکنش ندارند، آنگاه انرژی کل  $E$  برابر با مجموع انرژیهای  $\varepsilon_i$  تک تک ذرات خواهد بود

$$E = \sum_i n_i \varepsilon_i \quad (1)$$

که در آن  $n_i$  نمایانگر تعداد ذراتی است که هر یک دارای انرژی  $\varepsilon_i$  هستند. واضح است که

$$N = \sum_i n_i. \quad (2)$$

بر اساس مکانیک کوانتومی، انرژیهای تک ذره‌ای  $\varepsilon_i$  گسسته بوده و مقادیر آنها اساساً به حجم  $V$  که ذرات در آن محبوس هستند، بستگی دارند. بر همین مبنا، مقادیر ممکن انرژی کل  $E$  نیز گسسته‌اند. با وجود این، برای  $V$  بزرگ، فاصله بین مقادیر انرژی در مقایسه با انرژی کل سیستم به اندازه‌ای کوچک است که پارامتر  $E$  را عملاً می‌توان یک متغیر پیوسته فرض نمود. این امر، حتی در صورت برهمکنش متقابل ذرات برهمدیگر نیز معتبر است. البته در این مورد انرژی را نمی‌توان به شکل رابطه (۱) نوشت.

بنابراین، تعیین مقادیر واقعی  $N$ ،  $V$  و  $E$ ، حالت ماکروسکوپی سیستم مفروض را تعیین می‌کند.

به هر حال در سطح ملکولی، احتمالات زیادی هنوز وجود دارد، زیرا در این سطح معمولاً راههای بسیار زیادی برای تشخیص حالت ماکروسکوپی ( $N$ ،  $V$  و  $E$ ) سیستم مفروض موجود است. در مورد سیستمی که فاقد برهمکنش است، از آنجا که انرژی کل  $E$  شامل جمع ساده انرژیهای  $N$  ذره منفرد  $\varepsilon_i$  بوده، مسلماً راههای مختلف زیادی برای انتخاب تک تک  $\varepsilon_i$  ها به گونه‌ای که انرژی کل برابر  $E$  گردد، وجود خواهد داشت. به عبارت دیگر، راههای مختلف زیادی وجود دارد که انرژی  $E$  سیستم بتواند بین  $N$  ذره تشکیل دهنده آن توزیع شود. هر یک از این راهها [ی مختلف] یک حالت میکروسکوپی یا چهره سیستم مفروض را مشخص می‌کند. بطور کلی حالت‌های میکروسکوپی یا چهره‌های مختلف یک سیستم مفروض را می‌توان با حل‌های مستقل  $\psi(r_1, \dots, r_N)$  معادله شرودینگر سیستم، متناظر با مقدار ویژه  $E$  هامیلتونی مربوطه مشخص کرد. به هر حال، برای هر حالت ماکروسکوپی



سیستم معمولاً تعداد زیادی از حالت‌های میکروسکوپی متناظر وجود دارند و در صورتی که قیود دیگری وجود نداشته باشند، طبیعی است که فرض کنیم در هر زمان  $t$ ، سیستم با احتمال یکسان می‌تواند در هر یک از این حالت‌های میکروسکوپی باشد. این فرض، استخوان‌بندی فرمول‌بندی ما را شکل می‌دهد و عموماً به آن اصل موضوع «تساوی احتمالات اولیه» کلیه حالت‌های میکروسکوپی سازگار با حالت ماکروسکوپی مفروض، گفته می‌شود.

البته، تعداد واقعی تمام حالت‌های میکروسکوپی ممکن، تابعی از  $N$ ،  $V$  و  $E$  بوده و می‌توان آن را با علامت  $\Omega(E, V, N)$  بیان نمود؛ تبعیت از  $V$  به این علت است که مقادیر ممکن  $\varepsilon$  انرژی تک ذره  $\varepsilon$ ، خود تابع این پارامتر هستند.<sup>[۲]</sup> جالب اینکه از بزرگی عدد  $\Omega$  و بستگی آن به پارامترهای  $N$ ،  $V$  و  $E$  می‌توان ترمودینامیک کامل سیستم مفروض را استنتاج کرد!

ما در اینجا برای بحث درباره روش‌هایی که می‌توان عدد  $\Omega(E, V, N)$  را محاسبه نمود متوقف نمی‌گردیم؛ این بحث را به تعویق می‌اندازیم تا زمانی که ملاحظات خود را به اندازه کافی توسعه داده باشیم، بطوری که بتوانیم استنتاج‌های بیشتری را از آن به عمل آوریم. نخست باید روشی که با آن این عدد به هر یک از کمیتهای عمده ترمودینامیکی مربوط می‌گردد را کشف کنیم. برای این منظور، مسأله «تماس گرمایی» بین دو سیستم فیزیکی مفروض را مورد بررسی قرار می‌دهیم، با این امید که این توجه، طبیعت واقعی عدد  $\Omega$  را مشخص کند.

## ۲.۱. ارتباط بین آمار و ترمودینامیک: اهمیت فیزیکی عدد $\Omega(E, V, N)$

دو سیستم فیزیکی  $A_1$  و  $A_2$  که بطور جداگانه در تعادل هستند را در نظر بگیرید؛ به شکل ۱.۱ مراجعه شود. فرض کنید حالت ماکروسکوپی  $A_1$  به وسیله پارامترهای  $N_1$ ،  $V_1$  و  $E_1$  مشخص گردد بطوری که حالت‌های میکروسکوپی ممکن آن  $\Omega_1(E_1, V_1, N_1)$  باشند، و حالت ماکروسکوپی  $A_2$  به وسیله پارامترهای  $N_2$ ،  $V_2$  و  $E_2$  مشخص شود بطوری که حالت‌های میکروسکوپی ممکن آن  $\Omega_2(E_2, V_2, N_2)$  باشند. فرم ریاضی تابع  $\Omega_1$  ممکن است مانند فرم ریاضی تابع  $\Omega_2$  نباشد، زیرا این فرم نهایتاً به طبیعت سیستم بستگی دارد. البته، ما باور داریم که کلیه خصوصیات ترمودینامیکی سیستم‌های  $A_1$  و  $A_2$  می‌توانند به ترتیب از توابع  $\Omega_1(E_1, V_1, N_1)$  و  $\Omega_2(E_2, V_2, N_2)$  به دست آیند.

$A_1$	$A_2$
$(E_1, V_1, N_1)$	$(E_2, V_2, N_2)$

■ شکل ۱.۱. دو سیستم فیزیکی در تماس گرمایی با یکدیگر.

حال، دو سیستم را در تماس گرمایی با یکدیگر قرار می‌دهیم و به این ترتیب تبادل انرژی بین این دو را امکانپذیر می‌سازیم؛ این امر می‌تواند با لغزاندن یک دیوارهٔ رسانا به‌داخل و خارج کردن دیوارهٔ نفوذناپذیر انجام پذیرد. برای سادگی، دو سیستم هنوز به وسیلهٔ یک دیوارهٔ صلب نفوذناپذیر از یکدیگر جدا هستند، بطوری که حجمهای  $V_1$  و  $V_2$  و تعداد ذرات  $N_1$  و  $N_2$  بدون تغییر باقی می‌مانند. با وجود این، انرژیهای  $E_1$  و  $E_2$  متغیر هستند و تنها شرطی که تغییرات آنها را مقید می‌سازد عبارت است از

$$E^{(0)} = E_1 + E_2 = \text{ثابت} . \quad (1)$$

در اینجا  $E^{(0)}$  نمایانگر انرژی سیستم مرکب ( $\equiv A_1 + A_2$ ) است؛ از انرژی برهمکنش بین  $A_1$  و  $A_2$  - در صورت وجود - صرف نظر می‌گردد. اکنون، در هر زمان  $t$ ، زیرسیستم  $A_1$  با احتمال یکسان می‌تواند در هر یک از حالت‌های میکروسکوپی  $\Omega_1(E_1)$  قرار داشته باشد، همان‌طور که زیرسیستم  $A_2$  نیز با احتمال یکسان می‌تواند در هر یک از حالت‌های میکروسکوپی  $\Omega_2(E_2)$  جای داشته باشد؛ بنابراین، سیستم مرکب  $A^{(0)}$  با احتمال یکسان می‌تواند در هر یک از حالت‌های میکروسکوپی  $\Omega^{(0)}(E_1, E_2)$  قرار داشته باشد، بطوری که مثلاً

$$\Omega^{(0)}(E_1, E_2) = \Omega_1(E_1) \Omega_2(E_2) = \Omega_1(E_1) \Omega_2(E^{(0)} - E_1) = \Omega^{(0)}(E^{(0)}, E_1) . \quad [2]$$

واضح است که عدد  $\Omega^{(0)}$  خود با  $E_1$  تغییر می‌کند. حال سؤالی که پیش می‌آید این است که سیستم مرکب در کدام مقدار  $E_1$  در حال تعادل خواهد بود؟ به عبارت دیگر، به منظور حصول تعادل متقابل بین زیرسیستم‌های  $A_1$  و  $A_2$  تبادل انرژی تا چه زمانی ادامه خواهد یافت؟

ادعا می‌کنیم که این امر در مقداری از  $E_1$  رخ می‌دهد که عدد  $\Omega^{(0)}(E^{(0)}, E_1)$  را بیشینه کند. دلیل این مدعا آن است که یک سیستم فیزیکی موقعی که به حال خود رها گردد، بطور طبیعی در جهتی پیش می‌رود که قادر باشد تعداد بیشتری از حالت‌های میکروسکوپی را در بر بگیرد، بطوری که نهایتاً در حالتی که بیشترین تعداد ممکن از حالت‌های میکروسکوپی را شامل گردد، قرار گیرد. به زبان آماری، ما یک حالت ماکروسکوپی را که دارای تعداد بیشتری از حالت‌های میکروسکوپی است حالتی با احتمال بیشتر تلقی کرده و حالتی را که دارای بیشترین حالات میکروسکوپی است به عنوان محتمل‌ترین حالت مورد توجه قرار می‌دهیم. مطالعات دقیقتر نشان می‌دهند که برای یک سیستم نوعی، تعداد حالت‌های میکروسکوپی مربوط به هر حالت ماکروسکوپی که حتی انحراف کوچکی از محتمل‌ترین حالت دارد، «مرتبهٔ بزرگی» کوچکتز از تعداد حالت اخیر است. بنابراین، محتمل‌ترین حالت یک سیستم، حالتی است که سیستم در آن، کسر به مراتب بیشتری از زمان خود را صرف می‌کند. بنابراین، طبیعی است که این حالت را به عنوان حالت تعادل سیستم مشخص کنیم.

با نشان دادن مقدار تعادل  $E_1$  با  $\bar{E}_1$  (و مقدار تعادل  $E_2$  با  $\bar{E}_2$ ) و با بیشینه کردن  $\Omega^{(0)}$  چنین خواهیم

داشت

$$\left( \frac{\partial \Omega_1(E_1)}{\partial E_1} \right)_{E_1 = \bar{E}_1} \Omega_2(\bar{E}_2) + \Omega_1(\bar{E}_1) \left( \frac{\partial \Omega_2(E_2)}{\partial E_2} \right)_{E_2 = \bar{E}_2} \frac{\partial E_2}{\partial E_1} = 0$$

چون با توجه به معادله (۱)،  $\frac{\partial E_2}{\partial E_1} = -1$ ، شرط مذکور را می توان چنین نوشت

$$\left( \frac{\partial \ln \Omega_1(E_1)}{\partial E_1} \right)_{E_1 = \bar{E}_1} = \left( \frac{\partial \ln \Omega_2(E_2)}{\partial E_2} \right)_{E_2 = \bar{E}_2}$$

پس، شرط ما برای تعادل، به برابری پارامترهای  $\beta_1$  و  $\beta_2$  به ترتیب مربوط به زیرسیستمهای  $A_1$  و  $A_2$  کاهش می یابد که در آن  $\beta$  چنین توصیف می شود

$$\beta \equiv \left( \frac{\partial \ln \Omega(N, V, E)}{\partial E} \right)_{N, V, E = \bar{E}} \quad (۳)$$

بنابراین، می بینیم اگر دو سیستم فیزیکی با یکدیگر در تماس گرمایی قرار گیرند، بطوری که تبادل انرژی بین آنها صورت پذیرد، این تبادل تا موقعی که مقادیر تعادل  $\bar{E}_1$  و  $\bar{E}_2$  مربوط به متغیرهای  $E_1$  و  $E_2$  حاصل شوند ادامه می یابد. به محض اینکه این مقادیر حاصل گردیدند، دیگر بین دو سیستم تبادل انرژی خالصی صورت نمی گیرد و در این صورت گفته می شود که سیستمها به یک حالت تعادل متقابل رسیده اند. طبق تحلیل ما این امر تنها وقتی رخ می دهد که مقادیر متناظر پارامتر  $\beta$  یعنی  $\beta_1$  و  $\beta_2$  برابر گردند.<sup>[۴]</sup> پس، طبیعی است که انتظار داشته باشیم پارامتر  $\beta$  به نوعی به دمای ترمودینامیکی  $T$  یک سیستم مفروض مربوط گردد. به منظور تعیین این رابطه، فرمول ترمودینامیکی زیر را یادآوری می کنیم

$$\left( \frac{\partial S}{\partial E} \right)_{N, V} = \frac{1}{T} \quad (۴)$$

که  $S$  آنتروپی سیستم مورد بحث است. با مقایسه روابط (۳) و (۴) نتیجه می گیریم که رابطه نزدیکی بین کمیت ترمودینامیکی  $S$  و کمیت آماری  $\Omega$  وجود دارد؛ در واقع، برای هر سیستم فیزیکی می توانیم بنویسیم

$$\frac{\Delta S}{\Delta(\ln \Omega)} = \frac{1}{\beta T} = \text{ثابت} \quad (۵)$$

این تناظر برای اولین بار توسط بولتزمن عنوان گردید؛ او همچنین معتقد بود چون رابطه بین روش

ترمودینامیکی و روش آماری دارای ویژگی بنیادی است، ثابتی که در رابطه (۵) ظاهر می‌گردد، باید یک ثابت جهانی باشد. این، پلانک بود که برای اولین بار فرمول صریح

$$S = k \ln \Omega \quad (۶)$$

را بدون هرگونه ثابت جمع‌شونده  $S$  نوشت. فرمول (۶) به‌شکلی که بیان‌گردیده، مقدار مطلق آنروپی یک سیستم فیزیکی مفروض را برحسب تعداد کل حالت‌های میکروسکوپی در دسترس (سازگار با حالت ماکروسکوپی مفروض) تعیین می‌کند. پس، صفر آنروپی با یک حالت ویژه مطابقت دارد که برای این حالت تنها یک حالت میکروسکوپی - که به آن اصطلاحاً «پیکربندی یکتا» می‌گویند - قابل دسترس است ( $\Omega = 1$ ). بنابراین، روش آماری یک اساس نظری برای قانون سوم ترمودینامیک فراهم می‌سازد. فرمول (۶) در فیزیک از اهمیت اساسی برخوردار است، زیرا که پلی بین حالت میکروسکوپی و ماکروسکوپی ایجاد می‌کند.

در موضوع قانون دوم ترمودینامیک آمده است که قانون افزایش آنروپی به‌این حقیقت امر مرتبط می‌شود که محتوای انرژی عالم در مسیر طبیعی خود، برای تبدیل شدن به کار، بتدریج کم و کمتر در دسترس خواهد بود؛ حال، بر این اساس آنروپی یک سیستم مفروض را می‌توان به‌عنوان معیار بی‌نظمی یا آشوب حاکم بر سیستم در نظر گرفت. فرمول (۶) به‌ما می‌گوید که بی‌نظمی چگونه از نظر میکروسکوپی به‌وجود می‌آید. واضح است که بی‌نظمی، تجلی میزان بزرگی تعداد حالت‌های میکروسکوپی است که سیستم می‌تواند دارا باشد. هرچه تعداد حالت‌های میکروسکوپی قابل انتخاب بیشتر باشد، میزان قابلیت پیش‌بینی یا سطح نظم در سیستم کمتر می‌گردد. نظم کامل تنها وقتی حاکم می‌شود که سیستم، انتخاب دیگری جز بودن در یک حالت یکتا ( $\Omega = 1$ ) نداشته باشد که این به‌نوبه خود به‌حالت مربوط به‌محو شدن آنروپی مربوط می‌گردد.

از روابط (۵) و (۶) همچنین داریم

$$\beta = \frac{1}{kT} \quad (۷)$$

به‌ثابت جهانی  $k$  عموماً ثابت بولتزمن گفته می‌شود. در آینده خواهیم فهمید که  $k$  چگونه به‌ثابت گازها ( $R$ ) و عدد آووگادرو ( $N_A$ ) مربوط می‌گردد؛ به‌معادله (۳.۴.۱) مراجعه شود. [۵]

### ۳.۱. ارتباط بیشتر بین آمار و ترمودینامیک

حال در ادامه ملاحظات پیشین، تبادل مفصل‌تری را بین زیرسیستم‌های  $A_1$  و  $A_2$  بررسی می‌کنیم. اگر

فرض کنیم که دیواره جداکننده دو زیرسیستم، متحرک و همچنین رسانا باشد، آن وقت حجمهای مربوطه  $V_1$  و  $V_2$  (مربوط به زیرسیستمهای  $A_1$  و  $A_2$ ) نیز متغیر می گردند. بدیهی است که حجم کل  $V^{(0)} (= V_1 + V_2)$  ثابت باقی می ماند بطوری که در واقع فقط یک متغیر مستقل دیگر خواهیم داشت. البته دیواره هنوز نسبت به ذرات، نفوذناپذیر فرض می گردد، بطوری که تعداد  $N_1$  و  $N_2$  ثابت باقی می ماند. بر مبنای استدلالی که قبلاً ذکر شد، حالت تعادل برای سیستم مرکب  $A^{(0)}$  موقعی به دست خواهد آمد که عدد  $\Omega^{(0)}(V^{(0)}, E^{(0)}; V_1, E_1)$  بزرگترین مقدار خود را به دست آورد، یعنی نه تنها تساوی

$$\left( \frac{\partial \ln \Omega_1}{\partial E_1} \right)_{N_1, V_1; E_1 = \bar{E}_1} = \left( \frac{\partial \ln \Omega_2}{\partial E_2} \right)_{N_2, V_2; E_2 = \bar{E}_2} \quad (الف)$$

برقرار باشد بلکه تساوی

$$\left( \frac{\partial \ln \Omega_1}{\partial V_1} \right)_{N_1, E_1; V_1 = \bar{V}_1} = \left( \frac{\partial \ln \Omega_2}{\partial V_2} \right)_{N_2, E_2; V_2 = \bar{V}_2} \quad (ب)$$

نیز برقرار باشد. حال، شرایط ما برای تعادل، شکل یک تساوی بین زوج پارامترهای  $(\beta_1, \eta_1)$  مربوط به زیرسیستم  $A_1$  و پارامترهای  $(\beta_2, \eta_2)$  مربوط به زیرسیستم  $A_2$  را به خود می گیرد که بنا به تعریف

$$\eta \equiv \left( \frac{\partial \ln \Omega(N, V, E)}{\partial V} \right)_{N, E, V = \bar{V}} \quad (۲)$$

به طریق مشابه، اگر  $A_1$  و  $A_2$  از طریق دیواره ای که تبادل ذرات را نیز امکانپذیر می سازد با یکدیگر تماس حاصل کنند، به شرایط تعادل باید تساوی پارامتر  $\xi$  مربوط به زیرسیستم  $A_1$  و پارامتر  $\xi_2$  مربوط به زیرسیستم  $A_2$  را نیز افزود که بنا به تعریف

$$\xi \equiv \left( \frac{\partial \ln \Omega(N, V, E)}{\partial N} \right)_{V, E, N = \bar{N}} \quad (۳)$$

به منظور معین کردن معنای فیزیکی پارامترهای  $\eta$  و  $\xi$ ، ما از معادله (۶.۲.۱) و فرمول اساسی ترمودینامیک یعنی

$$dE = Tds - PdV + \mu dN \quad (۴)$$

استفاده می کنیم که در آن  $P$ ، فشار ترمودینامیکی، و  $\mu$ ، پتانسیل شیمیایی سیستم مفروض است. نتیجه می شود

$$\eta = \frac{P}{kT}, \quad \xi = \frac{-\mu}{kT} \quad (۵)$$

این نتایج از نظر فیزیکی کاملاً رضایت بخش هستند؛ زیرا، از نظر ترمودینامیکی شرایط تعادل بین دو



سیستم  $A_1$  و  $A_2$  اگر دیواره جداکننده آنها، هم رسانا و هم متحرک باشد (بنابراین انرژی و حجمهای مربوطه متغیر باشند)، در واقع همان شرایط موجود در معادله (۱) خواهند بود. یعنی

$$T_1 = T_2, P_1 = P_2. \quad (6)$$

از طرف دیگر، چنانچه دو سیستم بتوانند ذرات و همچنین انرژی مبادله کنند ولی حجم آنها ثابت بماند، شرایط تعادلی که از نظر ترمودینامیکی به دست می آیند، در واقع چنین خواهند بود

$$T_1 = T_2, \mu_1 = \mu_2. \quad (7)$$

بالاخره، اگر تبادل طوری باشد که هر سه پارامتر (ماکروسکوپی) تغییر کنند، در این صورت شرایط تعادل چنین خواهند بود

$$T_1 = T_2, P_1 = P_2, \mu_1 = \mu_2. \quad [6] (8)$$

جای خوشحالی است که این نتایج، مشابه نتایجی هستند که با توجه به ملاحظات آماری به دست می آیند. با ترکیب نتایج حاصل از بحث فوق، به دستورالعمل زیر به منظور به دست آوردن ترمودینامیک از یک آغاز آماری دست می یابیم: برای حالت ماکروسکوپی  $(N, V, E)$  یک سیستم مفروض، تعداد کلیه حالت‌های میکروسکوپی ممکن که برای سیستم در دسترس هستند را تعیین کنید؛ این تعداد را  $\Omega(N, V, E)$  نامگذاری نمایید. اکنون، آنتروپی سیستم در آن حالت از فرمول بنیادی زیر به دست می آید

$$S(N, V, E) = k \ln \Omega(N, V, E). \quad (9)$$

در این صورت پارامترهای عمده نافزونور یعنی دما، فشار و پتانسیل شیمیایی به صورت زیر به دست می آیند

$$\left( \frac{\partial S}{\partial E} \right)_{N, V} = \frac{1}{T}; \quad \left( \frac{\partial S}{\partial V} \right)_{N, E} = \frac{P}{T}; \quad \left( \frac{\partial S}{\partial N} \right)_{V, E} = \frac{-\mu}{T}. \quad (10)$$

به طریق دیگر می توانیم چنین نیز بنویسیم<sup>[۶]</sup>

$$P = \left( \frac{\partial S}{\partial V} \right)_{N, E} / \left( \frac{\partial S}{\partial E} \right)_{N, V} = - \left( \frac{\partial E}{\partial V} \right)_{N, S} \quad (11)$$

و

$$\mu = - \left( \frac{\partial S}{\partial N} \right)_{V, E} / \left( \frac{\partial S}{\partial E} \right)_{N, V} = \left( \frac{\partial E}{\partial N} \right)_{V, S} \quad (12)$$

درحالی که

$$T = \left( \frac{\partial E}{\partial S} \right)_{N, V}. \quad (13)$$

فرمولهای (۱۱) تا (۱۳) به همین راحتی می‌توانند از معادله (۴) حاصل گردند. در واقع ارزیابی  $\mu$ ،  $P$  و  $T$  این فرمولها ایجاب می‌نماید که انرژی  $E$  برحسب تابعی از کمیت‌های  $N$ ،  $V$  و  $S$  بیان گردد؛ این امر در اصل، موقعی امکانپذیر است که  $S$  برحسب تابعی از  $N$ ،  $V$  و  $E$  باشد؛ به فرمول (۹) مراجعه کنید. باقی ترمودینامیک مستقیماً نتیجه می‌گردد. به‌عنوان مثال، انرژی آزاد هلمهولتز  $A$ ، انرژی آزاد گیبس  $G$  و آنتالپی  $H$  به‌صورت زیر به‌دست می‌آیند

$$A = E - TS \quad (14)$$

$$G = A + PV = E - TS + PV$$

$$= \mu N \quad (15)^{[A]}$$

و

$$H = E + PV = G + TS. \quad (16)$$

گرمای ویژه در حجم ثابت ( $C_V$ ) و گرمای ویژه در فشار ثابت ( $C_P$ ) چنین خواهند بود

$$C_V \equiv T \left( \frac{\partial S}{\partial T} \right)_{N,V} = \left( \frac{\partial E}{\partial T} \right)_{N,V} \quad (17)$$

و

$$C_P \equiv T \left( \frac{\partial S}{\partial T} \right)_{N,P} = \left( \frac{\partial (E + PV)}{\partial T} \right)_{N,P} = \left( \frac{\partial H}{\partial T} \right)_{N,P} \quad (18)$$

## ۴.۱. گاز ایده‌آل کلاسیکی

برای روشن شدن روشی که در بخشهای پیشین ارائه گردید، اکنون خواص ترمودینامیکی مختلف یک گاز ایده‌آل کلاسیکی که از ملکولهای تک‌اتمی تشکیل شده است را به‌دست می‌آوریم. دلیلی که چرا ما این سیستم فوق‌العاده ویژه را برای بررسی انتخاب می‌کنیم آن است که یک ارزیابی صریح (گرچه مجانبی) از عدد  $\Omega(N, V, E)$  را در اختیار می‌نهد. این مثال موقعی آموزنده‌تر می‌گردد که دریابیم با مطالعه آن قادر خواهیم شد که به‌ساده‌ترین روش، ثابت بولتزمن  $k$  را برحسب سایر ثابتهای فیزیکی مشخص نماییم؛ به‌معادله (۳) مراجعه شود. به‌علاوه، رفتار این سیستم به‌عنوان مرجع مفیدی عمل می‌کند که به‌کمک آن می‌توان رفتار سایر سیستمهای فیزیکی، بویژه گازهای حقیقی (با یا بدون این اثرات) را مورد مقایسه قرار داد. در واقع، در حدّ دماهای بالا و چگالیهای پایین، رفتار گاز ایده‌آل، نوعی از رفتار اکثر سیستمهای حقیقی است.

قبل از مطالعه کامل این مورد، ذکر یک نکته، مفید به نظر می‌رسد زیرا این نکته در مورد کلیه سیستم‌های کلاسیکی متشکل از ذرات بدون برهمکنش با یکدیگر، بدون توجه به ساختار داخلی ذرات، کاربرد دارد. این نکته به وابستگی صریح عدد  $\Omega(N, V, E)$  به  $V$  و بنابراین به معادله حالت این سیستمها مربوط می‌شود. حال اگر هیچ‌گونه وابستگی‌های فضایی بین ذرات موجود نباشد، یعنی اگر احتمال وجود هر یک از آنها در یک ناحیه ویژه از فضای موجود کاملاً مستقل از محل سایر ذرات<sup>[۱]</sup> باشد، آنگاه تعداد کل راههایی که  $N$  ذره می‌توانند بطور فضایی در سیستم توزیع شوند، برابر حاصلضرب تعداد راههایی است که ذرات منفرد می‌توانند در همان فضا بطور مستقل از یکدیگر مستقر گردند. با ثابت بودن  $N$  و  $E$ ، هر یک از این اعداد مستقیماً متناسب با  $V$  (حجم ظرف) هستند؛ به همین ترتیب تعداد کل راهها مستقیماً با توان  $N$ ام  $V$  متناسب خواهد بود:

$$\Omega(N, E, V) \propto V^N. \quad (1)$$

با ترکیب کردن با معادلات (۹.۳.۱) و (۱۰.۳.۱) چنین حاصل می‌شود

$$\frac{P}{T} = k \left( \frac{\partial \ln \Omega(N, E, V)}{\partial V} \right)_{N, E} = k \frac{N}{V}. \quad (2)$$

اگر سیستم، محتوی  $n$  مول گاز باشد، بنابراین  $N = nN_A$  که در آن  $N_A$  عدد آووگادرو است. در این صورت معادله (۲) تبدیل می‌شود به

$$PV = nRT \quad (R = kN_A) \quad (3)$$

که همان قانون مشهور گاز ایده‌آل بوده و  $R$  ثابت گاز به ازای هر مول است. بنابراین، برای هر سیستم کلاسیکی متشکل از ذرات بدون برهمکنش، قانون گاز ایده‌آل صادق است.

برای به دست آوردن سایر خواص ترمودینامیکی این سیستم، باید اطلاع کاملی از نحوه وابستگی  $\Omega$  به پارامترهای  $N$ ،  $V$  و  $E$  داشته باشیم. مسأله، اساساً به تعیین تعداد کل راههایی که بتوانند همزمان در معادلات (۱.۰.۱) و (۲.۰.۱) صدق کنند، تبدیل می‌گردد. به عبارت دیگر، ما باید تعداد کل راههای (مستقل) مربوط به صادق بودن معادله زیر را تعیین کنیم

$$\sum_{r=1}^{r=N} \epsilon_r = E \quad (4)$$

که در آن  $\epsilon_r$  انرژیهای مربوط به درجه‌های آزادی مختلف  $N$  ذره است. دلیل اینکه چرا این عدد باید به پارامترهای  $N$  و  $E$  وابسته باشد کاملاً واضح است. با وجود این، این عدد به «طیف مقادیر»  $\epsilon_r$  نیز بستگی خواهد داشت. از طریق این طیف است که وابستگی به  $V$  آشکار می‌شود. حال، مقادیر ویژه انرژی برای یک ذره آزاد غیرنسبیتی محبوس در یک جعبه مکعبی به ضلع  $L$  ( $V = L^3$ )، تحت این شرط که تابع

موج  $\psi(r)$  در هر نقطه از مرز صفر است، چنین خواهند بود

$$\varepsilon(n_x, n_y, n_z) = \frac{h^3}{\Lambda m L^3} (n_x^2 + n_y^2 + n_z^2); \quad n_x, n_y, n_z = 1, 2, 3, \dots \quad (5)$$

که در آن  $h$  ثابت پلانک و  $m$  جرم ذره است. بنابراین، تعداد توابع ویژه مجزا (یا حالت‌های میکروسکوپی) برای یک ذره با انرژی  $\varepsilon$  برابر با تعداد حلهای مستقل و درست مثبت معادله زیر خواهد بود

$$(n_x^2 + n_y^2 + n_z^2) = \frac{\Lambda m V^{2/3} \varepsilon}{h^3} = \varepsilon^* \quad (\text{این ثابت را مثلاً } \varepsilon^* \text{ نامیدیم}) \quad (6)$$

ما این عدد را با  $\Omega(1, \varepsilon, V)$  نشان می‌دهیم. با گسترش این بحث، نتیجه می‌شود که عدد مورد نظر  $\Omega(N, E, V)$  برابر با تعداد حلهای مستقل و درست مثبت معادله زیر است

$$\sum_{r=1}^{3N} n_r^2 = \frac{\Lambda m V^{2/3} E}{h^3} = E^* \quad (\text{این ثابت را مثلاً } E^* \text{ نامیدیم}) \quad (7)$$

نتیجه مهمی به طریق ساده از معادله (۷) به دست می‌آید (حتی قبل از آنکه عدد  $\Omega(N, E, V)$  بطور واضح برآورد گردد). از سرشت جمله طرف راست این معادله نتیجه می‌گیریم که حجم  $V$  و انرژی  $E$  سیستم به شکل ترکیب  $(V^{2/3} E)$  در  $\Omega$  وارد می‌شوند. در نتیجه،

$$S(N, V, E) \equiv S(N, V^{2/3} E) \quad (8)$$

بنابراین، برای ثابت بودن  $S$  و  $N$  که یک فرایند بی‌دررویی برگشتپذیر را توصیف می‌کند داریم

$$V^{2/3} E = \text{ثابت} \quad (9)$$

لذا از معادله (۱۱.۳.۱) نتیجه می‌شود

$$P = - \left( \frac{\partial E}{\partial V} \right)_{N, S} = \frac{2}{3} \frac{E}{V} \quad (10)$$

یعنی، فشار یک سیستم از ذرات غیر نسیتی بدون برهمکنش، دقیقاً برابر دوسوم چگالی انرژی است. [۱۰] توجه شود که چون محاسبه صریح عدد  $\Omega$  تاکنون انجام نگرفته، نتایج (۹) و (۱۰) هم برای آمار کوانتومی و هم آمار کلاسیکی صادق است؛ همچنین با ترکیب اینها نتیجه کلی زیر به دست می‌آید

$$PV^{5/3} = \text{ثابت} \quad (11)$$

که به ما نشان می‌دهد حین یک فرایند بی‌دررویی برگشتپذیر  $P$  چگونه با  $V$  تغییر می‌کند.

اکنون سعی خواهیم کرد عدد  $\Omega$  را برآورد کنیم. در این برآورد، بطور صریح فرض می‌کنیم که ذرات، قابل تمیز از یکدیگر هستند بطوری که اگر ذره‌ای در حالت  $i$  با ذره‌ای در حالت  $j$  مبادله گردد،

حالت میکروسکوپی حاصل به عنوان یک حالت مجزا شمرده می شود. در نتیجه، عدد  $\Omega(N, V, E)$  یا به عبارت بهتر  $\Omega_N(E^*)$  { به معادله (۷) مراجعه شود} برابر با تعداد نقاط شبکه درست مثبتی است که در سطح یک کره  $3N$  بعدی به شعاع  $\sqrt{E^*}$  قرار دارند.<sup>[۱۱]</sup> واضح است که این عدد تابع بسیار نامنظمی از  $E^*$  خواهد بود زیرا برای دو مقدار مفروض  $E^*$  که ممکن است خیلی نزدیک به یکدیگر باشند، مقادیر این عدد می توانند خیلی متفاوت باشند. برعکس، عدد  $\sum_N(E^*)$  که نشان دهنده تعداد نقاط شبکه درست مثبتی است که این نقاط روی یا داخل سطح کره  $3N$  بعدی به شعاع  $\sqrt{E^*}$  قرار دارند، دارای بی نظمی خیلی کمتری خواهد بود. برحسب مسأله فیزیکی ما، این به عدد  $\sum(N, V, E)$  مربوط می شود.  $\sum(N, V, E)$  برابر است با آن حالت های میکروسکوپی از سیستم مفروض که با تمام حالت های ماکروسکوپی که در آنها مقادیر  $V$  و  $N$  معلومند ولی دارای انرژی کمتر از یا مساوی  $E$  هستند، مطابقت دارند؛ یعنی،

$$\sum(N, V, E) = \sum_{E' \leq E} \Omega(N, V, E') \quad (12)$$

یا

$$\sum_N(E^*) = \sum_{E^{*'} \leq E^*} \Omega_N(E^{*'}). \quad (13)$$

البته، عدد  $\sum$  نیز قدری نامنظم خواهد بود؛ با این وجود انتظار داریم که رفتار مجانبی آن، هنگامی که  $E^* \rightarrow \infty$ ، به مراتب یکنواخت تر از  $\Omega$  باشد. در ادامه بحث خواهیم دید که ترمودینامیک سیستم را می توان از عدد  $\sum$  (مانند  $\Omega$ ) نیز به دست آورد.

حال، برای تأیید نکته ای که در اینجا ذکر شد، کمی از موضوع بحث خارج می شویم و رفتار اعداد  $\Omega_1(\varepsilon^*)$  و  $\sum_1(\varepsilon^*)$  را که مربوط به یک تک ذره محبوس در حجم مفروض  $V$  هستند، بررسی می کنیم. مقادیر دقیق این اعداد را به ازای  $10000 \leq \varepsilon^* \leq 100000$  می توان از جدولی که به وسیله گوپتا<sup>۱</sup> (۱۹۴۷) گردآوری شده است استخراج کرد. بی نظمی های شدید عدد  $\Omega_1(\varepsilon^*)$  را بزرحت می توان نادیده گرفت. از طرف دیگر، عدد  $\sum_1(\varepsilon^*)$  رفتار مجانبی به مراتب یکنواخت تری را از خود نشان می دهد. از نظر هندسه مسأله، توجه داریم که  $\sum_1(\varepsilon^*)$  بطور مجانبی باید برابر یک هشتم حجم کره ای سه بعدی به شعاع  $\sqrt{\varepsilon^*}$  باشد، یعنی

$$\lim_{\varepsilon^* \rightarrow \infty} \frac{\sum_1(\varepsilon^*)}{\left(\frac{\pi}{6}\right)\varepsilon^{*3/2}} = 1. \quad (14)$$



یک تحلیل دقیقتر (به پاتریا، ۱۹۶۶ مراجعه شود) نشان می‌دهد که تا تقریب بعدی،

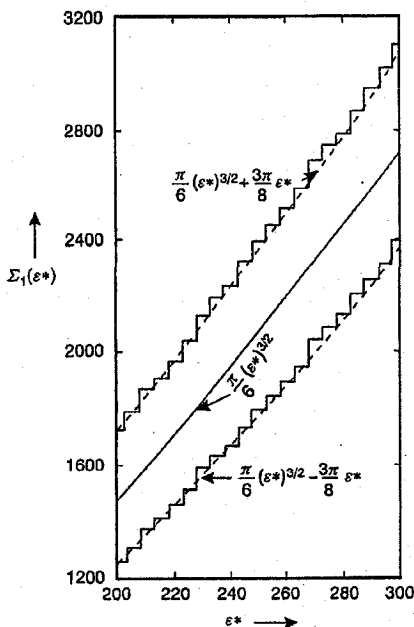
$$\sum_1(\varepsilon^*) \approx \frac{\pi}{6} \varepsilon^{*3/2} - \frac{3\pi}{8} \varepsilon^* ; \quad (15)$$

جمله تصحیحی ناشی از آن است که حجم یک هشتم، تعداد نقاط شبکه مورد نظر را قدری بیشتر منظور می‌نماید، زیرا برخی نقاط را شامل می‌گردد که یک یا بیشتر مختصات آنها برابر صفر است. شکل ۲.۱ نمودار ستونی مقادیر واقعی  $\sum_1(\varepsilon^*)$  را برای  $\varepsilon^*$  بین ۲۰۰ و ۳۰۰ نشان می‌دهد؛ برآورد نظری (۱۵) نیز نشان داده شده است. همچنین، در این شکل ما نمودار ستونی مقادیر واقعی تعداد متناظر حالت‌های میکروسکوپی  $\sum_1'(\varepsilon^*)$ ، وقتی اعداد کوانتومی  $n_x$ ،  $n_y$  و  $n_z$  نیز برابر صفر می‌گردند را آورده‌ایم. در مورد اخیر، در حجم یک هشتم، تعداد نقاط شبکه مورد نظر تا اندازه‌ای کمتر به حساب می‌آیند. اکنون چنین داریم

$$\sum_1'(\varepsilon^*) \approx \frac{\pi}{6} \varepsilon^{*3/2} + \frac{3\pi}{8} \varepsilon^* . \quad (16)$$

به‌رحال،  $\sum_1(\varepsilon^*)$  بطور مجانبی نیز در معادله (۱۴) صدق می‌کند.

با بازگشت به مسأله  $N$  ذره‌ای، عدد  $\sum_N(E^*)$  باید بطور مجانبی برابر «حجم» «قسمت مثبت» یک کره  $3N$  بعدی به شعاع  $\sqrt{E^*}$  باشد. با مراجعه به معادله (۷) پیوست (پ) به دست می‌آوریم



■ شکل ۲.۱. نمودارهای ستونی، نمایانگر تعداد واقعی حالت‌های میکروسکوپی در دسترس برای ذره محبوس در یک محفظه مکعبی هستند. نمودار ستونی پایینی مربوط به شرایط مرزی دیریکله است، در حالی که نمودار بالایی مربوط به شرایط مرزی نیومن است (به پیوست (آ) مراجعه شود). برآوردهای نظری متناظر ((۱۵) و ((۱۶)، با خط چین نشان داده شده‌اند؛ برآورد عادی (۱۴) هم توسط خط پر نشان داده شده است.

$$\sum_N(E^*) \approx \left(\frac{1}{\sqrt{\pi}}\right)^{3N} \left\{ \frac{\pi^{3N/2}}{(3N/2)!} E^{*3N/2} \right\}$$

که با جایگذاری مقدار  $E^*$  چنین حاصل می شود

$$\sum(N, V, E) \approx \left(\frac{V}{h^3}\right)^N \frac{(\sqrt{\pi m E})^{3N/2}}{(3N/2)!} \quad (17)$$

با لگاریتم گیری و به کار بردن فرمول استرلینگ (معادله ۲۹) پیوست (ب)

$$\ln(n!) \approx n \ln n - n \quad (n \gg 1) \quad (18)$$

خواهیم داشت:

$$\ln \sum(N, V, E) \approx N \ln \left[ \frac{V}{h^3} \left( \frac{\sqrt{\pi m E}}{\sqrt{3N}} \right)^{3/2} \right] + \frac{3}{2} N. \quad (19)$$

به منظور به دست آوردن خواص ترمودینامیکی سیستم مفروض، ما باید به طریقی مقدار دقیق انرژی سیستم یا حدهای آن را تثبیت کنیم. با توجه به طبیعت فوق العاده نامنظم تابع  $\Omega(N, V, E)$  مشخصات مربوط به مقدار دقیق انرژی سیستم را نمی توان بر پایه زمینهای فیزیکی ارزیابی کرد؛ از این رو، این تابع هرگز روابط خوش رفتاری را برای توابع ترمودینامیکی سیستم ارائه نمی کند. از جنبه عملی نیز یک سیستم منزوی مطلق چیزی جز یک ایده آل سازی نیست. در دنیای حقیقی تقریباً هر سیستم، دارای نوعی ارتباط هر چند کم با محیط خود است و به همین دلیل نمی توان انرژی آن را بدقت توصیف کرد.<sup>[۱۱۲]</sup> البته، پهنای مؤثر گستره های که انرژی در آن ممکن است تغییر کند، معمولاً در مقایسه با مقدار میانگین انرژی کوچک است. این گستره را با حدود  $(E - \frac{1}{4}\Delta)$  و  $(E + \frac{1}{4}\Delta)$  مشخص می کنیم که در آن بنا به فرض  $\Delta \ll E$ ؛ بطور نوعی  $\frac{\Delta}{E} = O\left(\frac{1}{\sqrt{N}}\right)$  (یعنی  $\frac{\Delta}{E}$  از مرتبه  $\frac{1}{\sqrt{N}}$  است). بنابراین، تعداد متناظر میکروحالتها یعنی  $\Gamma(N, V, E; \Delta)$  چنین است

$$\Gamma(N, V, E; \Delta) \approx \frac{\partial \sum(N, V, E)}{\partial E} \Delta \approx \frac{3N}{2} \frac{\Delta}{E} \sum(N, V, E) \quad (الف ۱۷)$$

که در آن

$$\ln \Gamma(N, V, E; \Delta) \approx N \ln \left[ \frac{V}{h^3} \left( \frac{\sqrt{\pi m E}}{\sqrt{3N}} \right)^{3/2} \right] + \frac{3}{2} N + \left\{ \ln \left( \frac{3N}{2} \right) + \ln \left( \frac{\Delta}{E} \right) \right\}. \quad (الف ۱۹)$$

حال برای  $N \gg 1$ ، جمله اول داخل آکولاد { } در با مقایسه با سایر جمله های خارج آکولاد قابل صرف نظر کردن است، زیرا  $\lim_{N \rightarrow \infty} \frac{\ln N}{N} = 0$ . به علاوه برای هر مقدار معقول  $\frac{\Delta}{E}$ ، همین مطلب در

مورد جمله دوم این پراتز نیز صادق است.<sup>[۱۱۳]</sup> بنابراین، برای کلیه مقاصد عملی،

$$\ln \Gamma \approx \ln \Sigma \approx N \ln \left[ \frac{V}{h^3} \left( \frac{4\pi m E}{3N} \right)^{3/2} \right] + \frac{3}{2} N. \quad (20)$$

پس، به این نتیجه گنج‌کننده می‌رسیم که برای تمام مقاصد عملی، پهنای واقعی گستره مجاز انرژی سیستم تأثیر زیادی ندارد؛ انرژی می‌تواند بین  $(E - \frac{1}{4}\Delta)$  و  $(E + \frac{1}{4}\Delta)$  یا به‌طریق کاملاً مشابه بین ۰ و  $E$  قرار داشته باشد. دلیلی که این وضعیت را توجیه می‌کند آن است که آهنگ افزایش تعداد میکروحالت‌های سیستم با انرژی چنان عجیب است (به معادله (۱۷) مراجعه شود) که حتی اگر تمام مقادیر انرژی بین صفر و مقدار مشخص  $E$  را مجاز فرض کنیم، تنها، «همسایگی بسیار نزدیک»  $E$  است که سهم کاملاً برتری در این عدد دارد! و چون در نهایت توجه ما معطوف به لگاریتم این عدد است، حتی «پهنای» این همسایگی هم بی‌اهمیت خواهد بود.

اکنون، زمینه لازم برای به‌دست آوردن ترمودینامیک سیستم فراهم گشته است. قبل از هر چیز داریم

$$S(N, V, E) = k \ln \Gamma = Nk \ln \left[ \frac{V}{h^3} \left( \frac{4\pi m E}{3N} \right)^{3/2} \right] + \frac{3}{2} Nk \quad (21) \quad (14)$$

که در آن

$$E(S, V, N) = \frac{3h^2 N}{4\pi m V^{2/3}} \exp \left( \frac{2S}{3Nk} - 1 \right). \quad (22)$$

بنابراین، دمای گاز به کمک فرمول (۱۰.۳.۱) یا (۱۳.۳.۱) به‌دست می‌آید که منجر به رابطه انرژی دمای زیر می‌شود

$$E = N \left( \frac{3}{2} kT \right) = n \left( \frac{3}{2} RT \right) \quad (23)$$

که در آن  $n$  تعداد مولهای گاز است. حال، گرمای ویژه در حجم ثابت به کمک فرمول (۱۷.۳.۱) به‌دست می‌آید:

$$C_V = \left( \frac{\partial E}{\partial T} \right)_{N, V} = \frac{3}{2} Nk = \frac{3}{2} nR. \quad (24)$$

برای معادله حالت، به‌دست می‌آوریم

$$P = - \left( \frac{\partial E}{\partial V} \right)_{N, S} = \frac{2}{3} \frac{E}{V} \quad (25)$$

که با نتیجه (۱۰) در توافق است. نتیجه فوق پس از ترکیب با (۲۳) به‌شکل زیر تبدیل می‌شود

$$P = \frac{NkT}{V} \quad \text{یا} \quad PV = nRT \quad (26)$$

که همان نتیجه (۳) است. گرمای ویژه در فشار ثابت چنین است (به (۱۸.۳.۱) مراجعه شود)

$$C_P = \left( \frac{\partial(E + PV)}{\partial T} \right)_{N,P} = \frac{5}{2} nR \quad (27)$$

بطوری که برای نسبت دو گرمای ویژه داریم

$$\gamma = \frac{C_P}{C_V} = \frac{5}{3}. \quad (28)$$

حال، فرض کنید که گاز تحت یک تغییر حالت همدمما (ثابت  $T =$  ثابت  $N =$ ) قرار می‌گیرد؛ بنابراین، برطبق (۲۳) انرژی کل گاز ثابت باقی می‌ماند در حالی که طبق (۲۶) فشار آن بطور معکوس با حجم تغییر خواهد کرد (قانون بویل). تغییر آنتروپی گاز، بین حالت اولیه  $i$  و حالت نهایی  $f$ ، به صورت زیر خواهد بود (به معادله (۲۱) مراجعه گردد)

$$S_f - S_i = Nk \ln \left( \frac{V_f}{V_i} \right). \quad (29)$$

از طرف دیگر، اگر گاز یک تغییر حالت بی‌درروی برگشتپذیر را متحمل گردد (ثابت  $S =$  و ثابت  $N =$ )، در این صورت طبق (۲۲) و (۲۳)،  $T$  و  $E$  هر دو به شکل  $V^{-2/3}$  تغییر خواهند کرد؛ به علاوه طبق (۲۵) یا (۲۶)،  $P$  به شکل  $V^{-5/3}$  تغییر خواهد کرد. این نتایج با نتایج ترمودینامیکی متعارف مطابقت می‌کنند، یعنی

$$PV^\gamma = \text{ثابت} \quad \text{و} \quad TV^{\gamma-1} = \text{ثابت} \quad (30)$$

که  $\gamma = \frac{5}{3}$  است. باید توجه داشت که از دیدگاه ترمودینامیکی، تغییر در  $E$  در حین یک فرایند بی‌دررو صرفاً از کار خارجی‌ای که به وسیله گاز روی محیط یا به عکس انجام می‌شود سرچشمه می‌گیرد:

$$(dE)_{\text{بی‌دررو}} = -PdV = -\frac{2E}{3V} dV; \quad (31)$$

به معادلات (۴.۳.۱) و (۲۵) مراجعه شود. بستگی  $E$  به  $V$  باسانی از این ارتباط نتیجه می‌شود.

ملاحظات این بخش، بوضوح روشی را که می‌توان ترمودینامیک یک سیستم ماکروسکوپی را از تعداد میکروحالت‌هایش (که با عدد  $\Omega$  یا  $\Gamma$  یا  $\Sigma$  نشان داده شده‌اند) به دست آورد، نشان می‌دهند. بنابراین، مسأله به یک شمارش مجانبی از این اعداد مربوط می‌گردد که متأسفانه فقط در چند مورد ایده آل مانند آنچه که در این بخش مورد توجه قرار گرفته، مهارشدنی است. به مسائل ۷.۱ و ۸.۱ مراجعه گردد. حتی در مورد ایده آلی مانند این نیز نقصی باقی می‌ماند که در نتایج تاکنون به دست آمده آشکار نمی‌گردد؛ این نقص، به ارتباط صریح  $S$  با  $N$  مربوط می‌شود. هدف از بحث بخش بعدی نه تنها مشخص کردن این نقص است، بلکه یافتن راه چاره‌ای برای آن نیز خواهد بود.

## ۵.۱. آنتروپی مخلوط و باطل‌نمای گیبس

یکی از چیزهایی که باسانی از عبارت (۲۱.۴.۱) مشاهده می‌کنیم این است که به‌رغم آنچه بطور منطقی مورد انتظار است، آنتروپی یک گاز ایده‌آل، آن‌طوری که در این عبارت آمده، یک ویژگی فزونور نیست! یعنی اگر ما اندازه سیستم را با یک ضریب  $\alpha$  افزایش دهیم طوری که متغیرهای نافزونور ثابت بمانند،<sup>[۱۵]</sup> آنتروپی سیستم که باید با همان ضریب  $\alpha$  افزایش پیدا کند افزایش نمی‌یابد؛ وجود جمله  $\ln V$  در این عبارت، روی نتیجه، اثر معکوس می‌گذارد، یعنی آنتروپی سیستم با جمع آنتروپیهای اجزای آن متفاوت بوده که این خود محال است. روش مرسومتر بررسی این مسأله، توجه به باطل‌نمای گیبس است.

گیبس پیش خود مجسم کرد که دو گاز ایده‌آل ۱ و ۲ که هر دو در ابتدا در دمای یکسان  $T$  هستند، با هم مخلوط شوند؛ به شکل ۳.۱ مراجعه شود. واضح است که دمای مخلوط نیز همان خواهد بود. قبل از مخلوط کردن، آنتروپیهای مربوط به دو گاز با توجه به معادلات (۲۱.۴.۱) و (۲۳.۴.۱) چنین هستند

$$S_i = N_i k \ln V_i + \frac{3}{2} N_i k \left\{ 1 + \ln \left( \frac{2\pi m_i k T}{h^2} \right) \right\}; \quad i = 1, 2. \quad (1)$$

$(N_1, V_1; T)$	$(N_2, V_2; T)$
-----------------	-----------------

■ شکل ۳.۱. مخلوط شدن دو گاز ایده‌آل ۱ و ۲.

حال، پس از آنکه عمل مخلوط شدن صورت گرفت، آنتروپی کل چنین خواهد بود

$$S_T = \sum_{i=1}^2 \left[ N_i k \ln V + \frac{3}{2} N_i k \left\{ 1 + \ln \left( \frac{2\pi m_i k T}{h^2} \right) \right\} \right] \quad (2)$$

که در آن  $V = V_1 + V_2$ . بنابراین، افزایش خالص مقدار  $S$  که می‌توان آن را آنتروپی مخلوط نامید چنین است

$$(\Delta S) = S_T - \sum_{i=1}^2 S_i = k \left[ N_1 \ln \frac{V_1 + V_2}{V_1} + N_2 \ln \frac{V_1 + V_2}{V_2} \right]; \quad (3)$$

در واقع مقدار  $\Delta S$  مثبت است که برای یک فرایند برگشت‌ناپذیر مانند مخلوط شدن، باید چنین باشد. حال، در حالت ویژه‌ای که چگالیهای ذره اولیه دو گاز (و بنابراین، چگالی ذره مخلوط) نیز یکسان هستند، معادله (۳) به صورت زیر خواهد شد

$$(\Delta S)^* = k \left[ N_1 \ln \frac{N_1 + N_2}{N_1} + N_2 \ln \frac{N_1 + N_2}{N_2} \right] \quad (۴)$$

که باز هم مثبت است.

تا اینجا همه چیز درست به نظر می‌رسد. با وجود این، اگر ما مخلوط شدن دو نمونه یک گاز را مورد توجه قرار دهیم، یک وضعیت باطل‌نما ظاهر می‌شود. یک بار دیگر آنتروپیهای تک‌تک نمونه‌ها مطابق فرمول (۱) داده می‌شوند؛ حال، فرض کنید  $m_1 = m_2 = m$ ؛ آنتروپی پس از مخلوط شدن خواهد بود

$$S_T = Nk \ln V + \frac{3}{2} Nk \left\{ 1 + \ln \left( \frac{2 \pi m k T}{h^2} \right) \right\} \quad (الف۲)$$

که در آن  $N = N_1 + N_2$ ؛ توجه کنید چنانچه  $m_2 = m$  باشد، این عبارت از نظر عددی همان فرمول (۲) است. بنابراین، آنتروپی مخلوط در این مورد نیز مطابق عبارت (۳) بوده و اگر  $\frac{N_1}{V_1} = \frac{N_2}{V_2} = \frac{N_1 + N_2}{V_1 + V_2}$  باشد، مطابق (۴) خواهد بود. به هر حال نتیجه اخیر غیر قابل قبول است، زیرا مخلوط کردن دو نمونه یک گاز که دارای دمای اولیه  $T$  یکسان و چگالی ذره اولیه  $n$  یکسان هستند بوضوح یک فرایند برگشتپذیر است، چرا که بسادگی می‌توانیم دیواره جداکننده را مجدداً داخل سیستم قرار دهیم و وضعیتی که اساساً با وضعیت قبل از مخلوط کردن یکی است را به دست آوریم. البته، بطور ضمنی بیان می‌کنیم که در برخورد با (سیستمی از) ذرات مشابه نمی‌توانیم آنها را بطور انفرادی بررسی کنیم؛ تنها چیزی که می‌توانیم مد نظر داشته باشیم تعداد آنهاست. هنگامی که دو گاز مختلف (حتی با دمای اولیه یکسان و چگالی ذره اولیه یکسان) با یکدیگر مخلوط شوند، فرایند، برگشت‌ناپذیر خواهد بود، زیرا با گذاردن مجدد دیواره جداکننده، دو نمونه مخلوط - و نه دو گازی که در ابتدا وجود داشتند - حاصل می‌شوند که در این حالت عبارت (۴) صادق خواهد بود. به هر حال در مورد فعلی، نتیجه مربوط چنین است:

$$(\Delta S)_{1 \equiv 2}^* = 0. \quad (الف۴) [۱۶]$$

نتیجه مذکور همچنین با این شرط که آنتروپی یک سیستم مفروض باید با مجموع آنتروپیهای اجزای آن برابر باشد سازگار است. البته، پیشتر توجه کرده‌ایم که این موضوع توسط عبارت (۲۱.۴.۱) برآورده نمی‌شود. بنابراین، ما یک بار دیگر به این باور می‌رسیم که این عبارت دارای اشتباهی اساسی است.

برای اینکه ببینیم چگونه می‌توان از وضعیت باطل‌نمای فوق دوری جست، به خاطر می‌آوریم که آنتروپی مخلوط دو نمونه یک گاز با دمای  $T$  مشترک و  $n$  مشترک - که به نتیجه (۴) منجر شد - را می‌توان به جای نتیجه منطقی (الف۴) به صورت زیر بازنویسی کرد

$$(\Delta S)^* = S_T - (S_1 + S_2) \approx k \left[ \ln \left\{ (N_1 + N_2)! \right\} - \ln(N_1!) - \ln(N_2!) \right]. \quad (۴)$$

نگاهی دقیقتر به این عبارت نشان می‌دهد که اگر از  $S$  اصلی، جمله حدسی  $k \ln(N!)$  را کم کنیم (یعنی از  $S_1$  جمله  $k \ln(N_1!)$ ، از  $S_2$  جمله  $k \ln(N_2!)$  و از  $S_T$  جمله  $k \ln\{(N_1 + N_2)!\}$  را کم کنیم)، به نتیجه درست می‌رسیم، یعنی  $(\Delta S)^*$  به جای عبارتی که در (۴) ظاهر می‌گردد صفر خواهد شد. واضح است که برای این منظور باید از اعداد آماری  $\Gamma$  و  $\Sigma$ ، عامل  $N!$  کم شود. این، دقیقاً همان راه چاره‌ای است که گیبس به منظور اجتناب از باطل‌نمای مورد بحث پیشنهاد کرده است.

اگر با پیشنهاد مذکور موافق باشیم، عبارت اصلاح شده برای آنتروپی یک گاز ایده آل کلاسیکی چنین می‌شود

$$S(N, V, E) = Nk \ln \left[ \frac{V}{Nh^3} \left( \frac{4\pi mE}{3N} \right)^{3/2} \right] + \frac{5}{2} Nk \quad (الف ۲۱.۴.۱)$$

$$= Nk \ln \left( \frac{V}{N} \right) + \frac{3}{2} Nk \left\{ \frac{5}{2} + \ln \left( \frac{2\pi mkT}{h^2} \right) \right\} \quad (الف)$$

که در واقع بدرستی فزونور است! حال، اگر دو نمونه از گازی را در دمای مشترک اولیه  $T$  مخلوط کنیم آنتروپی مخلوط چنین می‌گردد

$$(\Delta S)_{1 \equiv 2} = k \left[ (N_1 + N_2) \ln \left( \frac{V_1 + V_2}{N_1 + N_2} \right) - N_1 \ln \left( \frac{V_1}{N_1} \right) - N_2 \ln \left( \frac{V_2}{N_2} \right) \right] \quad (الف ۳)$$

و اگر چگالی‌های ذره اولیه نمونه‌ها نیز برابر باشند، نتیجه زیر حاصل می‌شود

$$(\Delta S)_{1 \equiv 2}^* = 0 \quad (الف ۴)$$

تذکار می‌دهیم که هنگام مخلوط کردن دو گاز مختلف، روابط اصلی (۳) و (۴) حتی وقتی که (۲۱.۴.۱) با (الف ۲۱.۴.۱) جانشین گردد، نیز کماکان صادق خواهند بود.<sup>[۱۷]</sup> بدین ترتیب باطل‌نمای گیبس حل می‌شود.

معادله (الف ۱) را معمولاً معادله ساکور<sup>۱</sup> و تتراد<sup>۲</sup> می‌نامند. دوباره این حقیقت را تکرار می‌کنیم که آنتروپی به دست آمده از این معادله، واقعاً کمیتی فزونور است. بنابراین، ریشه واقعی مشکل با دستورالعمل گیبس حذف می‌شود. ما مفاهیم ضمنی فیزیکی این دستورالعمل را در بخش ۶.۱ مورد بحث قرار خواهیم داد؛ در اینجا برخی از نتایج که بی‌درنگ نتیجه می‌شوند را بطور خلاصه ذکر می‌کنیم.

قبل از هر چیز، توجه می‌کنیم که رابطه انرژی گاز که برحسب تابعی از  $S$ ،  $V$  و  $N$  نوشته شده نیز اصلاح شده است. اکنون داریم

$$E(S, V, N) = \frac{3 h^3 N^{5/3}}{4 \pi m V^{2/3}} \exp\left(\frac{2S}{3Nk} - \frac{5}{3}\right). \quad (الف) \quad (۲۲.۴.۱)$$

که برعکس رابطه (۲۲.۴.۱)، انرژی را نیز یک کمیت واقعاً فزونور می‌سازد. البته، نتایج ترمودینامیکی (۲۳.۴.۱) تا (۳۱.۴.۱) که در بخش پیش به دست آمدند، تغییر نمی‌کنند. با وجود این، کمتهایی وجود دارند که تاکنون عملاً در مورد آنها صحبت نکرده‌ایم و این کمتهای را فقط می‌توان از رابطه اصلاح شده  $S(N, V, E)$  یا  $E(S, N, V)$  به دست آورد. مهمترین این کمتهای، پتانسیل شیمیایی گاز است که برای آن داریم

$$\mu \equiv \left(\frac{\partial E}{\partial N}\right)_{V, S} = E \left[ \frac{5}{3N} - \frac{2S}{3N^2 k} \right]. \quad (۵)$$

این رابطه با توجه به معادلات (۲۳.۴.۱) و (۲۵.۴.۱) چنین می‌شود

$$\mu = \frac{1}{N} [E + PV - TS] \equiv \frac{G}{N} \quad (۶)$$

که در آن  $G$  انرژی آزاد گیبس سیستم است. بر حسب متغیرهای  $N$ ،  $V$  و  $T$ ، رابطه (۵) شکل زیر را به خود می‌گیرد

$$\mu(N, V, T) = kT \ln \left\{ \frac{N}{V} \left( \frac{h^3}{2 \pi m k T} \right)^{3/2} \right\}. \quad (۷)$$

کمیت مهم دیگر، انرژی آزاد هلمهولتز است:

$$A = E - TS = G - PV = NkT \left[ \ln \left\{ \frac{N}{V} \left( \frac{h^3}{2 \pi m k T} \right)^{3/2} \right\} - 1 \right]. \quad (۸)$$

باید توجه داشت در حالی که  $A$  یک خاصیت فزونور سیستم بوده،  $\mu$  خاصیتی نافزونور است.

## ۶.۱. شمارش «دقیق» میکروحالتها

در بخش پیش دیدیم که کاهش آنتروپی سیستمی  $N$  ذره‌ای به مقدار  $k \ln(N!)$  - که خود به معنی کاهش در تعداد میکروحالت‌های قابل دسترسی سیستم به اندازه ضریب  $N!$  است - می‌تواند ویژگی‌های غیر فیزیکی برخی از روابط قبلی ما را تصحیح کند. حال، طبیعی است که سؤال شود از نظر اصولی، چرا تعداد میکروحالت‌های محاسبه شده در بخش ۴.۱ باید به این طریق کاهش یابد؟ دلیل فیزیکی این امر این است که ذرات تشکیل دهنده سیستم مفروض نه تنها مشابهند بلکه تمییزناپذیر نیز هستند؛ به همین ترتیب، بر حسب زدن آنها با شماره ۱، شماره ۲، شماره ۳ و... و صحبت از وجود آنها بطور انفرادی در حالت‌های تک ذره‌ای مختلف  $\varepsilon_i$ ، غیر فیزیکی است. تنها چیزی که بطور محسوس می‌توانیم از آن صحبت کنیم



توزیع آنها در حالت‌های  $\varepsilon_i$  با ذکر تعداد است، به‌عنوان مثال  $n_1$  ذره در حالت  $\varepsilon_1$ ،  $n_2$  ذره در حالت  $\varepsilon_2$ ، و الی آخر. بنابراین، راه صحیح برای مشخص کردن یک میکروحالت سیستم، از طریق اعداد توزیع  $\{n_i\}$  است، نه از طریق بیان اینکه کدام ذره در کدام حالت قرار دارد. برای روشن شدن بیشتر این نکته، دو میکروحالت که با یکدیگر صرفاً از طریق تبادل دو ذره در حالت‌های انرژی مختلف تفاوت دارند را در نظر می‌گیریم؛ در این صورت، در شمارش اولیه، این میکروحالت‌ها را به‌شکل متمایز در نظر می‌گیریم؛ به‌هر حال از دیدگاه تمیزناپذیر بودن ذرات، این میکروحالت‌ها متمایز نیستند (زیرا از نظر فیزیکی هیچ‌گونه راهی برای تمیز دادن آنها وجود ندارد).<sup>[۱۸]</sup>

حال، تعداد کل جایگشت‌های بین  $N$  ذره به‌صورت توزیع مجموعه  $\{n_i\}$ ، عبارت است از

$$(1) \quad \frac{N!}{n_1! n_2! \dots}$$

که در آن  $n_i$  باید با قیود اساسی (۱.۱.۱) و (۲.۱.۱) سازگار باشد.<sup>[۱۹]</sup> اگر ذرات ما تمیزپذیر بودند، در این صورت کلیه این جایگشت‌ها منجر به میکروحالت‌های «متمایز» می‌شدند. به‌هر حال با توجه به تمیزناپذیر بودن ذرات، این جایگشت‌ها را باید به‌عنوان اینکه به یک چیز منتهی می‌شوند در نظر گرفت. در نتیجه، برای هر توزیع مجموعه  $\{n_i\}$  تنها یک میکروحالت متمایز داریم. به این ترتیب، تعداد کل میکروحالت‌های متمایز که برای سیستم، قابل دسترس بوده و با یک ماکروحالت  $(N, V, E)$  سازگار باشند، شدت کاهش می‌یابند؛ با وجود این، چون ضریب (۱) به اعداد  $n_i$  تشکیل‌دهنده یک توزیع مجموعه بخصوص بستگی دارد و برای یک ماکروحالت مفروض تعداد زیادی از چنین مجموعه‌هایی وجود دارند، پس هیچ‌گونه راه آسانی برای تصحیح تعداد میکروحالت‌هایی که بر مبنای مفهوم کلاسیکی تمیزناپذیر بودن ذرات محاسبه می‌گردند وجود ندارد.

واضح است که دستورالعمل گیبس، به‌عدم توجه به جزئیات اعداد  $n_i$  و کاهش کل دنباله میکروحالت‌ها با ضریب مشترک  $N!$  منجر می‌شود؛ این امر برای وضعیتهایی که تمام  $N$  ذره در حالت‌های انرژی متفاوت باشند صادق بوده و یقیناً برای سایر وضعیتهای نادرست است. باید به‌خاطر داشته باشیم که با پذیرفتن این دستورالعمل، برای توزیع مجموعه  $\{n_i\}$  هنوز از ضریب وزنی مصنوعی

$$(2) \quad w\{n_i\} = \frac{1}{n_1! n_2! \dots}$$

استفاده می‌کنیم، در حالی که از نظر اصولی، بدون توجه به مقادیر اعداد  $\{n_i\}$  باید از ضریب واحد استفاده کنیم.<sup>[۲۰]</sup> با وجود این، دستورالعمل گیبس این وضعیت را به‌نحو غیر دقیق تصحیح می‌کند لیکن در مواردی که باید به جزئیات پرداخته شود کافی نخواهد بود. در واقع تنها با برابر واحد (یا صفر) قرار دادن  $w\{n_i\}$  به آمار کوانتومی صحیح دست می‌یابیم!

بنابراین می بینیم با به کارگیری دستورالعمل گیبس، شمارش میکروحالتها - که به دلیل تمیز ناپذیر بودن ذرات الزام آور می شود - تنها بطور تقریبی تصحیح می گردد. از نظر عددی، همچنان که احتمال بزرگتر از ۱ بودن  $n_i$  کم و کمتر می گردد، تقریب مذکور به واقعیت نزدیک و نزدیکتر می شود. این امر به نوبه خود هنگامی رخ می دهد که سیستم مفروض در دمای به اندازه کافی بالا قرار گرفته (بطوری که حالت‌های انرژی به مراتب بیشتری در دسترس باشند) و دارای چگالی به اندازه کافی پایین باشد (بطوری که ذرات زیادی برای جایگزینی موجود نباشند). نتیجه می شود که اگر مقادیر انتظاری اعداد اشغال  $n_i$  خیلی کوچکتر از واحد باشند، آمار کلاسیکی تصحیح شده بیشتر به واقعیت نزدیک می گردد:

$$\langle n_i \rangle \ll 1 \quad (3)$$

یعنی اگر اعداد  $n_i$  معمولاً صفر، گاهی اوقات ۱ و بندرت بزرگتر از یک باشند، شرط (۳) به نوعی حد کلاسیکی را تعریف می کند. به هر حال باید به خاطر داشته باشیم به دلیل کاربرد ضریب تصحیح  $\frac{1}{N!}$  که (۲) را جانشین (۱) می سازد، نتایج ما حداقل در حد کلاسیکی با واقعیت تطبیق می کنند. در بخش ۵.۵ به نحو مستقلی نشان خواهیم داد ضریبی که با آن تعداد میکروحالتها باید کاهش یابد (همان طور که برای ملکولهای پرچسب زده شده محاسبه می شود) بطوری که فرمول بندی مکانیک آماری کلاسیکی به حد درست فرمول بندی مکانیک آماری کوانتومی تبدیل گردد، در واقع  $N!$  است.

## مسائل

- ۱.۱ (آ) نشان دهید برای دو سیستم بزرگ که با یکدیگر در تماس گرمایی هستند، عدد  $\Omega^{(0)}(E^{(0)}, E_1)$  بخش ۲.۱ را می توان یک تابع گاوسی برحسب متغیر  $E_1$  توصیف کرد. انحراف جذر میانگین مربعی  $E_1$  را از مقدار میانگین  $\bar{E}_1$  برحسب سایر کمیت‌های مسأله تعیین کنید.
- (ب) یک برآورد صریح از انحراف جذر میانگین مربعی  $E_1$ ، در حالت ویژه‌ای که سیستم‌های  $A_1$  و  $A_2$  گازهای کلاسیکی ایده آل هستند به عمل آورید.
- ۲.۱ با فرض اینکه آنتروپی  $S$  و عدد آماری  $\Omega$  یک سیستم فیزیکی از طریق تابع دلخواه

$$S = f(\Omega)$$

به هم مربوط می شوند، نشان دهید خاصیت جمعی  $S$  و خاصیت ضربی  $\Omega$  الزاماً ایجاب می کنند که تابع  $f(\Omega)$  دارای شکل (۶.۲.۱) باشد.

- ۳.۱ دو سیستم  $A$  و  $B$  با ترکیب مشابه به هم نزدیک می شوند بطوری که ضمن ثابت ماندن حجم‌هایشان  $(V_A$  و  $V_B)$ ، با یکدیگر هم انرژی و هم ذرات مبادله می کنند. نشان دهید که مقدار کمینه کمیت

$$\frac{dE_A}{dN_A} \text{ به شکل زیر است}$$

$$\frac{\mu_A T_B - \mu_B T_A}{T_B - T_A}$$

که در آن  $\mu$  و  $T$  به ترتیب پتانسیل‌های شیمیایی و دماها هستند.

۴.۱ در یک گاز کلاسیکی متشکل از کره‌های سخت (به قطر  $\sigma$ )، توزیع فضایی ذرات، دیگر با هم بی‌ارتباط نیست. به بیانی نه‌چندان دقیق، وجود  $n$  ذره در سیستم، فقط حجم  $(V - n\sigma)$  را برای ذره  $(n+1)$  ام دسترس‌پذیر می‌سازد؛ واضح است که  $v$  متناسب با  $\sigma^3$  است. با فرض اینکه  $V \gg Nv$ ، بستگی  $\Omega(N, V, E)$  را به  $V$  (به معادله ۱.۴.۱) رجوع شود) تعیین کرده و نشان دهید که با توجه به این نتیجه، در قانون گاز (۳.۴.۱) با  $(V-b)$  جانشین می‌شود که  $b$  چهار برابر فضای واقعی‌ای است که توسط ذرات اشغال می‌گردد.

۵.۱ پیوست (آ) را مطالعه کرده و فرمولهای (۱۵.۴.۱) و (۱۶.۴.۱) را نتیجه بگیرید. برای یک ملکول اکسیژن که در یک مکعب به ضلع ۱۰ سانتیمتر محبوس است، اهمیت جمله خطی این فرمولها را نسبت به جمله اصلی  $\varepsilon^{3/2} (\pi/6)$  تخمین بزنید؛ فرض کنید  $\varepsilon = 0.05 \text{ eV}$ .

۶.۱ یک ظرف استوانه‌ای به طول ۱ متر و قطر ۱۰ متر با یک گاز تک اتمی در  $P = 1 \text{ atm}$  و  $T = 300 \text{ K}$  پر شده است. گاز در امتداد محور ظرف به وسیله یک تخلیه الکتریکی گرم شده و انرژی‌ای برابر  $10^4$  ژول را آزاد می‌سازد. دمای گاز را بلافاصله پس از تخلیه به دست آورید.

۷.۱ مکانیک آماری یک گاز فرین نسیتی که با حالت‌های انرژی تک ذره‌ای

$$\varepsilon(n_x, n_y, n_z) = \frac{hc}{4L} (n_x^2 + n_y^2 + n_z^2)^{1/2}$$

مشخص شده است را به جای (۵.۴.۱)، بر طبق آنچه که در بخش ۴.۱ گفته شده است، مطالعه کنید.

نشان دهید که در این مورد نسبت  $C_p/C_v$  به جای  $\frac{5}{3}$ ، برابر  $\frac{4}{3}$  است.

۸.۱ سیستمی از شبه ذرات که مقادیر ویژه انرژی آنها به شکل

$$\varepsilon(n) = nh\nu \quad n = 0, 1, 2, \dots$$

داده شده است را در نظر بگیرید. یک رابطه مجانبی برای عدد  $\Omega$  این سیستم، با تعداد شبه ذرات

$N$  مشخص و انرژی کل  $E$  مشخص، به دست آورید. دمای  $T$  سیستم را برحسب تابعی از  $\frac{E}{N}$

و  $h\nu$  تعیین کرده و وضعیتی که در آن  $\frac{E}{Nh\nu} \gg 1$  را مورد بررسی قرار دهید.

۹.۱ با استفاده از این حقیقت که آنتروپی  $S(N, V, E)$  یک سیستم ترمودینامیکی یک کمیت فزونور

است، نشان دهید

$$N \left( \frac{\partial S}{\partial N} \right)_{V,E} + V \left( \frac{\partial S}{\partial V} \right)_{N,E} + E \left( \frac{\partial S}{\partial E} \right)_{N,V} = S.$$

توجه کنید این نتیجه ایجاب می‌کند که

$$\frac{(-N\mu + PV + E)}{T} = S \quad \text{یعنی} \quad N\mu = E + PV - TS.$$

۱۰.۱ یک مول از آرگون و یک مول از هلیوم در ظرفی با حجم مساوی قرار دارند. اگر دمای آرگون

۳۰۰ K باشد، مطلوب است دمای هلیوم بطوری که هر دو دارای آنتروپی یکسان باشند.

۱۱.۱ چهار مول از ازت و یک مول از اکسیژن در  $P = 1 \text{ atm}$  و  $T = 300 \text{ K}$  مخلوط شده‌اند تا هوایی در

همان فشار و دما تشکیل گردد. آنتروپی مخلوط را به ازای یک مول هوای تشکیل شده به دست آورید.

۱۲.۱ نشان دهید که روابط مختلف به دست آمده در بخش ۵.۱ برای آنتروپی مخلوط، در روابط زیر صدق

می‌کنند:

$$(A) \text{ برای کلیه } N_1, N_2, V_1, V_2 \text{ ها،}$$

$$(\Delta S)_{1=2} = \{(\Delta S) - (\Delta S)^*\} \geq 0.$$

$$\frac{N_1}{V_1} = \frac{N_2}{V_2} \text{ تساوی فقط در حالتی حاصل می‌شود که}$$

(ب) برای یک مقدار مفروض  $(N_1 + N_2)$ ,

$$(\Delta S)^* \leq (N_1 + N_2) k \ln 2.$$

تساوی فقط در حالتی حاصل می‌شود که  $N_1 = N_2$ .

۱۳.۱ اگر دو گاز مورد نظر در فرایند مخلوط شدن بخش ۵.۱ ابتدا در دماهای مختلف  $T_1$  و  $T_2$  باشند،

آنتروپی مخلوط در این مورد چه مقدار خواهد بود؟ آیا سهم ناشی از این علت، به متفاوت بودن یا

یکسان بودن گازها بستگی دارد؟

۱۴.۱ نشان دهید که برای یک گاز ایده آل متشکل از ملکولهای تک‌اتمی بین هر دو دمای دلخواه، تغییر

آنتروپی در فشار ثابت  $\frac{5}{3}$  برابر تغییر آنتروپی متناظر در حجم ثابت است. با محاسبه مقادیر واقعی

$(\Delta S)_p$  و  $(\Delta S)_V$  به ازای هر مول یک گاز ایده آل که دمای آن از ۳۰۰ K به ۴۰۰ K افزایش یافته

است، این نتیجه را بطور عددی تحقیق کنید.

۱۵.۱ دیدیم که رابطه  $P - V$  حین یک فرایند بی‌درروی برگشتپذیر در یک گاز ایده آل تحت تأثیر نمای  $\gamma$

است بطوری که

$$PV^\gamma = \text{ثابت}.$$

مخلوطی از دو گاز ایده آل با کسرهای مولی  $f_1$  و  $f_2$  و نماهای مربوطه  $\gamma_1$  و  $\gamma_2$  را در نظر بگیرید. نشان دهید که نمای مؤثر  $\gamma$  برای این مخلوط چنین است

$$\frac{1}{\gamma - 1} = \frac{f_1}{\gamma_1 - 1} + \frac{f_2}{\gamma_2 - 1}.$$

۱۶.۱ از نظر ترمودینامیکی فرمول زیر را به دست آورید

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

فشار یک گاز کلاسیکی ایده آل را برحسب متغیرهای  $T$  و  $\mu$  بیان کرده و فرمول مذکور را تحقیق کنید.

## یادداشتها

- [۱] قانون سوم که به قضیهٔ گرمایی نرنست<sup>۱</sup> نیز مشهور است، تا حدود سال ۱۹۰۶ به دست نیامده بود. برای توصیف کلی این قانون، به سیمون (۱۹۳۰) و ویلکس<sup>۲</sup> (۱۹۶۱) مراجعه کنید؛ همچنین، این مراجع فهرست جامعی را در مورد این موضوع ارائه می‌کنند.
- [۲] اشاره می‌کنیم که چگونگی وابستگی  $\varepsilon_i$  به  $V$ ، خود به وسیلهٔ طبیعت سیستم تعیین می‌شود. به عنوان مثال، این چگونگی برای سیستمهای نسبتی و سیستمهای غیر نسبتی یکسان نیست؛ برای مثال، مواردی را که در بخش ۴.۱ و مسألهٔ ۷.۱ مورد بحث قرار گرفتند را مقایسه کنید. همچنین، باید ذکر کنیم که در اصل، بستگی  $\Omega$  به  $V$  از این حقیقت ناشی می‌شود که این، ابعاد فیزیکی ظرف است که در شرایط مرزی - که روی توابع موج سیستم تأثیرگذار هستند - ظاهر می‌گردد.
- [۳] واضح است که ما کرواحالت‌های سیستم مرکب  $A^{(e)}$  باید به وسیلهٔ دو انرژی توصیف گردند یعنی  $E_1$  و  $E_2$  (یا به طریق دیگر  $E_1^{(e)}$  و  $E_2^{(e)}$ ).
- [۴] این نتیجه را می‌توان با «قانون صفرم ترمودینامیک» مقایسه کرد. که وجود یک دمای مشترک  $T$  را برای دو (یا بیشتر) سیستم فیزیکی که در تعادل متقابل هستند تصریح می‌کند.
- [۵] در کتاب این شیوهٔ نمادگذاری را دنبال می‌کنیم که به موجب آن معادلهٔ (۳.۴.۱) به مفهوم معادلهٔ (۳) بخش ۴.۱ است. مع ذلک هنگام مراجعه به یک معادله در همان بخش، از ذکر شمارهٔ بخش خودداری می‌کنیم.

[۶] باید ذکر کرد که این برای هر دو جزء یک سیستم ترمودینامیکی تنها صادق است. در نتیجه، در حالت تعادل، پارامترهای  $T$ ،  $P$  و  $\mu$  در سراسر سیستم ثابت خواهند بود.

[۷] در نگارش این فرمولها، ما از رابطهٔ معرّف حساب مشتقات جزئی استفاده کرده‌ایم، یعنی «اگر سه متغیر  $x$ ،  $y$  و  $z$  دو به دو به هم مربوط باشند، داریم

$$\left(\frac{\partial x}{\partial y}\right)_z \left(\frac{\partial y}{\partial z}\right)_x \left(\frac{\partial z}{\partial x}\right)_y = -1.$$

[۸] رابطهٔ  $E - TS + PV = \mu N$  مستقیماً از (۴) ناشی می‌شود. تنها کاری که باید برای این منظور انجام دهیم آن است که فرض کنیم سیستم بطور تدریجی به اندازهٔ کنونی خود رسیده است؛ در این حالت پارامترهای نافزونور  $T$ ،  $P$  و  $\mu$  در تمام فرایند ثابت بوده‌اند، در حالی که پارامترهای فزونور  $N$ ،  $V$  و  $E$  (و بنابراین  $S$ ) بطور متناسب با یکدیگر رشد کرده‌اند.

[۹] این، به شرطی درست خواهد بود که اولاً برهمکنشهای متقابل بین ذرات قابل چشم پوشی بوده و ثانیاً بسته‌های موج ذرات انفرادی تا درجهٔ زیاد روی هم قرار نگرفته باشند. (یا به عبارت دیگر، اثرات کوانتومی نیز قابل چشم پوشی باشند.)

[۱۰] با ترکیب (۱۰) با (۲) برای گاز ایده آل کلاسیکی به دست می‌آوریم:  $E = \frac{3}{2} NkT$ . به همین ترتیب، معادلهٔ (۹) به رابطهٔ ترمودینامیکی معروف: ثابت  $T = V^{\gamma-1} \gamma$  تبدیل می‌گردد که طی یک فرایند بی‌درروی برگشتپذیر با  $\gamma = \frac{5}{3}$  صادق است.

[۱۱] اگر ذرات، تمیزنناپذیر فرض گردند، برآورد عدد  $\Omega$  از طریق شمارش نقطه‌های شبکه کاملاً پیچیده می‌شود. در این صورت سؤاله را می‌توان به کمک نظریهٔ «پارش اعداد» حل کرد. به اولاک<sup>۱</sup> و کوتاری<sup>۲</sup> (۱۹۴۶ و ۱۹۴۷) مراجعه شود.

[۱۲] در واقع خود عمل اندازه‌گیری روی سیستم، تماس بین سیستم و محیط را اجتناب‌ناپذیر می‌سازد.

[۱۳] واضح است که وقتی  $\frac{\Delta}{E}$  خیلی کوچکتر از ۱ است، نباید به طرف صفر میل کنند، زیرا باعث می‌شود که  $\Gamma \rightarrow 0$  و  $\ln \Gamma \rightarrow -\infty$ . این وضعیت خیلی تصنعی بوده و با واقعیت ارتباطی ندارد. در واقع، در اکثر سیستمهای فیزیکی  $\frac{\Delta}{E} = O(N^{-1/2})$  (یعنی  $\frac{\Delta}{E}$  از مرتبهٔ  $N^{-1/2}$  است) که بدین ترتیب  $\ln\left(\frac{\Delta}{E}\right)$  در مرتبهٔ  $\ln N$  قرار خواهد داشت که باز هم در مقایسه با جمله‌های خارج کرشه قابل چشم پوشی خواهد بود.

[۱۴] از این پس ما علامت  $\approx$  را که مشخصهٔ خاصیت مجانبی یک رابطه است با علامت تساوی جانشین می‌کنیم، زیرا برای اکثر سیستمهای فیزیکی نتایج مجانبی، دقیق هستند.

[۱۵] این به معنای افزایش پارامترهای  $N$ ،  $V$  و  $E$  به  $\alpha N$ ،  $\alpha V$  و  $\alpha E$  است بطوری که انرژی به‌ازای هر ذره

و حجم به‌ازای هر ذره ثابت می‌ماند.

[۱۶] از این دیدگاه، بیم آن می‌رود که رابطه (۳) نیز در این مورد کارآیی نداشته باشد.

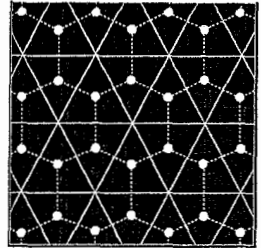
[۱۷] زیرا در این مورد، آنتروپی  $S_T$  مخلوط به‌جای  $k \ln \{(N_1 + N_2)!\}$  با  $k \ln(N_1! N_2!)$  کاهش خواهد یافت.

[۱۸] البته اگر تبدلی بین ذرات واقع در یک حالت انرژی رخ دهد، در این صورت حتی شیوه اولیه شمارش ما، دو میکروحالت را متمایز به‌شمار نمی‌آورد.

[۱۹] وجود ضرایب  $(n_i!)$  در مخرج به‌نظریه‌ای که در یادداشت قبلی ارائه شد مربوط می‌شود.

[۲۰] اگر توزیع مجموعه  $\{n_i\}$  در برخی از زمینه‌های فیزیکی مانند اصل طرد پاولی وارد نگردد، ضریب صفر خواهیم داشت.

## فصل ۲



### اساس نظریه هنگرد

در فصل پیش گفتیم که برای یک ماکرو حالت مفروض  $(N, V, E)$ ، احتمال قرارگیری یک سیستم آماری در هر لحظه از زمان، در هر یک از تعداد خیلی زیاد میکرو حالت‌های متمایز یکسان است. با گذشت زمان، سیستم بطور مداوم از یک میکرو حالت به میکرو حالت دیگر تغییر یافته و در نتیجه در یک فاصله معقول زمانی، آنچه که مشاهده می‌شود رفتار میانگین شده میکرو حالت‌های مختلفی است که سیستم از آنها عبور کرده است. بنابراین، قابل درک است که در یک تک لحظه زمانی، تعداد نسبتاً زیادی سیستم را در نظر بگیریم که به نوعی «کیهای ذهنی» سیستم مفروض هستند و به وسیله همان ماکرو حالت سیستم اولیه مشخص می‌شوند و البته طبیعی است که آنها در همه انواع میکرو حالت‌های ممکن قرار داشته باشند. بنابراین، تحت شرایط معمولی، می‌توانیم انتظار داشته باشیم که رفتار میانگین هر سیستم در این مجموعه که آن را یک هنگرد می‌نامیم، با رفتار میانگین زمانی سیستم مفروض یکسان باشد. بر پایه همین انتظار اقدام به توسعه نظریه هنگرد می‌کنیم.

برای سیستم‌های کلاسیکی، مناسبترین بستر برای توسعه فرمول بندی مطلوب، فضای فاز است. بنابراین، مطالعه هنگردهای مختلف را با تحلیلی از ویژگیهای اساسی این فضا شروع می‌کنیم.

#### ۱.۲. فضای فاز سیستم کلاسیکی

میکرو حالت یک سیستم کلاسیکی مفروض در هر زمان  $t$  را می‌توان از طریق مشخص کردن مکان و تکانه لحظه‌ای تمام ذرات تشکیل دهنده سیستم توصیف کرد. بنابراین، اگر  $N$  تعداد ذرات سیستم باشد، توصیف یک میکرو حالت مستلزم مشخص کردن  $3N$  مختصه مکانی  $q_1, q_2, \dots, q_{3N}$  و  $3N$  مختصه تکانه  $p_1, p_2, \dots, p_{3N}$  است. از نظر هندسی مجموعه مختصات  $(q_i, p_i)$  که در آن  $i = 1, 2, \dots, 3N$  را می‌توان نقطه‌ای در فضای  $6N$  بعدی در نظر گرفت. ما این فضا را



فضای فاز می‌نامیم و نقطه‌ی فاز  $(q_i, p_i)$  را به‌عنوان یک نقطه‌ی نمایشگر سیستم مفروض در نظر می‌گیریم. البته، مختصات  $q_i$  و  $p_i$  تابع زمان  $t$  هستند و تعیین دقیق نحوه‌ی تغییر آنها با زمان به‌وسیله‌ی معادلات بندادی حرکت صورت می‌پذیرد

$$\begin{aligned} \dot{q}_i &= \frac{\partial H(q_i, p_i)}{\partial p_i} \\ \dot{p}_i &= - \frac{\partial H(q_i, p_i)}{\partial q_i} \end{aligned} \quad i = 1, 2, \dots, 3N \quad (1)$$

که در اینجا  $H(q_i, p_i)$  هامیلتونی سیستم است. با گذشت زمان، مجموعه‌ی مختصات  $(q_i, p_i)$  که میکرو حالت سیستم را نیز توصیف می‌کند، بطور پیوسته تغییر می‌نماید. بر همین اساس، نقطه‌ی مشخصه‌ی ما در فضای فاز، مسیری را ترسیم می‌کند که جهت آن در هر لحظه  $t$  به‌وسیله‌ی بردار سرعت  $\nu \equiv (\dot{q}_i, \dot{p}_i)$  تعیین می‌شود که این بردار نیز به‌نوبه‌ی خود به‌وسیله‌ی معادلات حرکت (۱) معین می‌گردد. با آسانی می‌توان دریافت که مسیر نقطه‌ی مشخصه باید در داخل یک منطقه‌ی محدود فضای فاز باشد؛ به‌این دلیل که یک حجم متناهی  $V$  مستقیماً مقادیر مختصات  $q_i$  را محدود می‌سازد، در حالی که انرژی متناهی  $E$  مقادیر  $q_i$  و  $p_i$  را (از طریق هامیلتونی  $H(q_i, p_i)$ ) محدود می‌کند. بویژه، اگر انرژی کل سیستم دارای مقدار دقیقی، برای مثال  $E$  باشد مسیر مربوطه محدود به «ابری سطح»

$$H(q_i, p_i) = E \quad (2)$$

فضای فاز خواهد شد؛ از طرف دیگر، اگر انرژی کل جایی در گستره  $(E - \frac{1}{4} \Delta, E + \frac{1}{4} \Delta)$  باشد، مسیر مربوطه به «ابری پوسته‌ای» که به‌وسیله‌ی این حدود توصیف می‌شود، محدود خواهد شد.

حال، اگر هنگردی از سیستمها را در نظر بگیریم (یعنی سیستم مفروض همراه با تعداد زیادی از کپیهای ذهنی آن)، در این صورت در هر زمان  $t$ ، اعضای مختلف هنگرد در همه‌ی انواع میکرو حالت‌های ممکن قرار خواهند داشت؛ در واقع، هر یک از این میکرو حالتها باید با ماکرو حالت مفروضی که برای تمام اعضای هنگرد مشترک است، مطابقت داشته باشد. در فضای فاز، تصویر مربوطه، شامل گروهی از نقاط مشخصه (یک نقطه برای هر عضو هنگرد) خواهد بود که همگی در منطقه «مجاز» این فضا قرار دارند. با گذشت زمان، هر عضو هنگرد تغییر مداوم میکرو حالتها را متحمل می‌شود؛ بر همین اساس، نقاط مشخصه تشکیل دهنده‌ی گروه بطور مداوم در امتداد مسیرهای مربوطه خود حرکت می‌کنند. تصویر کلی این حرکت برخی ویژگیهای مهمی را در اختیار دارد که این ویژگیها به‌بهترین نحو برحسب آنچه که ما تابع چگالی  $\rho(q, p; t)$  می‌نامیم، نشان داده می‌شوند. این تابع به‌گونه‌ای است که بر اساس آن در هر زمان  $t$ ، می‌توان تعداد نقاط مشخصه در «عنصر حجمی»  $(d^{3N} q d^{3N} p)$  حول نقطه‌ی  $(q, p)$  فضای فاز را با حاصلضرب

هنگرد در تمام میکروحالت‌های ممکن در لحظات زمانی مختلف را نمایان می‌کند. بر همین اساس، میانگین هنگرد  $\langle f \rangle$  یک کمیت فیزیکی مفروض  $f(q, p)$  که ممکن است برای سیستمها در میکروحالت‌های مختلف متفاوت باشد، چنین است

$$\langle f \rangle = \frac{\int f(q, p) \rho(q, p; t) d^{3N}q d^{3N}p}{\int \rho(q, p; t) d^{3N}q d^{3N}p} \quad (3)$$

انتهای رابطه (۳) تمام فضای فاز را در بردارند؛ با این حال، تنها نواحی پرجمعیت فضای فاز ( $\rho \neq 0$ ) هستند که واقعاً سهم دارند. توجه شود که بطور کلی، میانگین هنگرد  $\langle f \rangle$  خود می‌تواند تابع زمان باشد.

به یک هنگرد، زمانی پایا گفته می‌شود که  $\rho$  بطور صریح به زمان بستگی نداشته باشد، یعنی همیشه

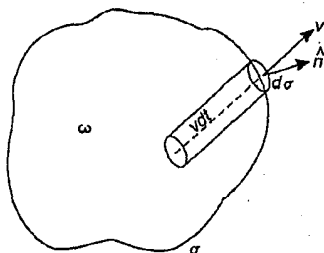
$$\frac{\partial \rho}{\partial t} = 0 \quad (4)$$

واضح است که برای چنین هنگردی مقدار میانگین  $\langle f \rangle$  هر کمیت فیزیکی  $f(q, p)$  مستقل از زمان خواهد شد. بدیهی است که یک هنگرد پایا این ویژگی را دارد که معرف یک سیستم در حالت پایا باشد. به منظور تعیین شرایطی که در آنها معادله (۴) می‌تواند صادق باشد، لازم است که حرکت نقاط مشخصه در فضای فاز را بدقت و بطور کامل مطالعه کنیم.

## ۲.۲. قضیه لیوویل و پیامدهای آن

«حجم» دلخواه  $\omega$  را در ناحیهٔ مربوطهٔ فضای فاز در نظر گرفته و «سطح» تشکیل‌دهندهٔ این حجم را  $\sigma$  می‌نامیم؛ به شکل ۱.۲ مراجعه شود. حال، آهنگ افزایش تعداد نقاط نمایشگر در این حجم نسبت به زمان به صورت زیر نوشته می‌شود

$$\frac{\partial}{\partial t} \int_{\omega} \rho d\omega \quad (1)$$



■ شکل ۱.۲. «هیدرودینامیک» نقاط نمایشگر در فضای فاز.

که در اینجا  $d\omega \equiv (d^{3N}q d^{3N}p)$ . از طرف دیگر، آهنگ خالصی که نقاط نمایشگر از  $\omega$  (با عبور از سطح محدود کننده  $\sigma$ ) به خارج جریان می‌یابند، چنین است

$$\int_{\sigma} \rho(\nu \cdot \hat{n}) d\sigma; \quad (2)$$

در اینجا  $\nu$  بردار سرعت نقاط نمایشگر در ناحیه عنصر سطح  $d\sigma$ ، و  $\hat{n}$  بردار یکه (رو به خارج) عمود بر این عنصر است. با استفاده از قضیه واگرایی، (۲) را می‌توان به صورت زیر نوشت

$$\int_{\omega} \operatorname{div}(\rho\nu) d\omega; \quad (3)$$

البته، مفهوم عملیات واگرایی در اینجا چنین است

$$\operatorname{div}(\rho\nu) \equiv \sum_{i=1}^{3N} \left\{ \frac{\partial}{\partial q_i} (\rho \dot{q}_i) + \frac{\partial}{\partial p_i} (\rho \dot{p}_i) \right\}. \quad (4)$$

با توجه به اینکه هیچ‌گونه «چشمه» یا «چاهکی» در فضای فاز وجود ندارد و بنابراین تعداد نقاط نمایشگر پایسته<sup>[۲]</sup> می‌ماند، از (۱) و (۳) داریم

$$\frac{\partial}{\partial t} \int_{\omega} \rho d\omega = - \int_{\omega} \operatorname{div}(\rho\nu) d\omega, \quad (5)$$

یعنی

$$\int_{\omega} \left\{ \frac{\partial \rho}{\partial t} + \operatorname{div}(\rho\nu) \right\} d\omega = 0. \quad (6)$$

حال، شرط لازم و کافی برای اینکه انتگرال حجمی (۶) برای همه حجمهای دلخواه  $\omega$  صفر شود، این است که خود انتگرالده در هر جای ناحیه مربوط به فضای فاز صفر گردد. بنابراین، باید داشته باشیم

$$\frac{\partial \rho}{\partial t} + \operatorname{div}(\rho\nu) = 0. \quad (7)$$

که معادله پیوستگی برای گروه نقطه‌های مشخصه است.

با ترکیب (۴) و (۷) چنین به دست می‌آوریم

$$\frac{\partial \rho}{\partial t} + \sum_{i=1}^{3N} \left( \frac{\partial \rho}{\partial q_i} \dot{q}_i + \frac{\partial \rho}{\partial p_i} \dot{p}_i \right) + \rho \sum_{i=1}^{3N} \left( \frac{\partial \dot{q}_i}{\partial q_i} + \frac{\partial \dot{p}_i}{\partial p_i} \right) = 0. \quad (8)$$

گروه آخر جمله‌ها بطور یکسان حذف می‌شوند، زیرا به وسیله معادلات حرکت برای تمام  $i$  ها داریم

$$\frac{\partial \dot{q}_i}{\partial q_i} = \frac{\partial^2 H(q_i, p_i)}{\partial q_i \partial p_i} \equiv \frac{\partial^2 H(q_i, p_i)}{\partial p_i \partial q_i} = - \frac{\partial \dot{p}_i}{\partial p_i}. \quad (9)$$

به علاوه، چون  $\rho \equiv \rho(q_i, p_i; t)$ ، جمله‌های باقیمانده در (۸) را می‌توان ترکیب کرد و مشتق «کامل» زمانی  $\rho$  را با نتیجه زیر به دست آورد

$$\frac{d\rho}{dt} = \frac{\partial\rho}{\partial t} + [\rho, H] = 0. \quad (10)$$

معادله (۱۰) قضیه لیوویل (۱۸۳۸) را نمایان می‌سازد. بر اساس این قضیه، چگالی «محلی» نقاط نمایشگر، از نظر ناظری که با نقطه نمایشگر حرکت می‌کند، با زمان ثابت می‌ماند. بنابراین، گروه نقاط مشخصه در فضای فاز، الزاماً همانند یک تراکم ناپذیر در فضای فیزیکی حرکت می‌کند.

به هر حال بین معادله (۱۰) از یک طرف و معادله (۴.۱.۲) از طرف دیگر باید فرق قائل شد. معادله اول از مکانیک اساسی ذرات به دست آمده و بنابراین همیشه کاملاً صحیح است، حال آنکه معادله دوم فقط شرطی برای تعادل است که در یک مورد بخصوص می‌تواند صادق باشد یا نباشد. بوضوح، شرطی که اعتبار همزمان دو معادله را تضمین می‌کند چنین است

$$[\rho, H] = \sum_{i=1}^N \left( \frac{\partial\rho}{\partial q_i} \dot{q}_i + \frac{\partial\rho}{\partial p_i} \dot{p}_i \right) = 0. \quad (11)$$

حال، یک راه ممکن برای برقراری (۱۱) این است که  $\rho$  از مختصات  $(q, p)$  نیز مستقل فرض شود، همان‌گونه که فرض شد هیچ نوع بستگی صریحی به زمان ندارد. یعنی

$$\rho(q, p) = \text{ثابت} \quad (12)$$

که رابطه بالا در ناحیه مربوط به فضای فاز برقرار است (البته در هر جای دیگر برابر صفر است). از نظر فیزیکی، این انتخاب به هنگردی از سیستمها مربوط می‌شود که این سیستمها در همه زمانها بطور یکنواخت در تمام میکروحالت‌های ممکن توزیع شده‌اند. بنابراین، میانگین هنگرد (۳.۱.۲) به شکل زیر تبدیل می‌شود

$$\langle f \rangle = \frac{1}{\omega} \int_{\omega} f(q, p) d\omega; \quad (13)$$

در اینجا  $\omega$  نشان‌دهنده «یکسانی» کلی منطقه مربوطه در فضای فاز است. واضح است که در این مورد، هر عضو هنگرد می‌تواند با احتمال یکسانی در هر یک از میکروحالت‌های ممکن مختلف قرار داشته باشد، بر این اساس که هر نقطه نمایشگر در گروه می‌تواند با احتمال یکسانی در مجاورت هر نقطه فاز در ناحیه مربوط به فضای فاز قرار داشته باشد. به این بیان معمولاً شرط «تساوی احتمالات اولیه» برای میکروحالت‌های ممکن مختلف (یا برای عناصر حجمی مختلف در منطقه مجاز فضای فاز) گفته می‌شود. هنگرد به دست آمده، هنگرد میکروبنیادی نام گرفته است.

راه کلیتر برای برقراری (۱۱) این است که فرض کنیم بستگی  $\rho$  به مختصات  $(q, p)$  تنها از طریق

بستگی صریح به هامیلتونی  $H(q,p)$  تأمین می‌گردد، یعنی

$$\rho(q,p) = \rho[H(q,p)]; \quad (14)$$

بنابراین، (۱۱) عیناً برقرار می‌شود. معادله (۱۴) دسته‌ای از توابع چگالی را در اختیار می‌گذارد که برای آنها هنگرد مربوطه پایاست. در فصل ۳ خواهیم دید که طبیعی‌ترین انتخاب در این دسته از هنگردها آن است که داشته باشیم

$$\rho(q,p) \propto \exp \left[ - \frac{H(q,p)}{kT} \right]. \quad (15)$$

هنگردی که بر این اساس توصیف شود، هنگرد بندادی نام دارد.

### ۳.۲. هنگرد میکروبندادی

در این هنگرد، ماکرو حالت یک سیستم به وسیله تعداد ملکولهای  $N$ ، حجم  $V$  و انرژی  $E$  توصیف می‌شود. به هر حال، با توجه به ملاحظاتی که در بخش ۴.۱ بیان شد، ترجیح می‌دهیم که به جای انرژی کاملاً مشخص  $E$ ، گستره‌ای از مقادیر انرژی برای مثال از  $(E - \frac{1}{4}\Delta)$  تا  $(E + \frac{1}{4}\Delta)$  را مشخص نماییم. لیکن، با مشخص کردن ماکرو حالت، سیستمهای هنگرد هنوز می‌توانند در هریک از تعداد زیاد میکرو حالت‌های ممکن قرار داشته باشند. بر همین اساس در فضای فاز، نقاط نمایشگر هنگرد می‌توانند هر جایی در داخل «ابر پوسته‌ای» که به وسیله شرط زیر توصیف می‌شود، باشند

$$(E - \frac{1}{4}\Delta) \leq H(q,p) \leq (E + \frac{1}{4}\Delta). \quad (1)$$

حجم فضای فاز محدود به داخل این پوسته به صورت زیر است

$$\omega = \int' d\omega = \int' (d^{3N}q d^{3N}p) \quad (2)$$

که در اینجا، انتگرال دارای علامت پریم تنها آن بخشی از فضای فاز را در بر می‌گیرد که با شرط (۱) در توافق است. واضح است که  $\omega$  تابع پارامترهای  $N$ ،  $V$ ،  $E$  و  $\Delta$  خواهد بود.

حال، هنگرد میکروبندادی، مجموعه‌ای از سیستمهاست که برای آنها تابع چگالی  $\rho$  در هر لحظه به وسیله رابطه زیر مشخص می‌شود

$$\begin{cases} \rho(q,p) = \text{ثابت} & \text{اگر } (E - \frac{1}{4}\Delta) \leq H(q,p) \leq (E + \frac{1}{4}\Delta) \\ \rho(q,p) = 0 & \text{در غیر این صورت} \end{cases} \quad (3)$$

بر همین اساس، مقدار انتظاری تعداد نقاط نمایشگری که در عنصر حجمی  $d\omega$  ابرپوستهٔ مربوطه قرار دارند بسادگی متناسب با  $d\omega$  است. به عبارت دیگر، احتمال اولیهٔ یافتن نقطهٔ نمایشگر در یک عنصر حجمی  $d\omega$  برابر با احتمال یافتن نقطهٔ نمایشگر در عنصر حجمی  $d\omega$  هم‌ارزی است که در هر جای ابرپوسته قرار گرفته است. براساس تعریف قبلی، این به مفهوم تساوی احتمال اولیه برای یک عضو مفروض هنگرد است که در هریک از میکروحالت‌های ممکن مختلف قرار دارد. با توجه به این ملاحظات، میانگین هنگرد  $\langle f \rangle$  که به وسیلهٔ معادلهٔ (۱۳.۲.۲) مشخص شده است، یک معنی سادهٔ فیزیکی کسب می‌کند. برای روشن شدن این موضوع، مطابق ذیل عمل می‌کنیم.

نظر به اینکه هنگرد مورد مطالعه، هنگردی پایاست، میانگین هنگردی کمیت فیزیکی  $f$  مستقل از زمان خواهد بود؛ لذا، میانگین زمانی آن هیچ‌گونه نتیجهٔ جدیدی ارائه نخواهد کرد. بنابراین

$$\begin{aligned} \langle f \rangle &\equiv f \text{ میانگین هنگردی} \\ &= \text{میانگین زمانی (میانگین هنگردی } f) \end{aligned}$$

حال، فرایندهای مربوط به تعیین میانگین زمانی و تعیین میانگین هنگردی کاملاً مستقل هستند. بنابراین، ترتیب انجام آنها را بدون آنکه تغییری در مقدار  $\langle f \rangle$  ایجاد کند، می‌توان معکوس کرد. پس

$$\langle f \rangle = \text{میانگین هنگردی (میانگین زمانی } f) = f$$

حال، میانگین زمانی هر کمیت فیزیکی که برای بازهٔ زمانی نسبتاً طولانی به دست آید، باید برای هر عضو هنگرد یکسان باشد، زیرا در هر صورت ما تنها با کسپه‌های ذهنی سیستم مفروض سروکار داریم.<sup>[۴]</sup> بنابراین، به دست آوردن میانگین هنگردی از آن بی‌نتیجه بوده و می‌توانیم بنویسیم

$$\langle f \rangle = f \text{ میانگین طولانی مدت}$$

که میانگین اخیر می‌تواند برای هر عضو هنگرد به دست آید. به علاوه، میانگین طولانی مدت یک کمیت فیزیکی همهٔ آن چیزی است که با اندازه‌گیری آن کمیت در سیستم مفروض به دست می‌آید؛ بنابراین، این کمیت همان مقداری است که انتظار داریم از طریق آزمایش به دست آید. پس، چنین داریم

$$\langle f \rangle = f \text{ تجربی} \quad (۴)$$

این، ما را به یک نتیجهٔ مهم می‌رساند: میانگین هنگردی هر کمیت فیزیکی  $f$ ، با مقداری که انتظار می‌رود از طریق اندازه‌گیری مناسب سیستم مفروض به دست آید، یکسان است.

نکتهٔ دیگری را که دنبال می‌کنیم برقراری ارتباط بین مکانیک هنگرد میکروبنودادی و ترمودینامیک سیستم‌های عضو است. برای انجام این کار، مشاهده می‌کنیم که رابطهٔ مستقیمی بین میکروحالت‌های مختلف سیستم مفروض و مکانهای مختلف فضای فاز وجود دارد. بنابراین، حجم  $\omega$  (از ناحیهٔ مجاز فضای فاز)

معیار مستقیمی برای تعدد  $\Gamma$  میکروحالت‌هایی است که در دسترس سیستم قرار دارند. به منظور برقراری ارتباط عددی بین  $\omega$  و  $\Gamma$  نیاز داریم حجم بنیادی  $\omega$  را به دست بیاوریم که این حجم «هم ارز یک میکروحالت» تلقی شود. همین که این کار انجام شد، می‌توانیم بگوییم که بطور مجانبی داریم

$$\Gamma = \frac{\omega}{\omega_0} \quad (5)$$

سپس، ترمودینامیک سیستم بر اساس بخشهای ۲.۱ تا ۴.۱، از رابطه

$$S = k \ln \Gamma = k \ln \left( \frac{\omega}{\omega_0} \right) \quad (6)$$

و... حاصل می‌شود.

بنابراین، مسأله اساسی، تعیین  $\omega$  است. از نظر ابعادی ((۲) را ببینید)،  $\omega$  باید دارای همان شکل یک «تکانه زاویه‌ای به توان ۳N» باشد. به منظور تعیین دقیق این کمیت، برخی سیستم‌های ساده را، هم از نظر فضای فاز و هم از نظر توزیع حالت‌های کوانتومی بررسی می‌کنیم.

## ۴.۲. مثالها

ابتدا، مسأله مربوط به گاز ایده آل کلاسیکی تشکیل شده از ذرات تک اتمی را بررسی می‌کنیم؛ به بخش ۴.۱ مراجعه شود. در هنگرد میکروبنیادی، حجم  $\omega$  فضای فاز قابل دسترس برای نقاط نمایشگر سیستمها (ی عضو) این‌گونه به دست می‌آید

$$\omega = \int' \dots \int' (d^{3N} q d^{3N} p) \quad (1)$$

که در اینجا محاسبه انتگرالها با این شرایط محدود می‌شود: (یک) ذرات سیستم در فضای فیزیکی به حجم  $V$  محدود هستند و (دو) انرژی کل سیستم بین حدود  $(E - \frac{1}{4} \Delta)$  و  $(E + \frac{1}{4} \Delta)$  قرار دارد. از آنجا که در این مورد هامیلتونی فقط تابع  $p_i$  است، لذا محاسبه انتگرالها روی  $q_i$  بسادگی می‌تواند انجام گیرد؛ بدین لحاظ، ضربی از  $V^N$  ایجاد می‌شود. انتگرال باقیمانده به صورت زیر خواهد بود

$$\int' \dots \int' d^{3N} p = \int' \dots \int' d^{3N} y$$

$$(E - \frac{1}{4} \Delta) \leq \sum_{i=1}^{3N} \left( \frac{p_i^2}{2m} \right) \leq (E + \frac{1}{4} \Delta) \quad 2m(E - \frac{1}{4} \Delta) \leq \sum_{i=1}^{3N} y_i^2 \leq 2m(E + \frac{1}{4} \Delta)$$

که برابر با حجم ابر پوسته  $3N$  بعدی‌ای است که به وسیله ابر کره‌هایی به شعاعهای

$$\sqrt{2m(E + \frac{1}{4} \Delta)} \quad \text{و} \quad \sqrt{2m(E - \frac{1}{4} \Delta)}$$

محدود شده است. به ازای  $\Delta \ll E$ ، این حجم توسط ضخامت پوسته داده می شود که تقریباً برابر با  $\Delta \left(\frac{m}{2E}\right)^{1/2}$  ضرب در مساحت سطح ابرگرهای  $2N$  بعدی به شعاع  $\sqrt{2mE}$  است. با استفاده از معادله (۷) ضمیمه (پ)، برای این انتگرال چنین به دست می آوریم

$$\Delta \left(\frac{m}{2E}\right)^{1/2} \left\{ \frac{2\pi^{2N/2}}{[(\frac{2N}{2}) - 1]!} (2mE)^{\frac{(2N-1)}{2}} \right\}$$

که در آن

$$\omega \simeq \frac{\Delta}{E} V^N \frac{(2\pi mE)^{2N/2}}{[(\frac{2N}{2}) - 1]!} \quad (2)$$

با مقایسه (۲) با (۱۷.۴.۱) و (۱۷ الف)، ارتباط مورد نظر را به دست می آوریم، یعنی

$$\left(\frac{\omega}{\Gamma}\right)_{\text{مجانبی}} \equiv \omega_0 = h^{2N};$$

به مسأله ۹.۲ نیز مراجعه شود. بطور کلی، اگر سیستم مورد نظر دارای  $\mathcal{N}$  درجه آزادی باشد، ضریب تبدیل مورد نظر این گونه خواهد بود

$$\omega_0 = h^{\mathcal{N}}. \quad (3)$$

در مورد یک تک ذره،  $\mathcal{N} = 3$ ؛ بر همین اساس، تعداد میکروحالتهای در دسترس بطور مجانبی برابر حجم ناحیه مجاز فضای فاز تقسیم بر  $h^3$  خواهد بود. فرض کنید  $\sum(P)$  نشان دهنده تعداد میکروحالتهای در دسترس ذره ای آزاد محبوس در حجم  $V$  باشد که تکانه  $p$  آن کمتر یا مساوی مقدار معلوم  $P$  است.

بنابراین

$$\sum(P) \approx \frac{1}{h^3} \int \dots \int_{p \leq P} (d^3 q d^3 p) = \frac{V}{h^3} \frac{4\pi}{3} P^3 \quad (4)$$

که از اینجا برای تعداد میکروحالتهایی که تکانه آنها بین  $p$  و  $p + dp$  قرار دارد، چنین به دست می آوریم

$$g(p) dp = \frac{d \sum(p)}{dp} dp \approx \frac{V}{h^3} 4\pi p^2 dp. \quad (5)$$

این روابط بر حسب انرژی ذره شکل زیر را خواهند داشت

$$\sum(E) \approx \frac{V}{h^3} \frac{4\pi}{3} (2mE)^{3/2} \quad (6)$$



$$a(\varepsilon)d\varepsilon = \frac{d\sum(\varepsilon)}{d\varepsilon} d\varepsilon \approx \frac{V}{h^3} 2\pi (\sqrt{m})^{3/2} \varepsilon^{1/2} d\varepsilon. \quad (7)$$

مورد دیگری که در اینجا مورد بررسی قرار می‌دهیم، مربوط به نوسانگر هماهنگ ساده یک بعدی است. رابطه کلاسیکی برای هامیلتونی این سیستم چنین است

$$H(q, p) = \frac{1}{2} kq^2 + \frac{1}{2m} p^2 \quad (8)$$

که در آن  $k$  ثابت فنر و  $m$  جرم ذره نوسان‌کننده است. مختصه فضایی  $q$  و مختصه تکانه  $p$  سیستم عبارتند از

$$q = A \cos(\omega t + \phi), \quad p = m\dot{q} = -m\omega A \sin(\omega t + \phi). \quad (9)$$

$A$  دامنه و  $\omega$  فرکانس (زاویه‌ای) ارتعاش است:

$$\omega = \sqrt{\frac{k}{m}}. \quad (10)$$

انرژی نوسانگر، ثابت حرکت بوده و این‌گونه است

$$E = \frac{1}{2} m\omega^2 A^2. \quad (11)$$

مسیر فضای فاز نقطه مشخصه  $(q, p)$  این سیستم با حذف  $t$  بین روابط (۹) برای  $q(t)$  و  $p(t)$  به دست می‌آید

$$\frac{q^2}{\frac{2E}{m\omega^2}} + \frac{p^2}{(2mE)} = 1 \quad (12)$$

که یک بیضی با محورهای متناسب با  $\sqrt{E}$  و مساحت متناسب با  $E$  است. به بیان دقیقتر، مساحت این بیضی  $\frac{2\pi E}{\omega}$  است. حال اگر انرژی نوسانگر را به بازه  $(E - \frac{1}{4}\Delta, E + \frac{1}{4}\Delta)$  محدود سازیم، نقطه نمایشگر در فضای فاز محدود به ناحیه‌ای می‌شود که حدود آن به وسیله مسیرهای بیضوی متناظر با مقادیر انرژی  $(E + \frac{1}{4}\Delta)$  و  $(E - \frac{1}{4}\Delta)$  تعیین می‌گردند. «حجم» (در این مورد، سطح) این ناحیه خواهد شد

$$\int \dots \int (dq dp) = \frac{2\pi(E + \frac{1}{4}\Delta)}{\omega} - \frac{2\pi(E - \frac{1}{4}\Delta)}{\omega} = \frac{2\pi\Delta}{\omega}. \quad (13)$$

$$(E - \frac{1}{4}\Delta) \leq H(q, p) \leq (E + \frac{1}{4}\Delta)$$

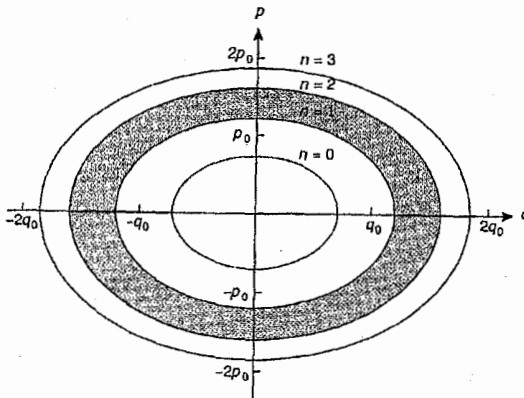
بر اساس مکانیک کوانتومی، مقادیر ویژه انرژی این نوسانگر هماهنگ به این صورت به دست می‌آیند

$$E_n = (n + \frac{1}{2}) \hbar\omega; \quad n = 0, 1, 2, \dots \quad (14)$$

بر حسب فضای فاز، می‌توان گفت که نقطه نمایشگر سیستم باید در امتداد یکی از مسیرهای «انتخاب شده»

حرکت کند، همان‌طور که در شکل ۲.۲ نشان داده شده است؛ مساحت فضای فاز بین دو مسیر متوالی که برای آنها  $\Delta = \hbar\omega$ ، بطور ساده برابر با  $2\pi\hbar$  است.<sup>[۵]</sup> برای مقادیر دلخواه  $E$  و  $\Delta$  که  $E \gg \Delta \gg \hbar\omega$ ، تعداد ویژه حالتها در بازهٔ انرژی مجاز تقریباً برابر با  $\frac{\Delta}{\hbar\omega}$  است. بنابراین، مساحت فضای فاز هم‌ارز یک ویژه حالت، بطور مجانبی چنین است

$$\omega_0 = \left( \frac{2\pi\Delta}{\omega} \right) / \left( \frac{\Delta}{\hbar\omega} \right) = 2\pi\hbar = h. \quad (15)$$



■ شکل ۲.۲. ویژه حالت‌های یک نوسانگر هماهنگ خطی در ارتباط با فضای فاز آن.

از طرف دیگر، اگر سیستمی دارای  $N$  نوسانگر هماهنگ را براساس آنچه که در فوق ذکر شد در نظر بگیریم، به این نتیجه می‌رسیم که  $\omega_0 = h^N$  (به مسألهٔ ۷.۲ مراجعه شود). بنابراین، نتایج ما در این موارد با نتیجهٔ (۳) هماهنگی دارند.

## ۵.۲. حالت‌های کوانتومی و فضای فاز

در این مرحله چندکلمه‌ای دربارهٔ نقش محوری ثابت پلانک  $h$  صحبت می‌کنیم. بهترین راه برای درک اهمیت این نقش یادآوری الزاماتی است که عدم قطعیت هایزنبرگ به بار می‌آورد؛ به موجب این عدم قطعیت ما نمی‌توانیم هم موقعیت و هم اندازهٔ حرکت ذره را همزمان بطور دقیق مشخص کنیم. یک رکن از عدم قطعیت بطور ذاتی مهیاست و می‌تواند این‌گونه بیان شود: حتی به فرض اینکه همهٔ عدم قطعیت‌های قابل تصور در اندازه‌گیری حذف شوند، باز هم به دلیل طبیعت گوناگون اشیا، حاصلضرب عدم قطعیت‌های  $\Delta p$  و  $\Delta q$  در اندازه‌گیری همزمان مختصات مزدوج بنمادی  $q$  و  $p$  از مرتبهٔ  $\hbar$  خواهد بود:

$$(\Delta q \Delta p)_{\min} \sim \hbar. \quad (1)$$

بنابراین، تعیین مکان یک نقطه نمایشگر در فضای فاز سیستم مفروض، دقیقتر از آنچه که شرط (۱) مجاز می‌داند غیر ممکن است. به عبارت دیگر، حول هر نقطه  $(q, p)$  در فضای فاز (دوبعدی) مساحتی از مرتبه  $\hbar$  وجود دارد که در داخل آن، مکان نقطه نمایشگر بطور دقیق نمی‌تواند مشخص شود. در یک فضای فاز  $\mathcal{V}$  بعدی، «حجم عدم قطعیت» مربوطه حول هر نقطه، از مرتبه  $\hbar^{\mathcal{V}}$  خواهد بود. بنابراین، منطقی به نظر می‌رسد که فضای فاز را متشکل از محفظه‌های بنیادی به حجم تقریبی  $\hbar^{\mathcal{V}}$  در نظر گرفته و مکانهای مختلف را در داخل چنین محفظه‌ای غیر متمایز فرض کنیم. بنابراین، این محفظه‌ها را می‌توان در تناظر یک به یک با حالت‌های کوانتومی سیستم دانست.

با وجود این، واضح است که ملاحظات مربوط به عدم قطعیت پنهانی نمی‌تواند مقدار دقیق ضریب تبدیل  $\omega$  را در اختیار ما قرار دهد. این امر با توجه به مثالهای بخش قبل، می‌تواند فقط از طریق شمارش عملی میکروحالات از یک طرف و محاسبه حجم ناحیه مربوطه فضای فاز از طرف دیگر انجام شود. چنین روشهایی تا قبل از تحقیقات شرویدینگر و سایرین امکانپذیر نبودند. لیکن، از نظر تاریخی، اولین کسی که نتیجه (۳.۴.۲) را بنیاد نهاد تترود (۱۹۱۲) بود. وی در تحقیق مشهور خود در مورد ثابت شیمیایی و آنتروپی گاز تک اتمی فرض کرد

$$\omega_0 = (zh)^{\mathcal{V}} \quad (۲)$$

که در این رابطه  $z$  یک ضریب عددی مجهول فرض شده بود. از مقایسه نتایج تئوری با داده‌های تجربی در مورد جیوه، تترود دریافت که  $z$  تقریباً برابر واحد است و این‌گونه نتیجه گرفت: «کاملاً موجه به نظر می‌رسد که  $z$  دقیقاً برابر واحد باشد، همچنان که در گذشته ساکور (۱۹۱۱) نیز چنین فرض کرده بود» [۶]. در حد فرین نسبیتی، همین نتیجه توسط بوز (۱۹۲۴) بنا نهاده شد. بوز در بررسی معروف خود در مورد گاز فوتونی، از رابطه انیشتین بین تکانه فوتون و فرکانس ارتعاشی مربوطه، یعنی

$$p = \frac{h\nu}{c} \quad (۳)$$

استفاده کرد و مشاهده نمود برای فوتونی که در یک حفره سه بعدی به حجم  $V$  محبوس است، «حجم» مربوطه فضای فاز، یعنی

$$\int (d^3q d^3p) = V^2 \pi^2 p^2 dp = V^2 (\pi^2 h^3 \nu^2 / c^3) d\nu \quad (۴)$$

دقیقاً با رابطه رایلی

$$V^2 (\pi^2 \nu^2 / c^3) d\nu \quad (۵)$$

برای تعداد شیوه‌های معمولی نوسانگر تابشی تطبیق می‌کند، به شرطی که فضای فاز را به محفظه‌های بنیادی به حجم  $\hbar^3$  تقسیم کنیم و این محفظه‌ها را با مدهای ارتعاشی رایلی بطور یک به یک مطابقت دهیم.

به‌هرحال، باید اضافه کنیم که ضریب ۲ این حالتها ( $g=2$ ) به‌واسطهٔ سمگتریهای اسپینی فوتون (یا از حالت‌های قطبشی مدهای ارتعاشی) به‌وجود می‌آید؛ این امر ایجاب می‌کند که روابط (۴) و (۵) در ضریب ۲ ضرب شوند و ضریب تبدیل  $\hbar^3$  بدون تغییر باقی بماند.

## مسائل

۱.۲ نشان دهید که عنصر حجمی

$$d\omega = \prod_{i=1}^{3N} (dq_i dp_i)$$

مربوط به فضای فاز تحت تبدیل بندادی مختصات (تعمیم یافته)  $(q, p)$  به‌هرسیستم دیگر مختصات (تعمیم یافته)  $(Q, P)$  ناوردا باقی می‌ماند.

[راهنمایی: قبل از بررسی کلیترین تبدیل از این نوع که به آن تبدیل تماسی گفته می‌شود، بهتر است یک تبدیل نقطه‌ای مورد بررسی قرار گیرد که در آن، مختصات جدید  $Q_i$  و مختصات قدیم  $q_i$  تنها بین خود تبدیل می‌یابند.]

۲.۲ (آ) بطور صریح ناوردایی عنصر حجمی  $d\omega$  فضای فاز یک تک ذره تحت تبدیل از مختصات

دکارتی  $(x, y, z, p_x, p_y, p_z)$  به مختصات قطبی. گروه  $(r, \theta, \phi, p_r, p_\theta, p_\phi)$  را تحقیق کنید. (ب) به نظر می‌رسد نتیجهٔ پیشین با تصور شهودی «وزنهای برابر برای زاویه‌های فضایی برابر» در تضاد باشد، زیرا ضریب  $\sin \theta$  در رابطهٔ مربوط به  $d\omega$  مستتر است. نشان دهید اگر از هر کمیت فیزیکی که تنها از طریق انرژی جنبشی ذره به  $p_\theta$  و  $p_\phi$  بستگی دارد میانگین بگیریم، در این صورت در نتیجهٔ انتگرالگیری روی این متغیرها، ضریب  $\sin \theta$  را باز می‌یابیم که با عنصر  $(d\theta d\phi)$  ظاهر می‌شود.

۳.۲ با آغاز از خط انرژی صفر و کار در فضای فاز (دو بعدی) چرخنده‌ای کلاسیکی، خطوط انرژی ثابت که فضای فاز را به محفظه‌هایی به «حجم»  $\hbar$  تقسیم می‌کنند را رسم نمایید. انرژیهای این حالتها را محاسبه کرده و آنها را با ویژه مقدارهای انرژی چرخندهٔ مکانیک کوانتومی متناظر مقایسه کنید.

۴.۲ با برآورد «حجم» ناحیهٔ مربوطهٔ فضای فاز، نشان دهید که تعداد میکروحالت‌های موجود برای یک چرخندهٔ صلب با  $M \leq$  (تکانهٔ زاویه‌ای)، برابر است با  $\left(\frac{M}{\hbar}\right)^2$ . در این صورت تعداد میکروحالت‌هایی که می‌توانند به تکانهٔ زاویه‌ای کوانتیدهٔ  $M_j = \sqrt{j(j+1)}\hbar$  مربوط شوند را تعیین کنید. نتیجه را از نظر فیزیکی تفسیر نمایید. [راهنمایی: چنانچه حرکت بر حسب متغیرهای  $\theta$  و  $\phi$  با  $M^2 = p_\theta^2 + \left(\frac{p_\phi}{\sin \theta}\right)^2$  بررسی شود، حل آسانتر خواهد شد.]

۵.۲ ذره‌ای که با انرژی  $E$  در یک چاه پتانسیل یک بعدی  $V(q)$  حرکت می‌کند را در نظر بگیرید، بطوری که

$$m\hbar \left| \frac{dV}{dq} \right| \ll \{m(E - V)\}^{3/2}.$$

نشان دهید مقادیر مجاز تکانه  $p$  ذره به گونه‌ای هستند که

$$\oint p dq = \left(n + \frac{1}{4}\right)h$$

که  $n$  یک عدد صحیح است.

۶.۲ مختصات تعمیم یافته یک آونگ ساده، جابه‌جایی زاویه‌ای  $\theta$  و تکانه زاویه‌ای  $m l^2 \dot{\theta}$  است. طبیعت مسیرهای مربوطه را در فضای فاز سیستم هم بطور ریاضی و هم بطور ترسیمی مورد مطالعه قرار داده و نشان دهید که سطح  $A$  محصور به وسیله یک مسیر، برابر حاصلضرب انرژی کل  $E$  و دوره تناوب  $\tau$  آونگ است.

۷.۲ مطلوب است (آ) یک رابطهٔ مجانبی برای تعداد راههایی که در آنها انرژی مفروض  $E$  می‌تواند میان مجموعه  $N$  نوسانگر هماهنگ یک بعدی توزیع شود و ویژه مقدارهای انرژی نوسانگرها  $\omega$   $(n + \frac{1}{4})\hbar$  شوند ( $n = 0, 1, 2, \dots$ ) و (ب) رابطهٔ متناظر برای «حجم» ناحیهٔ مربوطهٔ فضای فاز این سیستم. رابطهٔ بین دو نتیجه را به دست آورده و نشان دهید که ضریب تبدیل  $\omega$  دقیقاً برابر با  $h^N$  است.

۸.۲ با پیروی از روش پیوست (پ) و جایگزینی معادلهٔ (۴) این پیوست با انتگرال

$$\int_0^{\infty} e^{-r} r^2 dr = 2$$

نشان دهید که

$$V_{\Psi N} = \int \dots \int \prod_{i=1}^N (\Psi r_i^2 dr_i) = (\Lambda \pi R^3)^N / (\Psi N)!$$

$$0 \leq \sum_{i=1}^N r_i \leq R$$

با استفاده از این نتیجه، «حجم» منطقهٔ مربوطهٔ فضای فاز یک گاز فرین نسییتی ( $\epsilon = pc$ ) متشکل از  $N$  ذره را در سه بعد حساب کنید. رابطه‌ای برای ویژگیهای ترمودینامیکی مختلف این سیستم به دست آورده و نتایج خود را با نتایج مسئلهٔ ۷.۱ مقایسه کنید.

۹.۲ (آ) انتگرال

$$\int \dots \int (dx_1, \dots, dx_{\Psi N})$$

$$0 \leq \sum_{i=1}^{\Psi N} |x_i| \leq R$$

را حل کرده و از آن برای تعیین «حجم» ناحیه مربوطه فضای فاز یک گاز فرین نسبتی ( $\varepsilon = pc$ ) متشکل از  $3N$  ذره که در یک بعد حرکت می‌کنند، استفاده کنید. همچنین، تعداد راههای توزیع انرژی مفروض  $E$  را میان این سیستم ذرات تعیین کرده و نشان دهید که بطور مجانبی  $\omega_p = h^{3N}$ .  
(ب) ترمودینامیک این سیستم را با ترمودینامیک سیستم مربوط به مسأله ۸.۲ مقایسه کنید.

## یادداشتها

[۱] توجه کنید که  $(q, p)$  خلاصه‌نویسی دیگر  $(q_1, \dots, q_{3N}, p_1, \dots, p_{3N})$  است.  $(q_i, p_i) \equiv$  است.  
[۲] این یعنی که در هنگرد مورد نظر نه هیچ عضو جدیدی پذیرفته شده و نه هیچ عضو قدیمی‌ای خارج می‌شود.

[۳] به‌خاطر می‌آوریم که براکت پواسون  $[\rho, H]$ ، نشان‌دهنده جمع

$$\sum_{i=1}^{3N} \left( \frac{\partial \rho}{\partial q_i} \frac{\partial H}{\partial p_i} - \frac{\partial \rho}{\partial p_i} \frac{\partial H}{\partial q_i} \right)$$

بوده که شبیه گروه جمله‌های میانی (۸) است.

[۴] ارائه یک مجوز محکم برای این ادعا ساده نیست. باسانی می‌توان ملاحظه کرد که اگر برای هر عضو هنگرد، میانگین کمیت  $f$  فقط برای یک بازه زمانی کوتاه به‌دست آید، آنگاه نتیجه الزاماً به «میکروحالت‌های» زیرمجموعه‌ای بستگی خواهد داشت که سیستم در این بازه از آن عبور می‌کند. در فضای فاز، این به‌معنای محاسبه میانگین در فقط «قسمتی از ناحیه مجاز» است. با وجود این، اگر بازه زمانی طولانی را در نظر بگیریم، انتظار داریم که سیستم «با اطمینان» تقریباً از تمام میکروحالت‌های ممکن عبور کند. به این ترتیب، نتیجه فرایند محاسبه میانگین، تنها به‌ماکروحالت سیستم بستگی داشته و به زیرمجموعه‌ای از میکروحالت‌ها بستگی نخواهد داشت و بر همین اساس، در فضای فاز عملاً دوباره «با اطمینان» از تمام قسمتهای ناحیه مجاز عبور خواهد کرد. به‌عبارت دیگر، نقطه نمایشگر سیستم ما تقریباً بطور یکنواخت از هر منطقه مجاز و هر قسمت آن می‌گذرد. این بیان، نظریه ارگودیک<sup>۱</sup> یا فرضیه - ارگودیک را که ابتدا توسط بولتزمن (۱۸۷۱) عنوان شد، دربرمی‌گیرد. بر اساس این فرضیه، مسیر نقطه نمایشگر در طول زمان از هر منطقه مربوطه فضای فاز و هر نقطه آن عبور می‌کند. با وجود این، قدری تأمل نشان می‌دهد که ذکر چنین بیانی مستلزم نوعی توصیف است؛ به‌عبارت دیگر، فرضیه نیمه ارگودیک را جانشین می‌کنیم که بر اساس آن مسیر یک نقطه نمایشگر در طول

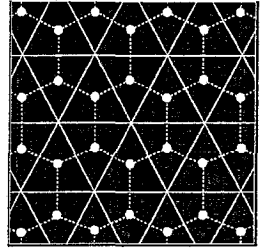
زمان از مجاورت هر نقطه ناحیه مربوطه عبور می‌کند. به ترهار<sup>۱</sup> (۱۹۵۴ و ۱۹۵۵) و فارکوهر<sup>۲</sup> (۱۹۶۴) مراجعه شود.

حال وقتی که هنگرد سیستمها را مورد مطالعه قرار می‌دهیم، بیان فوق برای هر عضو هنگرد باید صادق باشد؛ بنابراین، بدون توجه به حالت‌های اولیه (و نهایی) سیستمهای مختلف، میانگین طولانی مدت هر کمیت فیزیکی  $f$  برای هر عضو سیستم نیز باید یکسان باشد.

[۵] به بیان دقیقتر، اصل مفهوم فضای فاز در مکانیک کوانتومی فاقد اعتبار است. زیرا، در آنجا اصولاً اختصاص دادن مختصات  $q$  و  $p$  بطور همزمان به یک ذره اشتباه است. با وجود این، نظرات ارائه شده در اینجا، در حد همخوانی معتبر هستند.

[۶] برای اثباتی قانع کننده‌تر، به بخش ۵.۵، بخصوص به معادله (۲۲.۵.۵) مراجعه شود.

## فصل ۳



## هنگرد بندادی

در فصل قبل تئوری هنگرد را پایه‌گذاری کردیم و هنگرد میکروبندادی را تقریباً بطور کامل مورد مطالعه قرار دادیم. در این هنگرد، ماکرو حالت سیستمها توسط تعداد ثابتی از ذرات  $N$ ، حجم ثابت  $V$  و انرژی ثابت  $E$  [یا ترجیحاً، یک گستره انرژی ثابت  $(E - \frac{1}{4}\Delta, E + \frac{1}{4}\Delta)$ ] توصیف شد. سپس، مسأله اساسی، تعیین عدد  $\Omega(N, V, E)$  یا  $\Gamma(N, V, E; \Delta)$  مربوط به میکرو حالت‌های متمایز قابل دسترسی برای سیستم بود. از روابط مجانبی این اعداد، ترمودینامیک کامل سیستم به طریق ساده‌ای می‌توانست به دست آید. به هر حال، برای اکثر سیستمهای فیزیکی، مسأله ریاضی مربوط به تعیین این اعداد بسیار دشوار است. فقط به همین دلیل، لازم است راهکار دیگری در چارچوب نظریه هنگرد مورد جستجو قرار گیرد.

از دید فیزیکی نیز، مفهوم مربوط به انرژی ثابت (یا حتی یک گستره انرژی) برای یک سیستم متعلق به دنیای واقعی جالب به نظر نمی‌رسد. از یک نظر، انرژی کل  $E$  یک سیستم را بسختی می‌توان اندازه گرفت؛ از نظر دیگر، نگهداری مقدار آن تحت کنترل فیزیکی شدید، بسختی امکانپذیر است. به نظر می‌رسد راهکار بهتر این است که دمای ثابت  $T$  سیستم بررسی شود، چرا که دما پارامتری است که هم مستقیماً قابل مشاهده است (با قرار دادن یک «ترومتر» در تماس با سیستم) و هم قابل کنترل (با نگهداری سیستم در تماس با «منبع گرما»)، برای اکثر مقاصد، اطلاع از طبیعت دقیق منبع، زیاد ضروری نیست؛ تنها مورد ضروری این است که منبع، ظرفیت گرمایی بی‌نهایت بزرگی داشته باشد، بطوری که بدون توجه به تبادل انرژی بین سیستم و منبع، دما ثابت نگهداشته شود. حال، اگر منبع شامل تعداد بی‌نهایت زیادی از کپیهای ذهنی سیستم مفروض باشد، ما یک بار دیگر هنگردی از سیستمها را خواهیم داشت، البته این بار هنگردی که در آن، ماکرو حالت سیستمها بر اساس پارامترهای  $N$ ،  $V$  و  $T$  توصیف می‌شود. چنین هنگردی را هنگرد بندادی می‌نامیم.

در هنگرد بندادی، انرژی  $E$  یک سیستم متغیر است و در اصل می‌تواند هر مقداری بین صفر و بی‌نهایت را دارا باشد. در این صورت، یک سؤال پیش می‌آید: احتمال اینکه در هر زمان  $t$ ، یک سیستم

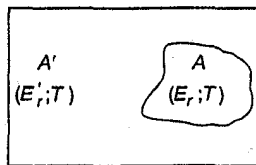


موجود در هنگرد در یکی از حالات مشخص شده با مقدار انرژی  $E_p$  یافت شود، چیست؟<sup>(۱)</sup> این احتمال را با علامت  $P_p$  نشان می‌دهیم. واضح است که به دو طریق بستگی  $P_p$  به  $E_p$  را می‌توان تعیین کرد. یک راه این است که ابتدا فرض شود سیستم با منبع گرما در دمای مشترک  $T$  در تعادل بوده و سپس آمار تبادل انرژی بین آن دو، مورد مطالعه قرار گیرد. راه دیگر این است که سیستم، عضو یک هنگرد بندادی  $(N, V, T)$  - که در آن انرژی  $\mathcal{E}$  بین  $\mathcal{N}$  سیستم مشابه تشکیل دهنده هنگرد تقسیم گردیده - فرض شود و سپس آمار فرایند تقسیم مورد مطالعه قرار گیرد. انتظار داریم که در حد ترمودینامیکی، نتیجه‌نهایی در هر حال یکسان باشد. به محض اینکه  $P_p$  تعیین شد بقیه بدون هیچ مشکلی به دست می‌آیند.

### ۱.۳. تعادل بین یک سیستم و یک منبع گرمایی

سیستم مفروض  $A$  را که در منبع گرمایی بزرگ  $A'$  غوطه‌ور است، در نظر می‌گیریم. به شکل ۱.۳ مراجعه شود. فرض کنید سیستم و منبع با رسیدن به حالت تعادل متقابل، دارای دمای مشترک  $T$  باشند. به هر حال، انرژی آنها متغیر بوده و در هر زمان  $t$  اصولاً می‌تواند هر مقداری را بین  $0$  و  $E^{(0)}$  داشته باشد که  $E^{(0)}$  انرژی سیستم مرکب  $(\equiv A + A')$  است. اگر در هر لحظه زمانی بخصوص، سیستم  $A$  در حالتی که به وسیله مقدار انرژی  $E_p$  مشخص می‌شود، قرار داشته باشد در آن صورت منبع، دارای انرژی  $E'_p$  خواهد بود، بطوری که

$$E_p + E'_p = E^{(0)} = \text{ثابت} \quad (1)$$



■ شکل ۱.۳. سیستم مفروض  $A$  در منبع گرمایی  $A'$  غوطه‌ور است؛ این دو در تعادل دارای دمای مشترک  $T$  هستند.

البته، چون فرض شده که منبع خیلی بزرگتر از سیستم مفروض است، هر مقدار عملی  $E_p$  کسر بسیار کوچکی از  $E^{(0)}$  خواهد بود؛ بنابراین، برای تمام مقاصد عملی،

$$\frac{E_p}{E^{(0)}} = \left( 1 - \frac{E'_p}{E^{(0)}} \right) \ll 1 \quad (2)$$

با مشخص شدن حالت سیستم  $A$ ، منبع  $A'$  هنوز می‌تواند در هر یک از تعداد زیاد حالت‌هایی که با انرژی  $E'_p$  همخوانی دارند، قرار گیرد. فرض کنید تعداد این حالات با  $\Omega'(E'_p)$  مشخص شود. پریم روی

علامت  $\Omega$  براین حقیقت دلالت می‌کند که شکل تابعی آن به طبیعت فیزیکی منبع بستگی دارد. البته، جزئیات مربوط به این بستگی، ارتباط ویژه‌ای با نتایج نهایی ما نخواهند داشت. حال هر قدر تعداد حالت‌های در دسترس برای منبع بیشتر باشد، احتمال اینکه منبع دارای مقدار انرژی خاص  $E_r'$  باشد (و بنابراین احتمال اینکه سیستم  $A$  دارای مقدار انرژی مربوطه  $E_r$  باشد) بیشتر است. به علاوه، چون حالت‌های مختلف ممکن (با مقدار انرژی مفروض) دارای شانس وقوع یکسانی هستند، احتمال مربوطه مستقیماً با این عدد متناسب خواهد بود. بنابراین،

$$P_r \propto \Omega'(E_r') \equiv \Omega'(E^{(0)} - E_r). \quad (3)$$

از دیدگاه (۲)، ما می‌توانیم (۳) را حول مقدار  $E_r' = E^{(0)}$ ، یعنی حول  $E_r = 0$  بسط دهیم. لیکن، به دلایل همگرایی، ضروری است که بسط لگاریتمی آن را اعمال کنیم

$$\ln \Omega'(E_r') = \ln \Omega'(E^{(0)}) + \left( \frac{\partial \ln \Omega'}{\partial E'} \right)_{E'=E^{(0)}} (E_r' - E^{(0)}) + \dots - \beta' E_r' \quad (4)$$

که در آن از فرمول (۳.۲.۱)، یعنی

$$\left( \frac{\partial \ln \Omega}{\partial E} \right)_{N,V} \equiv \beta \quad (5)$$

استفاده شده است. توجه کنید که در تعادل،  $\beta' = \beta = \frac{1}{kT}$ ، از (۳) و (۴) نتیجه مورد نظر را به دست می‌آوریم

$$P_r \propto \exp(-\beta E_r). \quad (6)$$

با بهنجار کردن (۶) داریم

$$P_r = \frac{\exp(-\beta E_r)}{\sum_r \exp(-\beta E_r)} \quad (7)$$

که در اینجا، جمع در مخرج، تمام حالت‌های موجود برای سیستم  $A$  را شامل می‌شود. توجه داریم که فرمول نهایی (۷) هیچ‌گونه رابطه‌ای با طبیعت فیزیکی منبع  $A'$  ندارد. حال، همین مسأله را از نظر هنگردی مورد بررسی قرار می‌دهیم.

### ۲.۳ سیستم در هنگرد بندادی

هنگردی از  $\mathcal{N}$  سیستم مشابه [که با شماره گذاری ۱، ۲، ...،  $\mathcal{N}$  مشخص می‌شوند و دارای انرژی کل  $\mathcal{E}$  هستند] را در نظر می‌گیریم. فرض می‌کنیم  $(\dots, ۲, ۱, ۰) E_r$  مقادیر ویژه انرژی سیستمها را نشان دهد. اگر  $n_r$  نشان دهنده تعداد سیستمهایی که در هر زمان  $t$  دارای مقدار انرژی  $E_r$  هستند باشد، در

این صورت مجموعه اعداد  $\{n_r\}$  باید دارای شرایط بدیهی زیر باشد

$$\begin{cases} \sum_r n_r = \mathcal{N} \\ \sum_r n_r E_r = \mathcal{E} = \mathcal{N}U \end{cases} \quad (1)$$

که در اینجا  $U (= \frac{\mathcal{E}}{\mathcal{N}})$  انرژی میانگین به ازای هر سیستم در هنگرد است. هر مجموعه  $\{n_r\}$  که دارای شرایط محدودکننده (۱) باشد، نشان دهنده شیوه توزیع ممکن انرژی کل  $\mathcal{E}$  در میان  $\mathcal{N}$  عضو هنگرد است. افزون بر این، هر یک از این شیوه‌ها را می‌توان به راه‌های گوناگونی تحقق بخشید، زیرا می‌توانیم این اعداد را در بین اعضای هنگرد - که در واقع هر کدام در یک انرژی بخصوص است - دوباره بهم بریزیم و به این ترتیب حالتی از هنگرد را به دست آوریم که از حالت اولیه متمایز است. چنانچه تعداد راه‌های مختلفی را که می‌توانیم این کار را انجام دهیم با علامت  $W\{n_r\}$  مشخص کنیم، خواهیم داشت

$$W\{n_r\} = \frac{\mathcal{N}!}{n_1! n_2! n_3! \dots} \quad (2)$$

با توجه به اینکه همه حالت‌های ممکن هنگرد که شرایط (۱) را دارا باشند دارای احتمال وقوع یکسان هستند، لذا بسامد پدیدار شدن توزیع مجموعه  $\{n_r\}$  مستقیماً متناسب با عدد  $W\{n_r\}$  خواهد بود. بر همین اساس، «محمّل‌ترین» شیوه توزیع، شیوه‌ای است که برای آن عدد  $W$  بیشینه باشد. توزیع مجموعه متناظر را با  $\{n_r^{**}\}$  نشان می‌دهیم؛ واضح است که مجموعه  $\{n_r^{**}\}$  نیز باید دارای شرایط (۱) باشد. همچنان که در ادامه خواهیم دید، احتمال ظاهر شدن سایر شیوه‌های توزیع، حتی آنهایی که اختلاف جزئی با محمّل‌ترین شیوه داشته باشند، فوق‌العاده کم است! بنابراین، برای کلیه مقاصد عملی، تنها باید با محمّل‌ترین توزیع مجموعه  $\{n_r^{**}\}$  دست و پنجه نرم کنیم.

به‌رحال، همه شیوه‌های توزیع ممکن باید به حساب آورده شوند - مگر اینکه این امر بطور ریاضی نشان داده شود - همان‌گونه که به وسیله توزیعهای مختلف مجموعه‌ای  $\{n_r\}$  همراه با ضرایب وزن مربوطه  $W\{n_r\}$  مشخص می‌گردند؛ بر همین اساس، مقادیر انتظاری یا مقادیر میانگین  $\langle n_r \rangle$  اعداد  $n_r$  چنین خواهند بود

$$\langle n_r \rangle = \frac{\sum_{\{n_r\}} n_r W\{n_r\}}{\sum_{\{n_r\}} W\{n_r\}} \quad (3)$$

که در اینجا جمعهای دارای پریم، تمام توزیعهای مجموعه‌ای که با شرایط (۱) مطابقت دارند را دربر می‌گیرند. اصولاً، مقدار میانگین  $\langle n_r \rangle$  به‌عنوان کسری از عدد کل  $\mathcal{N}$  باید یک تشابه طبیعی احتمال  $P_r$  باشد که در بخش قبل مورد ارزیابی قرار گرفت. به‌هر حال، اصولاً کسر  $\frac{n_r^{**}}{\mathcal{N}}$  نیز همین‌گونه است.

ما اکنون سعی می‌کنیم روابطی را برای اعداد  $n_r^*$  و  $\langle n_r \rangle$  به دست آوریم و نشان می‌دهیم که این روابط در حد  $\mathcal{N} \rightarrow \infty$  یکسان هستند.

(یک) روش محتمل‌ترین مقادیر. در اینجا هدف ما تعیین توزیع مجموعه‌ای است که در عین دارا بودن شرایط (۱)، ضریب وزنی (۲) را نیز بیشینه کند. برای سادگی،  $\ln W$  را به کار می‌گیریم

$$\ln W = \ln(\mathcal{N}!) - \sum_r \ln(n_r!) \quad (۴)$$

از آنجا که در پایان می‌خواهیم از حد  $\mathcal{N} \rightarrow \infty$  استفاده کنیم، لذا مقادیر  $n_r$  (که دارای اهمیت عملی خواهند بود) نیز در این حد به طرف بی‌نهایت میل خواهند کرد. بنابراین، می‌توان فرمول استرلینگ  $\ln(n!) \approx n \ln n - n$  را در (۴) به کار برد و نوشت

$$\ln W = \mathcal{N} \ln \mathcal{N} - \sum_r n_r \ln n_r \quad (۵)$$

اگر ما مجموعه  $\{n_r\}$  را به مجموعه اندکی متفاوت  $\{n_r + \delta n_r\}$  تغییر دهیم، در این صورت در رابطه (۵) تغییری به اندازه

$$\delta(\ln W) = - \sum_r (\ln n_r + 1) \delta n_r \quad (۶)$$

حاصل خواهد شد. حال، اگر مجموعه  $\{n_r\}$  بیشینه باشد، تغییر  $\delta(\ln W)$  صفر می‌شود. در همین زمان، با توجه شرایط محدودکننده (۱)، تغییرات  $\delta n_r$  باید در شرایط زیر صدق کنند

$$\begin{cases} \sum_r \delta n_r = 0 \\ \sum_r E_r \delta n_r = 0 \end{cases} \quad (۷)$$

سپس، مجموعه مورد نظر  $\{n_r^*\}$  به وسیله روش ضرایب لاگرانژ تعیین می‌شود؛<sup>[۲]</sup> با استفاده از این روش، شرط تعیین‌کننده این مجموعه به صورت زیر خواهد شد

$$\sum_r \{ -(\ln n_r^* + 1) - \alpha - \beta E_r \} \delta n_r = 0 \quad (۸)$$

در اینجا  $\alpha$  و  $\beta$  ضرایب نامعین لاگرانژ هستند که در شرایط محدودکننده (۷) دخالت دارند. تغییرات  $\delta n_r$  در (۸) کاملاً دلخواه است؛ بر همین اساس، تنها راه برآورده شدن این شرایط آن است که تمام ضرایب باید بطور مشابه صفر شوند، یعنی برای همه  $r$  ها داشته باشیم

$$\ln n_r^* = -(\alpha + 1) - \beta E_r$$

که در آن

$$n_r^* = C \exp(-\beta E_r) \quad (۹)$$

که مجدداً  $C$  یک پارامتر نامعین است. برای تعیین  $C$  و  $\beta$ ، با اعمال شرایط (۱) به (۹) نتیجه زیر حاصل

می شود

$$\frac{n_r^{**}}{\mathcal{N}} = \frac{\exp(-\beta E_r)}{\sum_r \exp(-\beta E_r)} \quad (10)$$

که  $\beta$  حل معادله زیر است

$$\frac{\mathcal{E}}{\mathcal{N}} = U = \frac{\sum_r E_r \exp(-\beta E_r)}{\sum_r \exp(-\beta E_r)} \quad (11)$$

با ترکیب ملاحظات آماری و ترمودینامیکی (به بخش ۳.۳ مراجعه شود) می توانیم نشان دهیم که پارامتر  $\beta$  در اینجا دقیقاً همان است که در بخش ۱.۳ ظاهر شد، یعنی  $\beta = \frac{1}{kT}$ .

(دو) روش مقادیر میانگین. در اینجا سعی می کنیم با توجه به ضرایب وزنی (۲) و شرایط محدودکننده (۱)، رابطه (۳) را برای  $\langle n_r \rangle$  ارزیابی کنیم. برای این منظور، رابطه

$$\bar{W}\{n_r\} = \frac{\mathcal{N}! \omega_0^{n_0} \omega_1^{n_1} \omega_2^{n_2} \dots}{n_0! n_1! n_2! \dots} \quad (12)$$

را جایگزین (۲) کرده - با درک اینکه در پایان همه  $\omega_r$  ها برابر واحد می شوند - و تابع

$$\Gamma(\mathcal{N}, U) = \sum_{\{n_r\}} \bar{W}\{n_r\} \quad (13)$$

را معرفی می کنیم که در آن، جمع دارای پریم مانند قبل همه توزیع مجموعه هایی که با شرایط (۱) هماهنگی دارند را در بر می گیرد. در این صورت رابطه (۳) را می توان چنین نوشت

$$\langle n_r \rangle = \omega_r \frac{\partial}{\partial \omega_r} (\ln \Gamma) \Big|_{\omega_r = 1} \quad (14)$$

بنابراین، تنها چیزی که لازم است در اینجا بدانیم وابستگی کمیت  $\ln \Gamma$  به پارامترهای  $\omega_r$  است. حال،

$$\Gamma(\mathcal{N}, U) = \mathcal{N}! \sum_{\{n_r\}} \left( \frac{\omega_0^{n_0}}{n_0!} \cdot \frac{\omega_1^{n_1}}{n_1!} \cdot \frac{\omega_2^{n_2}}{n_2!} \dots \right) \quad (15)$$

اما جمعی که در اینجا ظاهر می شود را نمی توان بطور صریح ارزیابی کرد، زیرا این جمع تنها به مجموعه هایی محدود می شود که با زوج شرایط (۱) هماهنگی داشته باشند. اگر توزیعهای مجموعه ای ما فقط به وسیله شرط  $\sum_r n_r = \mathcal{N}$  محدود می شدند، در آن صورت ارزیابی (۱۵) امری بدیهی تلقی می گردید؛ با استفاده از قضیه چند جمله ای،  $\Gamma(\mathcal{N})$  بسادگی به شکل  $\mathcal{N}^{(\omega_0 + \omega_1 + \dots)}$  در می آمد. به هر حال، با محدودیت اضافی  $\sum_r n_r E_r = \mathcal{N}U$  فقط تعداد «محدودی» از جمله های موجود، در جمع وارد می شوند و این، مسأله را واقعاً مشکل می کند. با این وجود ما هنوز می توانیم به کمی پیشرفت امیدوار باشیم، زیرا از نظر فیزیکی به چیزی بیشتر از نتیجه مجانبی نیاز نداریم، یعنی نتیجه ای که در حد  $\mathcal{N} \rightarrow \infty$

صادق باشد. روشی که معمولاً برای این منظور به کار می‌رود توسط داروین<sup>۱</sup> و فالر<sup>۲</sup> (۱۹۲۲ و ۱۹۲۳) توسعه یافت؛ البته این روش خود از روش نقطه زینی انتگرالگیری یا روش بیشترین شیب بهره می‌گیرد.

تابع مولد  $G(\mathcal{N}, z)$  را برای کمیت  $\Gamma(\mathcal{N}, U)$  به وجود می‌آوریم

$$G(\mathcal{N}, z) = \sum_{U=0}^{\infty} \Gamma(\mathcal{N}, U) z^{\mathcal{N}U} \quad (16)$$

که با توجه به معادله (۱۵) و شرط دوم شرایط محدود کننده (۱)، می‌تواند این‌گونه نوشته شود

$$G(\mathcal{N}, z) = \sum_{U=0}^{\infty} \left[ \sum_{\{n_r\}} \frac{\mathcal{N}!}{n_0! n_1! \dots} (\omega_0 z^{E_0})^{n_0} (\omega_1 z^{E_1})^{n_1} \dots \right]. \quad (17)$$

بآسانی می‌توان ملاحظه کرد که جمع روی مجموعه‌های محدود شده دوگانه  $\{n_r\}$  و بدنبال آن جمع روی تمام مقادیر ممکن  $U$ ، با جمع روی مجموعه‌های محدود شده یگانه  $\{n_r\}$  (مجموعه‌هایی که فقط یک شرط  $\mathcal{N} = \sum_r n_r$  در آنها صادق است) هم‌ارز است. بنابراین، رابطه (۱۷) را می‌توان به کمک قضیه چندجمله‌ای ارزیابی کرد و مثلاً نتیجه زیر را به دست آورد

$$\begin{aligned} G(\mathcal{N}, z) &= (\omega_0 z^{E_0} + \omega_1 z^{E_1} + \dots)^{\mathcal{N}} \\ &= [f(z)]^{\mathcal{N}} \end{aligned} \quad (18)$$

حال، اگر فرض کنیم که همه  $E_r$ ها (و بنابراین، مقادیر انرژی کل  $\mathcal{N}U = \mathcal{E}$ ) اعداد صحیح باشند، در آن صورت از بسط (۱۶) پیداست که کمیت  $\Gamma(\mathcal{N}, U)$  همان ضریب  $z^{\mathcal{N}U}$  در بسط تابع  $G(\mathcal{N}, z)$  بر حسب سری توانی  $z$  است. پس، می‌توان آن را با استفاده از روش مانده‌ها در صفحه  $z$  مختلط ارزیابی کرد.

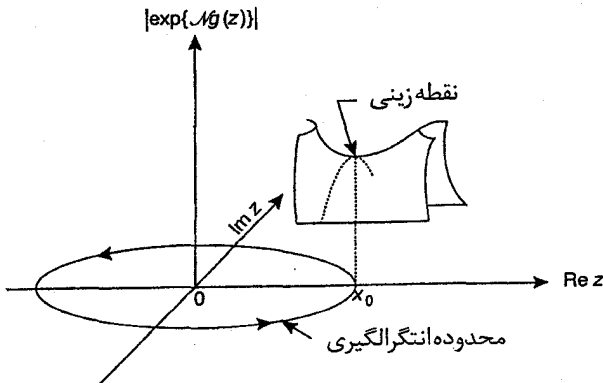
برای اینکه طرح به نتیجه برسد، در همان ابتدا فرض می‌کنیم یکای انرژی را چنان کوچک انتخاب کرده‌ایم که در هر درجه دقت مورد نظر، بتوانیم انرژیهای  $E_r$  (و انرژی کل مجاز  $\mathcal{N}U$ ) را به عنوان مضربهای صحیح این یکا در نظر بگیریم. بر حسب این یکا، هر مقدار انرژی‌ای که با آن روبرو شویم، عدد صحیحی خواهد بود. به علاوه بدون از دست دادن کلیت موضوع فرض می‌کنیم که دنباله  $E_0, E_1, E_2, \dots$  دنباله‌ای غیر نزولی بدون مقسوم علیه مشترک باشد؛<sup>[۳]</sup> همچنین، برای سادگی فرض می‌کنیم که  $E_0 = 0$ .<sup>[۴]</sup> اکنون، حل چنین است

$$\Gamma(\mathcal{N}, U) = \frac{1}{2\pi i} \oint \frac{[f(z)]^{\mathcal{N}}}{z^{\mathcal{N}U+1}} dz \quad (19)$$

که در اینجا، انتگرالگیری در امتداد هر مسیر بسته حول مبدأ مختصات است؛ البته، باید تابع  $f(z)$  در داخل دایره همگرایی قرار داشته باشد بطوری که نیازی به ادامه تحلیلی این تابع نباشد.

قبل از هر چیز، رفتار انتگرالده را همچنان که از مبدأ مختصات در امتداد محور مثبت حقیقی به پیش می‌رویم بررسی می‌کنیم؛ به‌خاطر داریم که همه  $\omega$ ها در واقع برابر واحد بوده و  $E_1 \leq E_2 \leq E_3 \dots = 0$  می‌بینیم که ضریب  $[f(z)]^{\mathcal{N}}$  از مقدار ۱ در  $z = 0$  شروع شده و بطور یکنواخت افزایش می‌یابد و همچنان که  $z$  به دایره همگرایی  $f(z)$  در هر جایی که باشد نزدیک می‌شود، به‌طرف بی‌نهایت میل می‌کند. از طرف دیگر، ضریب  $z^{-(\mathcal{N}U+1)}$  در  $z = 0$  از مقدار بی‌نهایت مثبت شروع شده و با افزایش  $z$ ، بطور یکنواخت کاهش می‌یابد. به‌علاوه، آهنگ افزایش نسبی ضریب  $[f(z)]^{\mathcal{N}}$  بطور یکنواخت افزایش می‌یابد، در حالی که آهنگ کاهش نسبی ضریب  $z^{-(\mathcal{N}U+1)}$  بطور یکنواخت کاهش پیدا می‌کند. تحت این شرایط، انتگرالده باید در یک مقدار  $z$  مثلاً  $x$  در داخل دایره همگرایی، دارای یک کمینه (و نه فرینه دیگر) باشد. این کمینه با توجه به بزرگی اعداد  $\mathcal{N}$  و  $\mathcal{N}U$  می‌تواند در سراسیخی خیلی تندی قرار گیرد.

بنابراین، در  $z = x$  مشتق اول انتگرالده باید صفر شود، در حالی که مشتق دوم باید مثبت باشد که البته انتظار داریم بسیار بزرگ هم باشد. بر همین اساس، اگر با عبور از نقطه  $z = x$  در جهتی عمود بر محور حقیقی پیش رویم، انتگرالده هم باید دارای بیشینه‌ای با شیب تند باشد. [۵] پس، در صفحه  $z$  مختلط، همچنان که در امتداد محور حقیقی حرکت می‌کنیم انتگرالده ما کمینه‌ای را در  $z = x$  نشان می‌دهد، حال آنکه اگر در مسیری موازی با محور موهومی حرکت و از نقطه  $z = x$  عبور کنیم، انتگرالده در آنجا یک بیشینه را ظاهر می‌سازد. طبیعی است که نقطه  $x$  یک نقطه زینی نامیده شود؛ به‌شکل ۲.۳ مراجعه کنید. برای مسیر انتگرالگیری، دایره‌ای به‌مرکز  $z = 0$  و شعاع  $x$  را انتخاب می‌کنیم، با این امید که با انتگرالگیری در امتداد این مسیر، فقط ناحیه کاملاً مجاور بیشینه تند در نقطه  $x$ ، بیشترین سهم را در مقدار انتگرال دارا باشد. [۶]



■ شکل ۲.۳. نقطه زینی.

برای محاسبه انتگرال ابتدا نقطه  $x$  را مشخص می‌کنیم. بدین منظور انتگرالده را به شکل زیر

می‌نویسیم

$$\frac{[f(z)]^{\mathcal{N}}}{z^{\mathcal{N}U+1}} = \exp[\mathcal{N}g(z)] \quad (20)$$

که در آن

$$g(z) = \ln f(z) - \left( U + \frac{1}{\mathcal{N}} \right) \ln z \quad (21)$$

درحالی‌که

$$f(z) = \sum_r \omega_r z^{E_r} \quad (22)$$

پس، عدد  $x$  با معادله زیر تعیین می‌شود

$$g'(x_0) = \frac{f'(x_0)}{f(x_0)} - \frac{\mathcal{N}U+1}{\mathcal{N}x_0} = 0 \quad (23)$$

که با توجه به اینکه  $\mathcal{N}U \gg 1$ ، آن را می‌توان چنین نوشت

$$U \approx x_0 \frac{f'(x_0)}{f(x_0)} = \frac{\sum_r \omega_r E_r x_0^{E_r}}{\sum_r \omega_r x_0^{E_r}} \quad (24)$$

همچنین، داریم

$$g''(x_0) = \left( \frac{f''(x_0)}{f(x_0)} - \frac{[f'(x_0)]^2}{[f(x_0)]^2} \right) + \frac{\mathcal{N}U+1}{\mathcal{N}x_0^2} \quad (25)$$

$$\approx \frac{f''(x_0)}{f(x_0)} - \frac{U^2 - U}{x_0^2}$$

در اینجا اشاره می‌کنیم که در حد  $\mathcal{N} \rightarrow \infty$  و  $\mathcal{E} (\equiv \mathcal{N}U) \rightarrow \infty$ ، با  $U$  ثابت، عدد  $x_0$  و کمیت  $g''(x_0)$  مستقل از  $\mathcal{N}$  می‌شوند.

با بسط  $g(z)$  حول نقطه  $z = x_0$  در امتداد جهت انتگرالگیری، یعنی در امتداد خط  $z = x_0 + iy$

داریم

$$g(z) = g(x_0) - \frac{1}{y} g''(x_0) y^2 + \dots ;$$

بر همین اساس، انتگرالده (۲۰) را با تقریب می‌توان چنین نوشت

$$\frac{[f(x_0)]^{\mathcal{N}}}{x_0^{\mathcal{N}U+1}} \exp \left[ -\frac{\mathcal{N}}{y} g''(x_0) y^2 \right] \quad (26)$$

بنابراین، از معادله (۱۹) خواهیم داشت



$$\Gamma(\mathcal{N}, U) \approx \frac{1}{\sqrt{2\pi i}} \frac{[f(x_0)]^{\mathcal{N}}}{x_0^{\mathcal{N}U+1}} \int_{-\infty}^{+\infty} \exp \left[ -\frac{\mathcal{N}}{\sqrt{2\pi}} g''(x_0) y^2 \right] i dy$$

$$= \frac{[f(x_0)]^{\mathcal{N}}}{x_0^{\mathcal{N}U+1}} \cdot \frac{1}{\{2\pi \mathcal{N} g''(x_0)\}^{1/2}} \quad (27)$$

که از آن داریم

$$\frac{1}{\mathcal{N}} \ln \Gamma(\mathcal{N}, U) = \{\ln f(x_0) - U \ln x_0\} - \frac{1}{\mathcal{N}} \ln x_0 - \frac{1}{\sqrt{2\pi \mathcal{N}}} \ln \{2\pi \mathcal{N} g''(x_0)\}. \quad (28)$$

در حد  $\mathcal{N} \rightarrow \infty$  (اگر  $U$  ثابت باقی بماند)، دو جمله آخر این رابطه به طرف صفر میل می‌کنند، در نتیجه

$$\frac{1}{\mathcal{N}} \ln \Gamma(\mathcal{N}, U) = \ln f(x_0) - U \ln x_0. \quad (29)$$

با جانشین کردن مقدار  $f(x)$  و معرفی متغیر جدید  $\beta$  که با رابطه زیر تعریف می‌گردد

$$x_0 \equiv \exp(-\beta) \quad (30)$$

خواهیم داشت

$$\frac{1}{\mathcal{N}} \ln \Gamma(\mathcal{N}, U) = \ln \left\{ \sum_r \omega_r \exp(-\beta E_r) \right\} + \beta U. \quad (31)$$

سپس، مقدار انتظاری عدد  $n_r$  از (۱۴) و (۳۱) حاصل می‌گردد

$$\frac{\langle n_r \rangle}{\mathcal{N}} = \left[ \frac{\omega_r \exp(-\beta E_r)}{\sum_r \omega_r \exp(-\beta E_r)} + \left\{ -\frac{\sum_r \omega_r E_r \exp(-\beta E_r)}{\sum_r \omega_r \exp(-\beta E_r)} + U \right\} \omega_r \frac{\partial \beta}{\partial \omega_r} \right] \text{ها } \omega_r = 1 \quad (32)$$

جمله داخل آکولاد  $\{ \}$  با توجه به (۲۴) و (۳۰) صفر می‌شود. در اینجا تأکید می‌کنیم که به‌ازای یک مقدار ثابت  $U$ ، عدد  $\beta (\equiv -\ln x_0)$  در واقع به‌انتخاب  $\omega_r$  بستگی دارد؛ به (۲۴) مراجعه شود. ما به‌اهمیت این حقیقت هنگامی که میانگین مربعی افت و خیز عدد  $n_r$  را ارزیابی می‌کنیم، پی خواهیم برد؛ در محاسبه مقدار انتظاری  $n_r$ ، این مطلب فاقد اهمیت است. به این ترتیب خواهیم داشت

$$\frac{\langle n_r \rangle}{\mathcal{N}} = \frac{\exp(-\beta E_r)}{\sum_r \exp(-\beta E_r)} \quad (33)$$

که شبیه رابطه (۱۰) برای  $\frac{n_r^*}{\mathcal{N}}$  است. اهمیت فیزیکی پارامتر  $\beta$  نیز همان است که در آن رابطه آمده است، زیرا  $\beta$  از معادله (۲۴) با  $\omega_r$  هایی که همه یک هستند تعیین می‌شود، یعنی معادله (۱۱) که خود بطور طبیعی با معادله (۳۳) تطابق دارد، زیرا  $U$  چیزی جز میانگین هنگردی متغیر  $E_r$  نیست:

$$U = \sum_r E_r P_r = \frac{1}{\mathcal{N}} \sum_r E_r \langle n_r \rangle. \quad (34)$$

سرانجام، افت و خیزهای مقادیر اعداد  $n_r$  را محاسبه می‌کنیم. قبل از هر چیز داریم،

$$\langle n_r \rangle \equiv \frac{\sum_{\{n_r\}} n_r^r W\{n_r\}}{\sum_{\{n_r\}} W\{n_r\}} = \frac{1}{\Gamma} \left( \omega_r \frac{\partial}{\partial \omega_r} \right) \left( \omega_r \frac{\partial}{\partial \omega_r} \right) \Gamma \Big|_{\omega_r \text{ همه } = 1} \quad (35)$$

به معادله‌های (۱۲) تا (۱۴) مراجعه شود. نتیجه اینکه

$$\begin{aligned} \langle (\Delta n_r)^2 \rangle &\equiv \langle \{n_r - \langle n_r \rangle\}^2 \rangle = \langle n_r^2 \rangle - \langle n_r \rangle^2 \\ &= \left( \omega_r \frac{\partial}{\partial \omega_r} \right) \left( \omega_r \frac{\partial}{\partial \omega_r} \right) (\ln \Gamma) \Big|_{\omega_r \text{ همه } = 1} \quad (36) \end{aligned}$$

با جایگزینی از (۳۱) و به کار بردن (۳۲) به دست می‌آوریم

$$\begin{aligned} \frac{\langle (\Delta n_r)^2 \rangle}{\mathcal{N}} &= \omega_r \frac{\partial}{\partial \omega_r} \left[ \frac{\omega_r \exp(-\beta E_r)}{\sum_r \omega_r \exp(-\beta E_r)} \right. \\ &\quad \left. + \left\{ -\frac{\sum_r \omega_r E_r \exp(-\beta E_r)}{\sum_r \omega_r \exp(-\beta E_r)} + U \right\} \omega_r \frac{\partial \beta}{\partial \omega_r} \right] \Big|_{\omega_r \text{ همه } = 1} \quad (37) \end{aligned}$$

توجه داریم که جمله موجود در آکولاد  $\{ \}$  هیچ مشارکتی ندارد، زیرا این جمله، مستقل از انتخاب  $\omega_r$  همیشه صفر است. به هر حال، در محاسبهٔ دیفرانسیل جملهٔ اول نباید بستگی ضمنی  $\beta$  به  $\omega_r$  را فراموش کنیم؛ این بستگی بجز موقعی که  $\omega$ ها برابر واحد فرض شوند، از رابطهٔ تعیین‌کنندهٔ  $\beta$  که شامل  $\omega$  است، ناشی می‌گردد؛ به معادلات (۲۴) و (۳۰) مراجعه شود که

$$U = \frac{\sum_r \omega_r E_r \exp(-\beta E_r)}{\sum_r \omega_r \exp(-\beta E_r)} \Big|_{\omega_r \text{ همه } = 1} \quad (38)$$

با انجام محاسبه‌ای ساده نتیجه می‌شود

$$\left( \frac{\partial \beta}{\partial \omega_r} \right) U \Big|_{\omega_r \text{ همه } = 1} = \frac{E_r - U}{\langle E_r^2 \rangle - U^2} \frac{\langle n_r \rangle}{\mathcal{N}} \quad (39)$$

ما اکنون می‌توانیم (۳۷) را ارزیابی کرده و نتیجهٔ زیر را به دست آوریم

$$\begin{aligned} \frac{\langle (\Delta n_r)^2 \rangle}{\mathcal{N}} &= \frac{\langle n_r \rangle}{\mathcal{N}} - \left( \frac{\langle n_r \rangle}{\mathcal{N}} \right)^2 + \frac{\langle n_r \rangle}{\mathcal{N}} (U - E_r) \left( \frac{\partial \beta}{\partial \omega_r} \right) U \Big|_{\omega_r \text{ همه } = 1} \\ &= \frac{\langle n_r \rangle}{\mathcal{N}} \left[ 1 - \frac{\langle n_r \rangle}{\mathcal{N}} - \frac{\langle n_r \rangle}{\mathcal{N}} \frac{(E_r - U)^2}{\langle (E_r - U)^2 \rangle} \right] \quad (40) \end{aligned}$$

برای افت و خیز نسبی  $n_r$  داریم

$$\left\langle \left( \frac{\Delta n_r}{\langle n_r \rangle} \right)^2 \right\rangle = \frac{1}{\langle n_r \rangle} - \frac{1}{\mathcal{N}} \left\{ 1 + \frac{(E_r - U)^2}{\langle (E_r - U)^2 \rangle} \right\}. \quad (41)$$

با  $\mathcal{N} \rightarrow \infty$  و نیز  $\langle n_r \rangle \rightarrow \infty$ ، افت و خیز نسبی  $n_r$  به طرف صفر میل می‌کند؛ بر همین اساس، توزیع (بندادی) فوق‌العاده دقیق شده و مقادیر میانگین (محتمل‌ترین مقادیر) در واقع همه مقادیر  $n_r$  که دارای احتمال غیر صفر هستند الزاماً یکی خواهند شد. دلیل این امر این است که در روش کاملاً مختلف مربوط به به دست آوردن توزیع بندادی که در این بخش بررسی گردیدند، به نتایج یکسان منجر شده‌اند.

### ۳.۳ اهمیت فیزیکی کمیتهای آماری گوناگون در هنگرد بندادی

بحث خود را با توزیع بندادی

$$P_r \equiv \frac{\langle n_r \rangle}{\mathcal{N}} = \frac{\exp(-\beta E_r)}{\sum_r \exp(-\beta E_r)} \quad (1)$$

شروع می‌کنیم که در آن  $\beta$  با معادله زیر تعیین می‌شود

$$U = \frac{\sum_r E_r \exp(-\beta E_r)}{\sum_r \exp(-\beta E_r)} = -\frac{\partial}{\partial \beta} \ln \left\{ \sum_r \exp(-\beta E_r) \right\}. \quad (2)$$

اکنون، یک دستور کار کلی را برای استخراج اطلاعاتی در مورد ویژگیهای ماکروسکوپی مختلف سیستم مفروض بر پایه نتایج آماری پیشین جستجو می‌کنیم. برای این منظور، برخی روابط ترمودینامیکی شامل انرژی آزاد هلمهولتز  $A (= U - TS)$  را به خاطر می‌آوریم، یعنی

$$dA = dU - TdS - SdT = -SdT - PdV + \mu dN \quad (3)$$

$$S = -\left( \frac{\partial A}{\partial T} \right)_{N,V}, \quad P = -\left( \frac{\partial A}{\partial V} \right)_{N,T}, \quad \mu = \left( \frac{\partial A}{\partial N} \right)_{V,T} \quad (4)$$

و

$$U = A + TS = A - T \left( \frac{\partial A}{\partial T} \right)_{N,V} = -T^2 \left[ \frac{\partial}{\partial T} \left( \frac{A}{T} \right) \right]_{N,V} = \left[ \frac{\partial (A/T)}{\partial (1/T)} \right]_{N,V} \quad (5)$$

که در اینجا علامتهای مختلف معانی معمول خود را دارند. با مقایسه (۵) با (۲) استنباط می‌کنیم بین کمیتهایی که از طریق رفتار آماری وارد شده‌اند و کمیتهایی که از ترمودینامیک ناشی می‌گردند ارتباط نزدیکی وجود دارد، یعنی

$$\beta = \frac{1}{kT}, \quad \ln \left\{ \sum_r \exp(-\beta E_r) \right\} = - \frac{A}{kT} \quad (۶)$$

در اینجا  $k$  یک ثابت جهانی است که هنوز به آن نپرداخته‌ایم؛ بزودی خواهیم دید که  $k$  در واقع همان ثابت بولتزمن است.

معادله (۶) اساسترین نتیجه قضیه هنگرد بندادی است. این معادله را بر حسب عادت به شکل

$$A(N, V, T) = -kT \ln Q_N(V, T) \quad (۷)$$

می‌نویسیم که در آن

$$Q_N(V, T) = \sum_r \exp(-E_r/kT). \quad (۸)$$

به کمیت  $Q_N(V, T)$  تابع پارش سیستم گفته می‌شود؛ همچنین، گاهی اوقات به آن «جمع روی حالتها» (به آلمانی: Zustandssumme) نیز می‌گویند. بستگی  $Q$  به  $T$  کاملاً روشن است و بستگی به  $N$  و  $V$  از طریق مقادیر ویژه انرژی  $E_r$  حاصل می‌شود؛ در واقع هر پارامتر دیگری که مقادیر  $E_r$  را تحت الشعاع قرار دهد، در شناسه  $Q$  نیز باید ظاهر شود. به علاوه برای اینکه کمیت  $A(N, V, T)$  یک ویژگی فزونور سیستم باشد،  $\ln Q$  نیز باید یک کمیت فزونور باشد.

به محض اینکه انرژی آزاد هلمهولتز به دست آید، بقیه کمیت‌های ترمودینامیکی بسادگی حاصل می‌شوند. البته، آنتروپی، فشار و پتانسیل شیمیایی از فرمول (۴) به دست می‌آیند. گرمای ویژه در حجم ثابت از

$$C_V = \left( \frac{\partial U}{\partial T} \right)_{N, V} = -T \left( \frac{\partial^2 A}{\partial T^2} \right)_{N, V} \quad (۹)$$

و انرژی آزاد گیبس از

$$G = A + PV = A - V \left( \frac{\partial A}{\partial V} \right)_{N, T} = N \left( \frac{\partial A}{\partial N} \right)_{V, T} = N\mu \quad (۱۰)$$

نتیجه می‌شود؛ به مسأله ۵.۳ مراجعه شود.

در این مرحله بهتر است چند نکته در مورد نتایج پیشین یادآوری شود. قبل از هر چیز، از معادلات (۴) و (۶) ملاحظه می‌کنیم که فشار  $P$  از رابطه

$$P = - \frac{\sum_r \frac{\partial E_r}{\partial V} \exp(-\beta E_r)}{\sum_r \exp(-\beta E_r)} \quad (۱۱)$$

به دست می‌آید، بطوری که

$$PdV = - \sum_r P_r dE_r = -dU. \quad (12)$$

کمیت طرف راست این معادله بوضوح تغییر در انرژی میانگین سیستم (در هنگرد) در خلال فرایندی است که ترازهای انرژی  $E_r$  را تغییر می‌دهد ولی احتمالات  $P_r$  را بدون تغییر باقی می‌گذارد. طرف چپ بیان می‌کند که تغییر حجم  $dV$ ، نمونه‌ای از چنین فرایندی را فراهم می‌سازد، و فشار  $P$  «نیروی» است که این فرایند را همراهی می‌کند. بنابراین، کمیت  $P$  که در اینجا با رابطه ترمودینامیکی (۳) معرفی گردیده، دارای یک مفهوم مکانیکی نیز هست.

اکنون، نکته‌ای در مورد آنتروپی. چون  $P_r = Q^{-1} \exp(-\beta E_r)$ ، نتیجه می‌شود که

$$\langle \ln P_r \rangle = -\ln Q - \beta \langle E_r \rangle = \beta (A - U) = -\frac{S}{k}.$$

در نتیجه

$$S = -k \langle \ln P_r \rangle = -k \sum_r P_r \ln P_r. \quad (13)$$

این، یک رابطه فوق‌العاده جالب است، زیرا نشان می‌دهد که آنتروپی یک سیستم فیزیکی منحصراً و بطور کامل به وسیلهٔ مقادیر احتمال  $P_r$  (سیستم در حالت‌های دینامیکی مختلف دسترسپذیر) تعیین می‌شود! فقط با یک نگاه به معادله (۱۳) می‌توان به اهمیت بنیادی آن پی برد. در واقع، این رابطه چند نتیجهٔ جالب را به همراه دارد. یکی از اینها مربوط به سیستمی در حالت پایه ( $T = 0 \text{ K}$ ) است. اگر این حالت پایه منحصر بفرد باشد، در این صورت سیستم مطمئناً در این ویژه حالت - و نه در هیچ حالت دیگری - قرار خواهد داشت؛ در نتیجه  $P_r$  برای این حالت برابر با ۱ و برای حالت‌های دیگر برابر صفر است. بنابراین، معادله (۱۳) بیان می‌کند که آنتروپی سیستم دقیقاً صفر است که اساساً همان مفاد قضیهٔ گرمایی نرنست یا قانون سوم ترمودینامیک است.<sup>[۷]</sup> همچنین، نتیجه می‌گیریم که آنتروپی محوشونده و نظم آماری کامل (که دلالت دارد بر اینکه سیستم کاملاً قابل پیش‌بینی است) با یکدیگر همخوانی دارند. همچنان که تعداد حالات دسترسپذیر افزایش می‌یابد، تعداد بیشتری  $P$  غیر صفر می‌شود؛ بر این اساس آنتروپی سیستم افزایش می‌یابد. وقتی تعداد حالات، فوق‌العاده بزرگ می‌شود، اکثر مقادیر  $P$  فوق‌العاده کوچک می‌شوند (و لگاریتم‌های آنها دارای مقادیر بزرگ منفی خواهند بود)؛ نتیجهٔ نهایی اینکه آنتروپی فوق‌العاده بزرگ خواهد بود. بنابراین، بزرگی آنتروپی و درجهٔ بالای بی‌نظمی آماری (یا غیر قابل پیش‌بینی بودن) سیستم نیز با یکدیگر همخوانی دارند.

به واسطهٔ این ارتباط اساسی بین آنتروپی از یک طرف و فقدان اطلاعات از طرف دیگر، فرمول (۱۳)

نقطه شروع کار شان<sup>۱</sup> (۱۹۴۸ و ۱۹۴۹) در نظریه ارتباطات شد.

اشاره می‌کنیم که فرمول (۱۳) در هنگرد میکروبندادی نیز کاربرد دارد. در آنجا برای هر سیستم عضو هنگرد، گروهی از حالت‌های  $\Omega$  داریم که همگی دارای احتمال وقوع یکسان هستند. بنابراین، مقدار  $P_r$  برای هر یک از این حالات  $\frac{1}{\Omega}$  و برای سایر حالات برابر صفر است. در نتیجه،

$$S = -k \sum_{r=1}^{\Omega} \left\{ \frac{1}{\Omega} \ln \left( \frac{1}{\Omega} \right) \right\} = k \ln \Omega \quad (14)$$

که دقیقاً همان نتیجه اصلی نظریه هنگرد میکروبندادی است. به معادلات (۶.۲.۱) یا (۶.۳.۲) مراجعه شود.

### ۴.۳. بیانهای دیگری از تابع پارش

در بیشتر موارد فیزیکی، ترازهای انرژی دسترسپذیر یک سیستم، تمیگن هستند. یعنی، گروهی از حالات به تعداد  $g_i$  موجود است که این حالات همگی به مقدار انرژی یکسان  $E_i$  متعلقند. در چنین مواردی بهتر است تابع پارش (۸.۳.۳) به شکل

$$Q_N(V, T) = \sum_i g_i \exp(-\beta E_i) \quad (1)$$

نوشته شود. عبارت متناظر برای  $P_i$  (احتمال اینکه سیستم در حالتی با انرژی  $E_i$  باشد) چنین خواهد بود

$$P_i = \frac{g_i \exp(-\beta E_i)}{\sum_i g_i \exp(-\beta E_i)} \quad (2)$$

واضح است که حالات  $g_i$  با انرژی مشترک  $E_i$  همه دارای احتمال وقوع یکسان هستند. در نتیجه، احتمال اینکه سیستمی دارای انرژی  $E_i$  باشد، متناسب با چندگانگی  $g_i$  این تراز خواهد بود. بنابراین،  $g_i$  نقش «ضریب وزنی» را برای تراز  $E_i$  ایفا می‌کند. پس، احتمال واقعی به وسیله ضریب وزنی  $g_i$  و ضریب بولتزمن  $\exp(-\beta E_i)$  این تراز - همان‌طور که از (۲) داریم - تعیین می‌شود. به هر حال، روابط اساسی که در بخش قبل به دست آمدند بدون تغییر باقی می‌مانند.

حال، با توجه به بزرگی تعداد ذرات تشکیل‌دهنده یک سیستم مفروض و بزرگی حجمی که این ذرات در آن محبوس هستند، مقادیر انرژی متوالی  $E_i$  سیستم بطور کلی خیلی به هم نزدیکند. بر همین اساس، در هر بازه معقول انرژی ( $E, E + dE$ ) تعداد خیلی زیادی از ترازهای انرژی موجود است. بنابراین،  $E$  را می‌توان به عنوان متغیری پیوسته فرض کرد و  $P(E)dE$  را احتمال این دانست که سیستم مفروض، به عنوان

عضوی از هنگرد بندادی، انرژی‌ای در گستره  $(E, E + dE)$  داشته باشد. واضح است که این احتمال به وسیله حاصلضرب احتمال تک حالت مربوطه و تعداد حالت‌های انرژی موجود در گستره مشخص شده، به دست می‌آید. اگر کمیت اخیر را با  $g(E)dE$  نشان دهیم که  $g(E)$  چگالی حالات حول مقدار انرژی  $E$  را مشخص می‌کند، خواهیم داشت

$$P(E)dE \propto \exp(-\beta E)g(E)dE \quad (۳)$$

که با بهنجار کردن چنین می‌شود

$$P(E)dE = \frac{\exp(-\beta E)g(E)dE}{\int_0^{\infty} \exp(-\beta E)g(E)dE} \quad (۴)$$

واضح است که مخرج، عبارت دیگری برای تابع پارش سیستم است

$$Q_N(V, T) = \int_0^{\infty} e^{-\beta E} g(E) dE. \quad (۵)$$

اکنون می‌توان عبارت  $\langle f \rangle$  (مقدار انتظاری یک کمیت فیزیکی  $f$ ) را چنین نوشت

$$\langle f \rangle \equiv \sum_i f_i P_i = \frac{\sum_i f(E_i) g_i e^{-\beta E_i}}{\sum_i g_i e^{-\beta E_i}} \rightarrow \frac{\int_0^{\infty} f(E) e^{-\beta E} g(E) dE}{\int_0^{\infty} e^{-\beta E} g(E) dE} \quad (۶)$$

قبل از آنکه بیشتر پیش برویم، نگاه دقیقی به معادله (۵) می‌کنیم. با  $\beta > 0$ ، تابع پارش  $Q(\beta)$  دقیقاً تبدیل لاپلاسی چگالی حالات  $g(E)$  خواهد بود. بنابراین، می‌توانیم  $g(E)$  را به‌عنوان عکس تبدیل لاپلاس  $Q(\beta)$  بنویسیم

$$g(E) = \frac{1}{\sqrt{\pi i}} \int_{\beta' - i\infty}^{\beta' + i\infty} e^{\beta E} Q(\beta) d\beta \quad (\beta' > 0) \quad (۷)$$

$$= \frac{1}{\sqrt{\pi}} \int_{-\infty}^{\infty} e^{(\beta' + i\beta'')E} Q(\beta' + i\beta'') d\beta'' \quad (۸)$$

که در اینجا  $\beta$  به‌عنوان متغیری مختلط  $(\beta' + i\beta'')$  در نظر گرفته می‌شود، درحالی‌که مسیر انتگرال‌گیری به موازات و در طرف راست محور موهومی، یعنی در امتداد خط راست  $\text{Re}\beta = \beta' > 0$  قرار دارد. البته، مادامی که انتگرال همگرا باشد، مسیر می‌تواند بطور پیوسته تغییر شکل دهد.

نظریه در سیستمهایی که اثرات مکانیک کوانتومی در آنها مهم هستند و نیز در سیستمهایی که با آنها می توان بطور کلاسیکی رفتار کرد، کاربرد دارد. در مورد اخیر، فرمول بندی ما باید به زبان فضای فاز نوشته شود؛ در نتیجه، انتگرالگیرها روی فضای فاز جایگزین جمعها روی حالتها کوانتومی می شوند. مفاهیمی را که در بخشهای ۱.۲ و ۲.۲ مورد بحث قرار دادیم، بویژه فرمول (۳.۱.۲) برای میانگین هنگردی  $\langle f \rangle$  یک کمیت فیزیکی  $f(q, p)$ ، یعنی

$$\langle f \rangle = \frac{\int f(q, p) \rho(q, p) d^{3N}q d^{3N}p}{\int \rho(q, p) d^{3N}q d^{3N}p} \quad (1)$$

را به خاطر می آوریم که در آن  $\rho(q, p)$  چگالی نقاط نمایشگر (سیستمها) در فضای فاز است؛ در اینجا بستگی صریح تابع  $\rho$  به زمان را حذف کرده ایم، زیرا فقط به مطالعه وضعیتهای حالت تعادل علاقمندیم. واضح است که تابع  $\rho(q, p)$  معیاری از احتمال یافتن یک نقطه نمایشگر در مجاورت نقطه  $(q, p)$  است که این به نوبه خود به مقدار متناظر  $H(q, p)$  هامیلتونی سیستم بستگی دارد. در هنگرد بندادی،

$$\rho(q, p) \propto \exp \{ -\beta H(q, p) \}; \quad (2)$$

به معادله (۶.۱.۳) مراجعه شود. بنابراین، رابطه مربوط به  $f$  به فرم

$$\langle f \rangle = \frac{\int f(q, p) \exp(-\beta H) d\omega}{\int \exp(-\beta H) d\omega} \quad (3)$$

در می آید که در آن  $d\omega (\equiv d^{3N}q d^{3N}p)$  عنصر حجمی فضای فاز است. مخرج این رابطه مستقیماً به تابع پارش سیستم مربوط شود. به هر حال، به منظور نوشتن رابطه دقیق برای تابع اخیر، باید ارتباط بین یک عنصر حجمی در فضای فاز و تعداد حالتها کوانتومی گسسته متناظر سیستم را به حساب آوریم. این ارتباط در بخشهای ۴.۲ و ۵.۲ مورد بحث قرار گرفت که به موجب آن یک عنصر حجمی  $d\omega$  در فضای فاز با

$$\frac{d\omega}{N! h^{3N}} \quad (4)$$

حالت کوانتومی متمایز سیستم متناظر است. <sup>[A]</sup> بنابراین، رابطه مناسب برای تابع پارش به صورت زیر خواهد بود

$$Q_N(V, T) = \frac{1}{N! h^{3N}} \int e^{-\beta H(q, p)} d\omega; \quad (5)$$

بدیهی است که انتگرال در رابطه (۵) همه فضای فاز را در برمی گیرد.

به عنوان اولین کاربرد از این فرمول بندی، مثال مربوط به یک گاز ایده آل را مورد توجه قرار می دهیم.



در اینجا سیستمی از  $N$  ملکول مشابه داریم که این  $N$  ملکول بنا به فرض تک اتمی بوده (بطوری که هیچ‌گونه درجه حرکت داخلی‌ای برای بررسی وجود ندارد) و در فضایی به حجم  $V$  محبوس و در دمای  $T$  در حال تعادل هستند. چون هیچ‌گونه برهم‌کنش بین ملکولی برای بررسی وجود ندارد، انرژی سیستم کاملاً جنبشی خواهد بود

$$H(q, p) = \sum_{i=1}^N \left( p_i^2 / 2m \right). \quad (6)$$

بنابراین، تابع پارش این‌گونه است

$$Q_N(V, T) = \frac{1}{N! h^{3N}} \int e^{-\beta/2m \sum_i p_i^2} \prod_{i=1}^N (d^3 q_i d^3 p_i). \quad (7)$$

محاسبه انتگرالها روی مختصات فضا نسبتاً بدیهی است؛ در اینجا ضریبی از  $V^N$  به دست می‌آید. به محض توجه به اینکه انتگرال (۷) حاصلضرب  $N$  انتگرال مشابه است، محاسبه انتگرالها روی مختصات تکانه نیز ساده خواهد شد. بنابراین، به دست می‌آوریم

$$Q_N(V, T) = \frac{V^N}{N! h^{3N}} \left[ \int_0^\infty e^{-p^2/2mkT} (4\pi p^2 dp) \right]^N \quad (8)$$

$$= \frac{1}{N!} \left[ \frac{V}{h^3} (\sqrt{2\pi mkT})^{3/2} \right]^N. \quad (9)$$

در اینجا معادله (۱۳ آ) پیوست (ب) مورد استفاده قرار گرفته است. سپس، با استفاده از فرمول استرلینگ (فرمول (۲۹) پیوست (ب))، انرژی آزاد هلمهولتز به دست می‌آید

$$A(N, V, T) \equiv -kT \ln Q_N(V, T) = NkT \left[ \ln \left\{ \frac{N}{V} \left( \frac{h^3}{\sqrt{2\pi mkT}} \right)^{3/2} \right\} - 1 \right]. \quad (10)$$

نتیجه فوق مشابه معادله (۸.۵.۱) است که از یک راه کاملاً متفاوت به دست آمد. به هر حال، سادگی راهکار فعلی شایان توجه است. بدیهی است که ترمودینامیک کامل گاز ایده آل را می‌توان از معادله (۱۰) به طریق ساده‌ای به دست آورد. به عنوان مثال،

$$\mu \equiv \left( \frac{\partial A}{\partial N} \right)_{V, T} = kT \ln \left\{ \frac{N}{V} \left( \frac{h^3}{\sqrt{2\pi mkT}} \right)^{3/2} \right\} \quad (11)$$

$$P \equiv - \left( \frac{\partial A}{\partial V} \right)_{N, T} = \frac{NkT}{V} \quad (12)$$

$$S \equiv - \left( \frac{\partial A}{\partial T} \right)_{N, V} = Nk \left[ \ln \left\{ \frac{V}{N} \left( \frac{\sqrt{2\pi mkT}}{h^3} \right)^{3/2} \right\} + \frac{5}{2} \right]. \quad (13)$$

این نتایج مشابه نتایج قبلی، یعنی به ترتیب (۷.۵.۱)، (۲.۴.۱) و (۱.۵.۱ الف) هستند. در حقیقت، تطبیق فرمول (۱۲) با قانون گاز ایده آل  $PV = nRT$ ، هویت ثابت  $k$  (که تا حالا نامشخص بوده است) را به عنوان ثابت بولتزمن مشخص می کند. به معادله (۶.۳.۳) مراجعه شود. به علاوه رابطه

$$U \equiv - \left[ \frac{\partial}{\partial \beta} (\ln Q) \right]_{E_r} \equiv - T^2 \left[ \frac{\partial}{\partial T} \left( \frac{A}{T} \right) \right]_{N,V} \equiv A + TS = \frac{3}{2} NkT \quad (14)$$

و مانند آن نیز به دست می آیند.

در این مرحله نکته مهمی را یادآوری می کنیم. با نگاه به ساختار معادله (۸) و روشی که با آن این معادله حاصل شد، می توانیم بنویسیم

$$Q_N(V, T) = \frac{1}{N!} [Q_1(V, T)]^N \quad (15)$$

که در آن  $Q_1(V, T)$  را می توان به عنوان تابع پارش یک تک ملکول سیستم در نظر گرفت. قدری تأمل نشان می دهد که این نتیجه اساساً از این حقیقت ناشی می شود که عناصر اصلی سیستم ما بدون برهمکنش هستند (و به این سبب انرژی کل سیستم برابر با مجموع انرژیهای تک تک ذرات است). واضح است که حتی اگر ملکولهای سیستم دارای درجات حرکت داخلی بودند نیز وضعیت تغییر نمی کرد. آنچه که برای معتبر بودن معادله (۱۵) ضروری است، فقدان برهمکنش میان اجزای اساسی سیستم (در واقع فقدان روابط مکانیک کوانتومی) است.

می توانستیم با مراجعه مجدد به گاز ایده آل، بحث خود را از چگالی حالات  $g(E)$  آغاز کنیم. از معادله (۱۷.۴.۱) و با توجه به ضریب تصحیح گیس داریم

$$g(E) = \frac{\partial \Sigma}{\partial E} \approx \frac{1}{N!} \left( \frac{V}{h^3} \right)^N \frac{(\frac{2\pi m}{h^2})^{3N/2}}{\{(\frac{3N}{2}) - 1\}!} E^{(3N/2) - 1} \quad (16)$$

با جایگزین کردن این رابطه در معادله (۵.۴.۳) و با توجه به اینکه انتگرال مورد نظر مساوی  $\frac{1}{\{(\frac{3N}{2}) - 1\}!}$  است، باسانی رابطه

$$Q_N(\beta) = \frac{1}{N!} \left( \frac{V}{h^3} \right)^N \left( \frac{2\pi m}{\beta} \right)^{3N/2} \quad (17)$$

به دست می آید که مشابه (۹) است. همچنین، اگر کار با چگالی حالتی تک ذره (۷.۴.۲)، یعنی

$$a(\varepsilon) \approx \frac{2\pi V}{h^3} (\frac{2m}{\varepsilon})^{3/2} \varepsilon^{1/2} \quad (18)$$

آغاز شود، تابع پارش تک ذره، یعنی

$$Q_1(\beta) = \int_0^{\infty} e^{-\beta \varepsilon} a(\varepsilon) d\varepsilon = \frac{V}{h^3} \left( \frac{2\pi m}{\beta} \right)^{3/2} \quad (19)$$

محاسبه شده و سپس با استفاده از فرمول (۱۵) همان نتیجه برای  $Q_N(V, T)$  به دست می آید. بالاخره، مسأله مربوط به تعیین چگالی حالات یا  $g(E)$  را از رابطه مربوط به تابع پارش  $Q(\beta)$  مورد بررسی قرار می دهیم، البته با این فرض که کمیت اخیر معلوم است؛ در واقع رابطه (۹) برای  $Q(\beta)$  بدون استفاده از هیچ گونه اطلاعاتی در مورد تابع  $g(E)$  به دست آمد. بر اساس معادله های (۷.۴.۳) و (۹) داریم

$$g(E) = \frac{V^N}{N!} \left( \frac{2\pi m}{h^2} \right)^{3N/2} \frac{1}{2\pi i} \int_{\beta' - i\infty}^{\beta' + i\infty} \frac{e^{\beta E}}{\beta^{3N/2}} d\beta \quad (\beta' > 0). \quad (20)$$

با توجه به اینکه برای تمام  $n$  های مثبت،

$$\frac{1}{2\pi i} \int_{s' - i\infty}^{s' + i\infty} \frac{e^{sx}}{s^{n+1}} ds = \begin{cases} \frac{x^n}{n!} & \text{برای } x \geq 0 \\ 0 & \text{برای } x \leq 0 \end{cases} \quad (21) [9]$$

معادله (۲۰) چنین می شود

$$g(E) = \begin{cases} \frac{V^N}{N!} \left( \frac{2\pi m}{h^2} \right)^{3N/2} \frac{E^{(3N/2) - 1}}{\{(3N/2) - 1\}!} & (\text{برای } E \geq 0) \\ 0 & (\text{برای } E \leq 0) \end{cases} \quad (22)$$

که در واقع نتیجه صحیح چگالی حالات یک گاز ایده آل است؛ به معادله (۱۶) مراجعه شود. محاسبات بالا ممکن است ارزشمند به نظر نرسند، زیرا در این باره از قبل با رابطه مربوط به  $g(E)$  آشنا بوده ایم. با این وصف، قطعاً مواردی پیش می آید که در آنها ارزیابی تابع پارش یک سیستم مفروض و سپس ارزیابی چگالی حالات آن کاملاً ساده است ولی ارزیابی مستقیم چگالی حالات از اصول اولیه، نسبتاً دشوار است. در این گونه موارد روشی که در اینجا ارائه شد، می تواند واقعاً مفید باشد؛ به عنوان مثال، مسأله ۱۵.۳ را در مقایسه با مسائل ۷.۱ و ۸.۲ ببینید.

### ۶.۳. افت و خیز انرژی در هنگرد بندادی: منطبق با هنگرد بندادی کوچک

در یک هنگرد بندادی، سیستم می تواند هر انرژی ای بین صفر تا بی نهایت را اختیار کند. از طرف دیگر، انرژی یک سیستم در هنگرد بندادی کوچک، به بازه های بسیار باریک محدود شده است. حال،

چگونه می‌توان اطمینان پیدا کرد که خواص ترمودینامیکی سیستمی که در آن از فرمول‌بندی هنگرد بندادی استفاده شده است، با خواص حاصل از فرمول‌بندی هنگرد بندادی کوچک یکسان باشد؟ البته، انتظار داریم که هر دو فرمول‌بندی، به‌جوابهای کاملاً یکسانی منجر شوند، زیرا در غیر این صورت تمامی الگوهای ارائه‌شده، در اثر ناسازگاری درونی با هم از بین می‌روند. در واقع، در مورد یک گاز کلاسیک ایده‌آل، نتایج حاصل از یک دیدگاه، با نتایج حاصل از دیدگاه دیگری که در آینده به بررسی آن می‌پردازیم، یکسان هستند. عامل به‌وجود آمدن این یکسانی چیست؟

جواب این سؤال با بررسی حدود واقعی گستره‌ای که در آن انرژیهای سیستمها (در هنگرد بندادی) دارای احتمال زیادی برای پخش‌شدگی هستند به‌دست می‌آید؛ این بررسی به‌گستره‌ای منجر می‌شود که در آن، هنگرد بندادی در واقع با هنگرد بندادی کوچک متفاوت است. بدین منظور، رابطه انرژی میانگین هنگرد بندادی را این‌گونه می‌نویسیم

$$U \equiv \langle E \rangle = \frac{\sum_r E_r \exp(-\beta E_r)}{\sum_r \exp(-\beta E_r)} \quad (1)$$

و با ثابت در نظر گرفتن مقادیر انرژی  $E_r$ ، از  $U$  نسبت به  $\beta$  مشتق می‌گیریم؛ در نتیجه،

$$\begin{aligned} \frac{\partial U}{\partial \beta} &= -\frac{\sum_r E_r^2 \exp(-\beta E_r)}{\sum_r \exp(-\beta E_r)} + \frac{\left[ \sum_r E_r \exp(-\beta E_r) \right]^2}{\left[ \sum_r \exp(-\beta E_r) \right]^2} \\ &= -\langle E^2 \rangle + \langle E \rangle^2. \end{aligned} \quad (2)$$

به این ترتیب داریم

$$\langle (\Delta E)^2 \rangle \equiv \langle E^2 \rangle + \langle E \rangle^2 = -\left( \frac{\partial U}{\partial \beta} \right) = kT^2 \left( \frac{\partial U}{\partial T} \right) = kT^2 C_V. \quad (3)$$

باید به‌این نکته توجه کرد که در اینجا، گرمای ویژه در حجم ثابت است، زیرا مشتقگیری جزئی در رابطه (۲) با ثابت در نظر گرفتن  $E_r$  به‌عمل آمد. با استفاده از رابطه (۳)، برای افت و خیز جذر میانگین مربعی

نسبی در  $E$  خواهیم داشت

$$\frac{\sqrt{\langle (\Delta E)^2 \rangle}}{\langle E \rangle} = \frac{\sqrt{kT^2 C_V}}{U}. \quad (4)$$

رابطه بالا  $O(N^{-1/2})$  است که  $N$  تعداد ذرات سیستم را نشان می‌دهد. در نتیجه، به‌ازای  $N$ ‌های بزرگ (فرضی که برای هر سیستم آماری صادق است) می‌توان از افت و خیز r.m.s (جذر میانگین مربعی) نسبی در مقادیر  $E$ ، کاملاً چشم‌پوشی کرد. بنابراین، یک سیستم در هنگرد بندادی، دارای انرژی برابر یا تقریباً

برابر با انرژی میانگین  $U$  است. لذا، شرایط در چنین هنگردی، مشابه شرایط هنگرد بندادی کوچک است و این واقعیت، علت برابری نتایج این دو هنگرد را توضیح می‌دهد. برای فهم بیشتر این شرایط، از روشی که در آن انرژی بین اجزای مختلف هنگرد (بندادی) توزیع شده است استفاده می‌کنیم. بدین منظور  $E$  را متغیری پیوسته در نظر می‌گیریم و از عبارت (۳.۴.۳) آغاز می‌کنیم، یعنی:

$$P(E)dE \propto \exp(-\beta E)g(E)dE. \quad (۳.۴.۳)$$

چگالی احتمالی  $P(E)$ ، برابر با حاصلضرب دو عامل است: (یک) عامل بولترمن که بطور یکنواخت با  $E$  کاهش می‌یابد؛ (دو) عامل چگالی حالت که بطور یکنواخت با  $E$  افزایش پیدا می‌کند. بنابراین، حاصلضرب دو عامل فوق، دارای یک اکسترمم در مقادیری از  $E$  است که آنها را  $E^*$  می‌نامیم.<sup>[۱۰]</sup> مقدار  $E^*$  (متمثل‌ترین انرژی) با شرط زیر تعیین می‌شود:

$$\left. \frac{\partial}{\partial E} \{e^{-\beta E}g(E)\} \right|_{E=E^*} = 0.$$

که در آن داریم

$$\left. \frac{\partial \ln g(E)}{\partial E} \right|_{E=E^*} = \beta. \quad (۵)$$

یادآوری می‌کنیم که

$$S = k \ln g, \quad \left( \frac{\partial S(E)}{\partial E} \right)_{E=U} = \frac{1}{T} = k\beta;$$

شرط اخیر ایجاب می‌کند که

$$E^* = U. \quad (۶)$$

این نتیجه بسیار جالب است، زیرا نشان می‌دهد که علی‌رغم طبیعت فیزیکی یک سیستم معین، متمثل‌ترین مقدار انرژی با مقدار میانگین انرژی در آن سیستم برابر است. بر همین اساس، برحسب نیاز می‌توان از یکی به جای دیگری استفاده کرد.

از بسط لگاریتم چگالی احتمال  $P(E)$  حول متمثل‌ترین مقدار انرژی ( $E^* \approx U$ ) خواهیم داشت

$$\begin{aligned} \ln [e^{-\beta E}g(E)] &= \left( -\beta U + \frac{S}{k} \right) + \frac{1}{\gamma} \frac{\partial^\gamma}{\partial E^\gamma} \ln \{e^{-\beta E}g(E)\} \Big|_{E=U} (E-U)^\gamma + \dots \\ &= -\beta(U-TS) - \frac{1}{\gamma k T^\gamma C_V} (E-U)^\gamma + \dots \end{aligned} \quad (۷)$$

$$P(E) \propto e^{-\beta E} g(E) \simeq e^{-\beta(U-TS)} \exp \left\{ -\frac{(E-U)^2}{2kT^2 C_V} \right\} \quad (۸)$$

این تابع، بیانگر یک توزیع گاوسی در  $E$ ، با مقدار میانگین  $U$  و پراکندگی  $\sqrt{kT^2 C_V}$  است؛ بمعادله (۳) مراجعه کنید. برحسب متغیر کاهش یافته  $\frac{E}{U}$ ، توزیع، مجدداً گاوسی است، با مقدار میانگین واحد و پراکندگی  $\sqrt{kT^2 C_V} / U$  {در واقع  $O(N^{-1/2})$ }. به این ترتیب، به ازای  $N \gg ۱$ ، پراکندگی بسیار تیزی داریم که در حد  $N \rightarrow \infty$  به تابع دلتای نزدیک می‌شود.

در اینجا، بررسی مجدد وضعیت گاز کلاسیک ایده‌آل، بسیار مفید خواهد بود. در چنین گازی،  $g(E)$  متناسب با  $E^{\frac{3N}{2}-1}$ ، و در نتیجه تابع صعودی بسیار سریعی از  $E$  است. از سوی دیگر، ضریب  $e^{-\beta E}$  با  $E$  کاهش می‌یابد. پس، حاصلضرب  $g(E)\exp(-\beta E)$  دارای یک ماکزیمم در  $E$  که کاملاً با  $E^*$  متفاوتند، حاصلضرب از بین می‌رود (برای مقادیر کوچک  $E$ ، به علت کوچک بودن نسبی حالت‌های انرژی قابل حصول و برای مقادیر بزرگ  $E$  به دلیل کاهش نسبی ایجادشده به وسیله ضریب بولتزمان). تصویر کلی رفتار واقعی این توابع در شرایط ویژه  $N=۱۰$  در شکل ۳.۳ نشان داده شده است. همان‌طور که ملاحظه می‌شود محتمل‌ترین مقدار  $E$  در اینجا  $\frac{14}{15}$  مقدار میانگین است. بنابراین پراکندگی، کمی نامتقارن خواهد بود. پهنای مؤثر  $\Delta$  را می‌توان بسادگی با استفاده از رابطه (۳) محاسبه کرد که مقدار  $U \left(\frac{2}{3N}\right)^{1/2}$  به دست می‌آید. برای  $N=۱۰$ ، مقدار  $\Delta$  در حدود یک چهارم  $U$  است. همان‌طور که مشاهده می‌شود با افزایش  $N$ ، هم  $E^*$  و هم  $U$  افزایش می‌یابند (به صورت خطی با  $N$ ) که نسبت  $\frac{E^*}{U}$ ، به سمت یک میل کرده و پراکندگی حول  $E^*$  به متقارن شدن میل می‌کند. به صورت همزمان، عرض  $\Delta$  (اما تنها به صورت  $N^{1/2}$ ) افزایش می‌یابد و اگر آن را بطور نسبی در نظر بگیریم، به سمت صفر میل می‌کند (به صورت  $N^{-1/2}$ ).

بالاخره، به بررسی تابع پارش  $Q_N(V, T)$  که با رابطه (۵.۴.۳) داده می‌شود و رابطه (۸) جایگزین انتگرالده آن شده است، می‌پردازیم؛ داریم

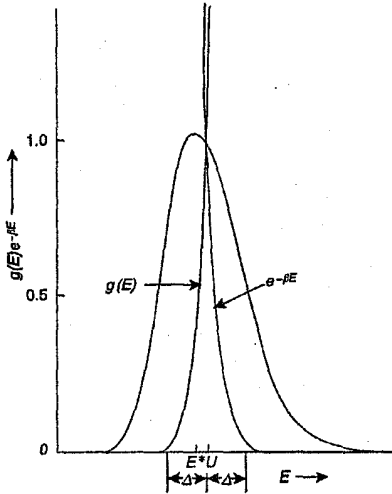
$$\begin{aligned} Q_N(V, T) &\simeq e^{-\beta(U-TS)} \int_0^\infty e^{-\frac{(E-U)^2}{2kT^2 C_V}} dE \\ &\simeq e^{-\beta(U-TS)} \sqrt{2kT^2 C_V} \int_{-\infty}^\infty e^{-x^2} dx \\ &= e^{-\beta(U-TS)} \sqrt{2\pi kT^2 C_V} \end{aligned}$$

بنابراين

$$-kT \ln Q_N(V, T) \equiv A \approx (U - TS) - \frac{1}{\gamma} kT \ln(\gamma \pi kT^\gamma C_V). \quad (9)$$

عبارت آخر که از مرتبه  $\ln N$  است، در مقایسه با عبارتهای دیگر که همگی از مرتبه  $N$  هستند، قابل چشم پوشی است. بنابراین

$$A \approx U - TS. \quad (10)$$



شکل ۳.۳. نمایش رفتار حقیقی توابع  $g(E)$  و  $e^{-\beta E}$  برای یک گاز کامل با  $N = 10$  مقادیر عددی توابع، به صورت کسرهایی از مقادیر متناظرشان در  $E = U$  نشان داده شده‌اند.

باید توجه کرد که کمیت  $A$  در رابطه (۱۰) از فرمول بندى هنگرد بندادى به دست آمده است، درحالی که کمیت  $S$ ، ناشی از تعریف هنگرد کانونی کوچک است. این حقیقت که در نهایت به رابطه ترمودینامیکی سازگاری دست یافته‌ایم، بیانگر این موضوع است که بی شک نتایج هر دو دیدگاه، برای تمامی مقاصد تجربی، یکسان است.

### ۷.۳. قضیه همپاری و قضیه ویريال

برای رسیدن به این قضایا، مقدار چشمداشتی کمیت  $x_i (\partial H / \partial x_j)$  را تعیین می‌کنیم که در آن  $H(q, p)$  هامیلتونی سیستم است و  $x_i$  و  $x_j$  یکی از  $6N$  مختصه تعمیم یافته سیستم  $(q, p)$  هستند. در هنگرد بندادی داریم

$$\left\langle x_i \frac{\partial H}{\partial x_j} \right\rangle = \frac{\int \left( x_i \frac{\partial H}{\partial x_j} \right) e^{-\beta H} d\omega}{\int e^{-\beta H} d\omega} \quad (d\omega = d^{3N}q d^{3N}p). \quad (1)$$

با انتگرالگیری جزء به جزء روی  $x_j$ ، در صورت کسر فوق داریم

$$\int \left[ -\frac{1}{\beta} x_i e^{-\beta H} \Big|_{(x_j)_1}^{(x_j)_2} + \frac{1}{\beta} \int \left( \frac{\partial x_i}{\partial x_j} \right) e^{-\beta H} dx_j \right] d\omega_{(j)};$$

در رابطه قبل  $(x_j)_1$  و  $(x_j)_2$  مقادیر «حدی» مربوط به مختصه  $x_j$  هستند، در حالی که  $d\omega_{(j)}$  به معنی « $d\omega$  مستقل از  $dx_j$  است». جمله اول، در عبارت فوق حذف می شود چرا که اگر مقدار هر یک از متغیرها برابر با مقدار «حدی» شود، هامیلتونی سیستم بی نهایت می گردد. [۱۱] پس، تنها جمله دوم باقی

می ماند که در آن  $\frac{\partial x_i}{\partial x_j}$  همان  $\delta_{ij}$  است و از انتگرالده خارج می شود. به این ترتیب داریم

$$\frac{1}{\beta} \delta_{ij} \int e^{-\beta H} d\omega.$$

با جایگذاری رابطه فوق در رابطه (۱) به این نتیجه می رسیم

$$\langle x_i \frac{\partial H}{\partial x_j} \rangle = \delta_{ij} kT; \quad (2)$$

مشاهده می شود که رابطه (۲) مستقل از تابع  $H$  است.

در حالت خاص، اگر فرض شود که  $x_i = x_j = p_i$ ، فرمول (۲) به صورت زیر خلاصه می شود

$$\langle p_i \frac{\partial H}{\partial p_i} \rangle \equiv \langle p_i \dot{q}_i \rangle = kT \quad (3)$$

در حالی که برای  $x_i = x_j = q_i$  خواهیم داشت

$$\langle q_i \frac{\partial H}{\partial q_i} \rangle \equiv -\langle q_i \dot{p}_i \rangle = kT \quad (4)$$

با جمع روی  $i$ ، از  $i=1$  تا  $i=3N$  داریم

$$\langle \sum_i p_i \frac{\partial H}{\partial p_i} \rangle \equiv \langle \sum_i p_i \dot{q}_i \rangle = 3NkT \quad (5)$$

و

$$\langle \sum_i q_i \frac{\partial H}{\partial q_i} \rangle \equiv -\langle \sum_i q_i \dot{p}_i \rangle = 3NkT. \quad (6)$$

در بیشتر حالت‌های فیزیکی، هامیلتونی سیستم، تابع درجه دومی از مختصات آن است که تحت

تبدیلات بندادی می تواند به شکل زیر نوشته شود

$$H = \sum_j A_j P_j^2 + \sum_j B_j Q_j^2 \quad (7)$$



در رابطه (۷)،  $P_j$  و  $Q_j$  مختصات همیوخ تبدیل یافته‌اند، درحالی‌که  $A_j$  و  $B_j$ ، ثابتهای مشخص مسأله‌اند. برای چنین سیستمی داریم

$$\sum_j \left( P_j \frac{\partial H}{\partial P_j} + Q_j \frac{\partial H}{\partial Q_j} \right) = 2H; \quad (8)$$

بر همین اساس با استفاده از روابط (۳) و (۴)، خواهیم داشت

$$\langle H \rangle = \frac{1}{\mathcal{V}} f k T; \quad (9)$$

در رابطه بالا،  $f$  تعداد درجات آزادی غیر صفر موجود در رابطه (۷) است. به این ترتیب، می‌توان نتیجه گرفت که هر جمله هماهنگ در هامیلتونی (تبدیل یافته) به اندازه  $\frac{1}{2} k T$  در انرژی داخلی و در نتیجه به اندازه  $\frac{1}{2} k$  در گرمای ویژه  $C_V$  سهم دارد. در واقع، نتیجه قبل همان بیان قضیه همپاری است (از جمله درجات آزادی مختلف سیستم). البته، در اینجا باید به این نکته هم توجه کرد که بولتزمن (۱۸۷۱) برای اولین بار قضیه همپاری را تنها برای توزیع انرژی جنبشی مطرح نمود.

در ادامه خواهیم دید که قضیه همپاری به صورتی که در اینجا مطرح شده است، همواره معتبر نیست؛ بلکه تنها زمانی که درجه‌های آزادی متناظر، بتوانند آزادانه برانگیخته شوند، کارآیی دارد. در دمای مشخص  $T$ ، ممکن است درجه‌های آزادی مشخصی وجود داشته باشند که به واسطه کافی نبودن انرژی «فریز» شده باشند؛ این درجات آزادی سهم قابل توجهی در انرژی داخلی سیستم یا گرمای ویژه آن ندارند (به فصلهای ۶.۵، ۷.۳ و ۸.۳ مراجعه کنید). البته با بالا رفتن دما، اعتبار قضیه فوق هم افزایش می‌یابد.

اکنون به بررسی شرایطی که رابطه (۶) در آنها صادق است، می‌پردازیم. در ابتدا باید به این نکته توجه کرد که رابطه (۶)، همان قضیه ویريال - کلاسیوس (۱۸۷۰) برای کمیت  $\langle \sum_i q_i p_i \rangle$  است که مقدار چشمداشتی مجموع حاصلضربهای مختصات ذرات مختلف سیستم و نیروهای متناظر اعمال شده به آنها را نشان می‌دهد. این کمیت را به عنوان ویريال سیستم می‌شناسیم و آن را با نماد  $\mathcal{V}$  نمایش می‌دهیم. به این ترتیب بر اساس قضیه ویريال داریم

$$\mathcal{V} = -3 N k T. \quad (10)$$

رابطه بین ویريال سیستم و سایر کمیت‌های فیزیکی آن، با بررسی یک گاز کلاسیک از ذرات بدون برهمکنش، روشنتر می‌شود. در چنین حالتی، تنها نیروهای وارد بر سیستم، از سمت دیواره‌ها اعمال می‌شوند. این نیروها را می‌توان به یک فشار خارجی  $P$  اثرگذار بر سیستم نسبت داد به دلیل این واقعیت که گاز به وسیله دیواره ظرف مقید شده است. در نتیجه با نیروی  $-P ds$  مواجه هستیم که به‌المان سطح

$dS$  دیواره اعمال می‌شود. از آنجا که جهت نیروی اعمال شده به سمت داخل و جهت بردار  $dS$  به سمت خارج است، علامت منفی ظاهر می‌شود. به این ترتیب ویریال چنین گازی برابر خواهد بود با

$$\mathcal{V}_g = \left( \sum_i q_i F_i \right) = -P \oint_S r \cdot dS \quad (11) \quad [12]$$

که  $r$  در رابطه بالا، بردار مکان ذره‌ای است که در همسایگی المان سطح  $dS$  قرار دارد؛ بر این اساس، می‌توان  $r$  را به عنوان بردار مکان المان سطح در نظر گرفت. رابطه (۱۱) با استفاده از قضیه واگرایی به شکل زیر در می‌آید

$$\mathcal{V}_g = -P \int_V (\text{div } r) dV = -3PV. \quad (12)$$

از مقایسه فرمولهای (۱۰) و (۱۲)، به نتیجه آشنای زیر می‌رسیم

$$PV = NKT. \quad (13)$$

انرژی درونی گاز که در این حالت کاملاً جنبشی است، از قضیه همپاری (۹) نتیجه می‌شود و مقدار آن برابر با  $\frac{3}{2}NKT$  است ( $3N$  تعداد درجات آزادی سیستم است). از مقایسه فرمولهای (۱۰) و (۱۳)، به فرمول کلاسیکی زیر می‌رسیم

$$\mathcal{V} = -2K \quad (14)$$

که در آن  $K$  نشان‌دهنده متوسط انرژی جنبشی سیستم است.

تعمیم بررسی فوق به سیستمی از ذرات که از طریق پتانسیل دو جسمی  $u(r_j - r_i)$  با هم برهمکنش دارند، آسان است. در این حالت، آثار داخلی سیستم هم در ویریال  $\mathcal{V}$  آن سهم خواهند بود. با فرض مرکزی بودن پتانسیل بین ذره‌ای و نمایش آن به صورت  $u(r)$  که در آن  $r = |r_j - r_i|$ ، سهم ناشی از جفت ذره  $i$  و  $j$  با بردارهای مکان  $r_i$  و  $r_j$  به صورت زیر حاصل می‌شود

$$\begin{aligned} & r_i \cdot \left( -\frac{\partial u(r)}{\partial r_i} \right) + r_j \cdot \left( -\frac{\partial u(r)}{\partial r_j} \right) \\ &= -\frac{\partial u(r)}{\partial r^2} \left\{ r_i \cdot \frac{\partial |r_j - r_i|^2}{\partial r_i} + r_j \cdot \frac{\partial |r_j - r_i|^2}{\partial r_j} \right\} = -r \frac{\partial u(r)}{\partial r}. \quad (15) \end{aligned}$$

به این ترتیب، به ازای  $1 \ll N$ ، سهم خالص ناشی از همه  $\frac{N(N-1)}{2}$  جفت ذره موجود در سیستم، برابر خواهد بود با

$$\begin{aligned} \frac{1}{2} N^2 \left\langle -r \frac{\partial u(r)}{\partial r} \right\rangle &= -\frac{N^2}{2} \iint \left\{ r \frac{\partial u(r)}{\partial r} \right\} g(r_{\nu} - r_1) \frac{dr_{\nu} dr_1}{V^2} \\ &= -\frac{N^2}{2V} \int_0^{\infty} \left\{ r \frac{\partial u(r)}{\partial r} \right\} g(r) (4\pi r^2 dr) \quad (16) \end{aligned}$$

که در رابطه بالا،  $g(r)$  تابع توزیع زوجهای سیستم بوده و معیاری است از احتمال یافتن جفت ذره‌ای که به فاصله  $r$  از هم قرار گرفته‌اند.<sup>۱</sup> براساس تعریفی که از  $g(r)$  ارائه شد، زمانی که  $r \rightarrow \infty$  میل کند،  $g(r) \rightarrow 1$  میل خواهد کرد. با ادغام دو رابطه (۱۶) و (۱۲) و برابر قرار دادن جمع حاصل با رابطه (۱۰) برای یک سیستم کلاسیکی برهمکنش‌کننده به رابطه زیر می‌رسیم

$$PV = NkT \left[ 1 - \frac{\gamma \pi n}{\gamma kT} \int_0^{\infty} \frac{\partial u(r)}{\partial r} g(r) r^{\gamma} dr \right] \quad (17)$$

که در آن  $n$  چگالی ذرات سیستم است. انرژی درونی سیستم را می‌توان برحسب توابع  $g(r)$  و  $u(r)$  نیز بیان کرد. با توجه به اینکه انرژی جنبشی میانگین با عبارت  $\frac{3}{2}NkT$  داده می‌شود، برای انرژی کل داریم:

$$\begin{aligned} U &= \frac{3}{2}NkT + \frac{1}{\gamma}N^{\gamma} \int \int u(r)g(r) \frac{dr_1 dr_2}{V^{\gamma}} \\ &= \frac{3}{2}NkT \left[ 1 + \frac{\gamma \pi n}{\gamma kT} \int_0^{\infty} u(r)g(r)r^{\gamma} dr \right] \end{aligned}$$

که عبارت آخر، میانگین انرژی پتانسیل سیستم را نشان می‌دهد. بدیهی است پیش از آنکه بتوانیم از روابط (۱۷) و (۱۸) استفاده کنیم، باید  $u(r)$  و  $g(r)$  را بشناسیم. البته باید به این نکته هم توجه داشته باشیم که  $g(r)$  خود به‌ساختار  $u(r)$  بستگی دارد. برای مطالعه بیشتر درباره مطالب فوق به فصل ۶ کتاب هیل (۱۹۵۶) مراجعه کنید. همچنین، مسأله ۲۳.۳ را ببینید.

### ۸.۳ سیستمی از نوسانگرهای هماهنگ

سیستمی از  $N$  نوسانگر هماهنگ مستقل را در نظر بگیرید. مطالعه این سیستم نه تنها تصویر قابل توجهی از فرمول‌بندی هنگردهای بنیادی را ارائه می‌دهد، بلکه مقدمه‌ای خواهد بود برای برخی از مطالعاتی که در این کتاب به آنها خواهیم پرداخت. در سیستم نوسانگرهای هماهنگ دو مسأله مهم وجود دارد: (یک) نظریه تابش جسم سیاه (مکانیک استاتیک فونونها)؛ (دو) نظریه ارتعاش شبکه (مکانیک استاتیک فونونها)، برای جزئیات بیشتر به بخشهای ۲.۷ و ۳.۷ رجوع کنید. شرایط خاصی را در نظر بگیرید که در آن، نوسانگرها از نوع نوسانگر کلاسیکی باشند. در چنین شرایطی هامیلتونی هر یک از آنها (با فرض تک بعدی بودن) برابر خواهد بود با

$$H(q_i, p_i) = \frac{1}{\gamma} m \omega^{\gamma} q_i^{\gamma} + \frac{1}{\gamma m} p_i^{\gamma} \quad (i = 1, \dots, N). \quad (1)$$

۱. در قطبها به فاصله  $r$  از یکدیگر قرار دارند.

تابع پارش یک نوسانگر منفرد برابر است با

$$Q_1(\beta) = \int_{-\infty}^{\infty} \int_{-\infty}^{\infty} \exp \left\{ -\beta \left( \frac{1}{2} m \omega^2 q^2 + \frac{1}{2m} p^2 \right) \right\} \frac{dq dp}{h}$$

$$= \frac{1}{h} \left( \frac{2\pi}{\beta m \omega^2} \right)^{1/2} \left( \frac{2\pi m}{\beta} \right)^{1/2} = \frac{1}{\beta \hbar \omega} \quad (2)$$

که در آن  $\hbar = h / 2\pi$ . بنابراین، تابع پارش سیستمی با  $N$  نوسانگر به صورت زیر خواهد بود

$$Q_N(\beta) = [Q_1(\beta)]^N = (\beta \hbar \omega)^{-N}; \quad (3)$$

باید به این نکته توجه داشت که رابطه (۳) با فرض تمیز پذیر بودن نوسانگرها بیان شده است. این فرض، فرض درستی است، زیرا همان گونه که در دنباله بحث به آن خواهیم پرداخت، این نوسانگرها تقریباً نمایشی از سطوح انرژی درون سیستم هستند و ذره یا حتی «ذره گونه» هم نیستند. در حقیقت، این ذرات تمیز ناپذیر، در یک حالت نمایشگر فوتونها و در حالتی دیگر نمایشگر فونونهای هستند که روی سطوح مختلف نوسانگرها توزیع می شوند.

انرژی آزاد هلمهولتز سیستم در چنین حالتی توسط رابطه زیر مشخص می شود

$$A \equiv -kT \ln Q_N = NkT \ln \left( \frac{\hbar \omega}{kT} \right) \quad (4)$$

با استفاده از رابطه (۴) داریم:

$$\mu = kT \ln \left( \frac{\hbar \omega}{kT} \right) \quad (5)$$

$$P = 0 \quad (6)$$

$$S = Nk \left[ \ln \left( \frac{kT}{\hbar \omega} \right) + 1 \right] \quad (7)$$

$$U = NkT \quad (8)$$

و

$$C_p = C_v = Nk. \quad (9)$$

در اینجا لازم است مجدداً به این مطلب توجه شود که انرژی میانگین هر نوسانگر با قضیه همپاری مطابقت دارد. به عبارت دیگر، چون دو جمله درجه دوم مستقل در هامیلتونی نوسانگر ساده معادله (۱) ظاهر می شوند، انرژی نوسانگر برابر با  $\frac{1}{2} kT$  خواهد بود.

با استفاده از رابطه (۳) می‌توان تابع چگالی حالت این سیستم، یعنی  $g(E)$  را برای تابع پارش آن تعیین کرد. با در نظر گرفتن (۷.۴.۳) خواهیم داشت:

$$g(E) = \frac{1}{(\hbar\omega)^N} \cdot \frac{1}{2\pi i} \int_{\beta' - i\infty}^{\beta' + i\infty} \frac{e^{\beta E}}{\beta^N} d\beta \quad (\beta' > 0)$$

آنگاه

$$g(E) = \begin{cases} \frac{1}{(\hbar\omega)^N} \cdot \frac{E^{N-1}}{(N-1)!} & (\text{برای } E \geq 0) \\ 0 & (\text{برای } E \leq 0) \end{cases} \quad (10)$$

به منظور بررسی صحت این رابطه، می‌توان آنتروپی سیستم را با استفاده از آن محاسبه کرد. با فرض  $N \gg 1$  و با استفاده از تقریب استرلینگ خواهیم داشت

$$S(N, E) = k \ln g(E) \approx Nk \left[ \ln \left( \frac{E}{N\hbar\omega} \right) + 1 \right]; \quad (11)$$

با استفاده از رابطه (۱۱)، دمای سیستم برابر است با

$$T = \left( \frac{\partial S}{\partial E} \right)_N^{-1} = \frac{E}{Nk}. \quad (12)$$

با حذف  $E$  بین دو رابطه (۱۱) و (۱۲)، دقیقاً نتیجه قبل، یعنی رابطه (۷) به دست می‌آید. در گام بعدی از مکانیک کوانتومی بهره می‌گیریم. می‌دانیم که ویژه مقدار انرژی یک نوسانگر هماهنگ تک بعدی در مکانیک کوانتومی عبارت است از:

$$\varepsilon_n = \left(n + \frac{1}{2}\right) \hbar\omega; \quad n = 0, 1, 2, \dots \quad (13)$$

بنابراین، تابع پارش یک نوسانگر ساده برابر خواهد بود با

$$\begin{aligned} Q_1(\beta) &= \sum_{n=0}^{\infty} e^{-\beta(n + \frac{1}{2})\hbar\omega} = \frac{\exp(-\frac{1}{2}\beta\hbar\omega)}{1 - \exp(-\beta\hbar\omega)} \\ &= \left\{ 2 \sinh \left( \frac{1}{2}\beta\hbar\omega \right) \right\}^{-1} \end{aligned} \quad (14)$$

به این ترتیب، تابع پارش  $N$  نوسانگر برابر می‌شود با

$$Q_N(\beta) = [Q_1(\beta)]^N = \left[ 2 \sinh \left( \frac{1}{2}\beta\hbar\omega \right) \right]^{-N}$$

$$= e^{-(N/2)\beta\hbar\omega} \{ 1 - e^{-\beta\hbar\omega} \}^{-N}. \quad (15)$$

برای به دست آوردن انرژی آزاد هلمهولتز چنین سیستمی از رابطه زیر استفاده می شود

$$A = NkT \ln \left[ 2 \sinh \left( \frac{1}{2} \beta \hbar \omega \right) \right] = N \left[ \frac{1}{2} \hbar \omega + kT \ln \{ 1 - e^{-\beta \hbar \omega} \} \right]; \quad (16)$$

با استفاده از رابطه (۱۶) خواهیم داشت

$$\mu = A / N \quad (17)$$

$$P = 0. \quad (18)$$

$$S = Nk \left[ \frac{1}{2} \beta \hbar \omega \coth \left( \frac{1}{2} \beta \hbar \omega \right) - \ln \left\{ 2 \sinh \left( \frac{1}{2} \beta \hbar \omega \right) \right\} \right] \\ = Nk \left[ \frac{\beta \hbar \omega}{e^{\beta \hbar \omega} - 1} - \ln \left\{ 1 - e^{-\beta \hbar \omega} \right\} \right] \quad (19)$$

$$U = \frac{1}{2} N \hbar \omega \coth \left( \frac{1}{2} \beta \hbar \omega \right) = N \left[ \frac{1}{2} \hbar \omega + \frac{\hbar \omega}{e^{\beta \hbar \omega} - 1} \right] \quad (20)$$

و

$$C_P = C_V = Nk \left( \frac{1}{2} \beta \hbar \omega \right)^2 \operatorname{cosech}^2 \left( \frac{1}{2} \beta \hbar \omega \right) \\ = Nk (\beta \hbar \omega)^2 \frac{e^{\beta \hbar \omega}}{(e^{\beta \hbar \omega} - 1)^2} \quad (21)$$

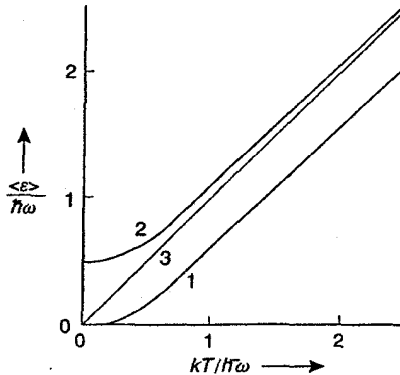
رابطه (۲۰) دارای اهمیت ویژه‌ای است، زیرا نشان‌دهنده این نکته است که نوسانگرهای هماهنگ کوانتومی از قضیه همپاری پیروی نمی‌کنند و انرژی میانگین هر نوسانگر با مقدار همپاری  $kT$  برابر نیست؛ در حقیقت، مقدار انرژی میانگین همواره بزرگتر از  $kT$  است. منحنی ۲ در شکل ۴.۳ را ببینید؛ انرژی میانگین هر نوسانگر، تنها در ناحیه دماهای بالا که انرژی گرمایی  $kT$  بسیار بزرگتر از واحد کوانتومی انرژی  $\hbar\omega$  است، به سمت مقدار همپاری میل می‌کند. لازم به ذکر است که اگر انرژی نقطه صفر  $\frac{1}{2} \hbar\omega$  وجود نداشته باشد، آنگاه مقدار حدی انرژی میانگین برابر با  $(kT - \frac{1}{2} \hbar\omega)$  خواهد بود و نه برابر با  $kT$ . چنین نوسانگری را نوسانگر پلانک می‌نامیم (منحنی ۱ در شکل ۴.۳). در نهایت، مشاهده می‌کنیم که گرمای ویژه حاصل از رابطه (۲۱) برای نوسانگر پلانک و نوسانگر شرویدینگر برابر و وابسته به دماست؛ به‌علاوه، همواره از مقدار کلاسیکی (۹) کمتر است و در دماهای بالا به سمت این مقدار میل می‌کند.

در واقع، برای  $kT \gg \hbar\omega$  روابط (۱۴) تا (۲۱) به همتهای کلاسیکی خود تبدیل می‌شوند، یعنی

به ترتیب به روابط (۲) تا (۹).

حال می‌توان چگالی حالات  $g(E)$  سیستمی با  $N$  نوسانگر را از تابع پارش آن یعنی رابطه (۱۵) محاسبه کرد. با محاسبه بسط دوجمله‌ای این عبارت داریم

$$Q_N(\beta) = \sum_{R=0}^{\infty} \binom{N+R-1}{R} e^{-\beta(\frac{1}{4}N\hbar\omega + R\hbar\omega)} \quad (22)$$



■ شکل ۴.۳. انرژی میانگین  $\langle \epsilon \rangle$  یک نوسانگر هماهنگ ساده به صورت تابعی از دما. ۱. نوسانگر پلانک، ۲. نوسانگر شرودینگر، ۳. نوسانگر کلاسیکی.

با مقایسه این رابطه با رابطه

$$Q_N(\beta) = \int_0^{\infty} g(E) e^{-\beta E} dE$$

می‌توان نتیجه گرفت که

$$g(E) = \sum_{R=0}^{\infty} \binom{N+R-1}{R} \delta(E - \{R + \frac{1}{4}N\} \hbar\omega) \quad (23)$$

که در آن  $\delta(x)$  تابع دلتای دیراک است. رابطه (۲۳) دلالت می‌کند بر این موضوع که وقتی انرژی سیستم  $(E)$  دارای مقدار گسسته  $(R + \frac{1}{4}N) \hbar\omega$  باشد، تعداد  $\frac{(N+R-1)!}{R!(N-1)!}$  میکروحالت که  $R = 0, 1, 2, \dots$  برای سیستم وجود خواهد داشت، و برای سایر مقادیر  $E$  هیچ میکروحالتی وجود ندارد. هرچند این موضوع بسیار عجیب است، اما دقت در نتیجه فوق از زاویه‌ای دیگر بسیار مفید خواهد بود.

مسئله زیر که بطور طبیعی در نظریه هنگرد بندادی ظاهر می‌شود را در نظر می‌گیریم. در اینجا می‌توان این سؤال را مطرح کرد که هنگام توزیع انرژی مشخص  $E$  بین مجموعه‌ای از  $N$  نوسانگر هماهنگ که هر کدام می‌تواند در یکی از ویژه حالات رابطه (۱۳) قرار بگیرد، به چند روش متمایز فرایند توزیع می‌تواند

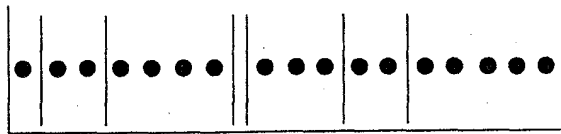
صورت پذیرد؟ با توجه به شکل ویژه مقادیر  $\varepsilon_n$ ، باید در ابتدا انرژی نقطه صفر یعنی  $\frac{1}{4}\hbar\omega$  را از انرژی هر یک از  $N$  نوسانگر، کسر و باقیمانده آن را به کوتناهایی با انرژی  $\hbar\omega$  تقسیم کنیم. اگر  $R$ ، تعداد این کوتناها باشد، خواهیم داشت

$$R = \frac{(E - \frac{1}{4}N\hbar\omega)}{\hbar\omega} \quad (۲۴)$$

بدیهی است که  $R$  باید یک عدد صحیح باشد و بطور ضمنی پیدا است که  $E$  باید به فرم  $(R + \frac{1}{4}N)\hbar\omega$  باشد. از اینجا مسأله به تعیین تعداد روشهای متمایز توزیع  $R$  کوتنا بین  $N$  نوسانگر خلاصه می شود، به گونه ای که هر نوسانگر می تواند ۰ یا ۱ یا ۲ یا ... کوتنا داشته باشد؛ به بیان دیگر، باید تعداد حالت های متمایزی را تعیین کنیم که می توان  $R$  توپ تمیزناپذیر را در  $N$  جعبه تمیز پذیر قرار داد به صورتی که درون هر جعبه ۰ یا ۱ یا ۲ یا ... توپ قرار بگیرد؛ با کمی دقت می فهمیم که این تعداد برابر با تعداد جایگشت هایی است که می توان  $R$  توپ را در ردیفی با  $(N-1)$  خط جدا کننده (که فضا را به  $N$  جعبه تقسیم می کنند)، جابه جا کرد؛ شکل ۵.۳ را ببینید. بوضوح جواب این مسأله برابر است با

$$\frac{(R+N-1)!}{R!(N-1)!} \quad (۲۵)$$

که با مقدار رابطه (۲۳) همخوانی دارد.



■ شکل ۵.۳. توزیع ۱۷ توپ تمیزناپذیر بین ۷ جعبه تمیزپذیر. آرایشی که در اینجا نشان داده شده، یکی از  $\frac{22!}{17!6!}$  روش متمایز توزیع را نمایش می دهد.

ما می توانیم آنتروپی سیستم را با استفاده از عدد رابطه (۲۵) تعیین کنیم. از آنجا که  $N \gg 1$  داریم

$$\begin{aligned} S &\approx k \{ \ln(R+N)! - \ln R! - \ln N! \} \\ &\approx k \{ (R+N) \ln(R+N) - R \ln R - N \ln N \} \end{aligned} \quad (۲۶)$$

که عدد  $R$  معیاری از انرژی سیستم است؛ رابطه (۲۴) را ببینید. برای دمای سیستم به دست می آوریم:

$$\frac{1}{T} = \left( \frac{\partial S}{\partial E} \right)_N = \left( \frac{\partial S}{\partial R} \right)_N \frac{1}{\hbar\omega} = \frac{k}{\hbar\omega} \ln \left( \frac{R+N}{R} \right) = \frac{k}{\hbar\omega} \ln \left( \frac{E + \frac{1}{4}N\hbar\omega}{E - \frac{1}{4}N\hbar\omega} \right) \quad (۲۷)$$

و از آنجا داریم



$$\frac{E}{N} = \frac{1}{2} \hbar \omega \frac{\exp\left(\frac{\hbar \omega}{kT}\right) + 1}{\exp\left(\frac{\hbar \omega}{kT}\right) - 1} \quad (۲۸)$$

که با رابطه (۲۰) برابر است. می‌توانیم این موضوع را نیز مورد بررسی قرار دهیم که با حذف  $R$  بین دو رابطه (۲۶) و (۲۷)، صراحتاً به رابطه (۱۹) برای  $S(N, T)$  می‌رسیم. لذا، بار دیگر نتیجه می‌گیریم که نتایج حاصل از دیدگاه هنگرد بندادی کوچک و دیدگاه هنگرد بندادی، به صورت مجانبی مشابه هستند. در نهایت، حد کلاسیکی را در نظر می‌گیریم هنگامی که  $\frac{E}{N}$  (انرژی میانگین به ازای هر نوسانگر) بسیار بزرگتر از کوانتای انرژی  $\hbar \omega$  است. چنین حدی با شرط  $R \gg N$  قابل دسترسی است. در این حالت فرمول (۲۵) را می‌توان به صورت زیر نمایش داد

$$\frac{(R+N-1)(R+N-2)\dots(R+1)}{(N-1)!} \approx \frac{R^{N-1}}{(N-1)!} \quad (۲۵\text{ الف})$$

با

$$R \approx \frac{E}{\hbar \omega}.$$

عبارت متناظر برای آنتروپی برابر خواهد بود با

$$S \approx k \{N \ln(R/N) + N\} \approx Nk \left\{ \ln \left( \frac{E}{N \hbar \omega} \right) + 1 \right\}. \quad (۲۶\text{ الف})$$

با استفاده از رابطه (۲۶ الف) داریم

$$\frac{1}{T} = \left( \frac{\partial S}{\partial E} \right)_N \approx \frac{Nk}{E} \quad (۲۷\text{ الف})$$

$$\frac{E}{N} \approx kT. \quad (۲۸\text{ الف})$$

ملاحظه می‌شود که این نتایج با نتایجی که پیشتر در همین فصل به دست آمده‌اند برابرند.

### ۹.۳. آمار پارامغناطیسی

در این بخش، سیستمی از  $N$  دو قطبی مغناطیسی که هر یک دارای گشتاور مغناطیسی  $\mu$  هستند را مورد مطالعه قرار خواهیم داد. دو قطبها در حضور میدان مغناطیسی خارجی  $H$  گشتاوری را احساس می‌کنند که می‌خواهد آنها را در جهت میدان قرار دهد. اگر هیچ عامل دیگری برای کنترل این تمایل وجود نداشته باشد، تمام دو قطبها در این راستا جهتگیری خواهند کرد و ما به مغناطش کامل سیستم دست خواهیم یافت. به‌رحال در واقعیت، اغتشاش حرارتی درون سیستم باعث ایجاد مقاومتی در برابر این تمایل می‌شود، و در

تبادل، سیستم به یک مغناطش نسبی می‌رسد. بوضوح با  $K \rightarrow 0$ ،  $T \rightarrow \infty$ ، اغتشاشات گرمایی تأثیر خود را از دست می‌دهند و هرچه میدان اعمال شده قویتر شود، جهتگیری گشتاورهای دو قطبی موجود در سیستم کاملتر خواهد شد. اما در حد  $T \rightarrow \infty$ ، سیستم به جهتگیری کاملاً تصادفی گشتاورهای دو قطبی نزدیک می‌گردد که در نتیجه به صفر شدن مغناطش می‌انجامد. در دماهای میانی اوضاع با کمیت  $\left(\frac{\mu H}{kT}\right)$  کنترل می‌شود.

مدلی که برای این مطالعه مناسب است از  $N$  دو قطبی یکسان، جایگزیده (و بنابراین تمیزپذیر)، عملاً ساکن، بدون برهمکش متقابل و جهتپذیری آزاد تشکیل شده است. واضح است که در اینجا تنها انرژی ای که باید بررسی شود، انرژی پتانسیل دو قطبها ناشی از حضور میدان خارجی  $H$  است که با جهتگیری دو قطبها نسبت به راستای میدان تعیین می‌شود

$$E = \sum_{i=1}^N E_i = - \sum_{i=1}^N \mu_i \cdot H = -\mu H \sum_{i=1}^N \cos \theta_i. \quad (1)$$

سپس، تابع پارش سیستم از رابطه زیر به دست می‌آید

$$Q_N(\beta) = [Q_1(\beta)]^N \quad (2)$$

که در آن

$$Q_1(\beta) = \sum_{\theta} \exp(\beta \mu H \cos \theta). \quad (3)$$

گشتاور مغناطیسی میانگین سیستم یعنی  $M$ ، بوضوح در جهت میدان  $H$  بوده و مقدار آن برابر خواهد بود از

$$\begin{aligned} M_z &= N \langle \mu \cos \theta \rangle = N \frac{\sum_{\theta} \mu \cos \theta \exp(\beta \mu H \cos \theta)}{\sum_{\theta} \exp(\beta \mu H \cos \theta)} \\ &= \frac{N}{\beta} \frac{\partial}{\partial H} \ln Q_1(\beta). \end{aligned} \quad (4)$$

به این ترتیب، برای تعیین درجه مغناطش سیستم، کافی است که تابع پارش یک دو قطبی تنها یعنی رابطه (۳) را ارزیابی کنیم.

در ابتدا، برای تعیین تابع پارش یک دو قطبی تنها، دیدگاه کلاسیک را به کار می‌بریم. با استفاده از  $\sin \theta d\theta d\phi$  به عنوان عنصر زاویه فضایی که یک محدوده کوچک از جهتگیری دو قطبی را نشان می‌دهد، داریم

$$Q_1(\beta) = \int_0^{2\pi} \int_0^{\pi} e^{\beta \mu H \cos \theta} \sin \theta d\theta d\phi = 4\pi \frac{\sinh(\beta \mu H)}{\beta \mu H}. \quad (5)$$

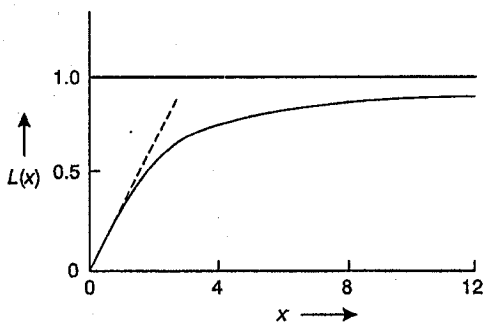
در نتیجه، خواهیم داشت

$$\bar{\mu}_z \equiv \frac{M_z}{N} = \mu \left\{ \coth(\beta\mu H) - \frac{1}{\beta\mu H} \right\} = \mu L(\beta\mu H) \quad (6)$$

که در آن  $L(x)$  تابع لانگوین است

$$L(x) = \coth x - \frac{1}{x}; \quad (7)$$

یادآور می‌شود که پارامتر  $\beta\mu H$  نمایشگر شدت انرژی پتانسیل (مغناطیس)  $\mu H$  در برابر انرژی جنبشی (گرمایی)  $kT$  است. در شکل ۶.۳ نموداری از تابع لانگوین نشان داده شده است.



■ شکل ۶.۳. تابع لانگوین  $L(x)$ .

اگر  $N_0$  دوقطبی در واحد حجم سیستم داشته باشیم، مغناطش سیستم یا به عبارت دیگر گشتاور دوقطبی مغناطیسی میانگین در واحد حجم برابر خواهد بود با

$$M_{z_0} = N_0 \bar{\mu}_z = N_0 \mu L(x) \quad (x = \beta\mu H). \quad (8)$$

برای میدانهای خیلی قوی (یا دماهای خیلی پایین)، پارامتر  $x$  خیلی بزرگتر از یک است. در این حالت، تابع  $L(x)$  تقریباً برابر با ۱ بوده و در نتیجه سیستم به حالت اشباع مغناطیسی می‌رسد

$$\bar{\mu}_z \simeq \mu, \quad M_{z_0} \simeq N_0 \mu. \quad (9)$$

برای دماهای بسیار بالا (یا میدان مغناطیسی بسیار ضعیف)، پارامتر  $x$  خیلی کوچکتر از یک بوده و می‌توان تابع  $L(x)$  را به صورت زیر نمایش داد

$$\frac{x}{3} - \frac{x^3}{45} + \dots \quad (10)$$

در پایین‌ترین تقریب، تنها جمله اول را در نظر می‌گیریم، پس

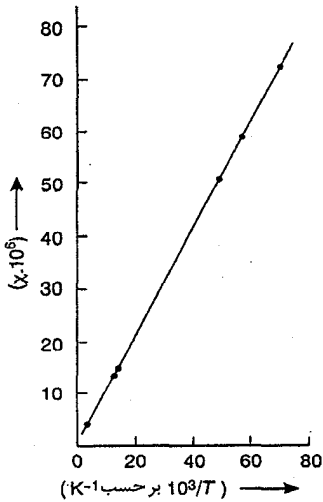
$$M_{z_0} \simeq \frac{N_0 \mu^2}{3kT} H. \quad (11)$$

به این ترتیب پذیرفتاری سیستم در دماهای بالا، برابر خواهد بود با

$$\chi = \lim_{H \rightarrow 0} \left( \frac{\partial M_{z_0}}{\partial H} \right) \approx \frac{N_0 \mu^2}{3kT} = \frac{C}{T} \quad (12)$$

رابطه (۱۲) قانون کوری پارامغناطیس نامیده می شود که در آن  $C$ ، ثابت کوری سیستم است. شکل ۷.۳ نمودار پذیرفتاری یک نمونه پودر از جنس مس - هگزا هیدرات سولفات پتاسیم را برحسب  $T^{-1}$  نشان می دهد؛ این حقیقت که نمودار، خطی است و تقریباً از مبدأ می گذرد، درستی قانون کوری را برای این نمک خاص اثبات می کند.

حال، می خواهیم مسأله مکانیک کوانتومی پارامغناطیس را بررسی کنیم. مهمترین تغییر از این واقعیت ناشی می شود که گشتاور دو قطبی مغناطیسی  $\mu$  و مؤلفه  $\mu_z$  آن در راستای میدان اعمالی، نمی توانند هر مقدار دلخواهی داشته باشند. در حالت کلی، رابطه مستقیمی بین گشتاور مغناطیسی یک دو قطبی  $\mu$  و تکانه زاویه ای آن  $l$  وجود دارد که به صورت زیر نمایش داده می شود



■ شکل ۷.۳. نمودار  $\chi$  برحسب  $1/T$  برای نمونه پودر مس - هگزا هیدرات سولفات پتاسیم (هوپس<sup>۱</sup>، ۱۹۴۲).

$$\mu = \left( g \frac{e}{\gamma mc} \right) l \quad (13)$$

و

$$l^2 = J(J+1)\hbar^2; J = \frac{1}{2}, \frac{3}{2}, \frac{5}{2}, \dots \text{ یا } 0, 1, 2, \dots \quad (14)$$

مقدار  $g$  را نسبت ژیرومغناطیسی دو قطبی می نامند و  $g$  به عنوان ضریب لانده شناخته می شود. اگر تکانه زاویه ای خالص دو قطبی، تنها وابسته به اسپینهای الکترونی باشد،  $g = 2$  خواهد بود؛ اگر این تکانه تنها به حرکت مداری بستگی داشته باشد،  $g = 1$  خواهد بود. به هر حال منشأ  $g$  ترکیبی از  $[S, L]$  است و در نتیجه مقدار آن از رابطه زیر به دست می آید

$$g = \frac{3}{2} + \frac{S(S+1) - L(L+1)}{2J(J+1)} \quad (15)$$

که در آن  $S$  و  $L$  به ترتیب اعداد کوانتومی اسپینی و مداری دو قطبی هستند. یاد آور می شویم که هیچ حد بالا یا پایینی برای مقادیری که  $g$  می تواند داشته باشد، وجود ندارد.

با ترکیب دو رابطه (۱۳) و (۱۴) داریم

$$\mu_z = g^2 \mu_B^2 J(J+1) \quad (16)$$

که در آن  $\mu_B (= \frac{e\hbar}{2mc})$  مگنتون بوهر است. از سوی دیگر، مؤلفه  $\mu_z$  گشتاور مغناطیسی در راستای میدان اعمالی برابر است با

$$\mu_z = g\mu_B m, \quad m = -J, -J+1, \dots, J-1, J. \quad (17)$$

به این ترتیب، یک دو قطبی که گشتاور مغناطیسی آن در عبارت (۱۶) صدق می کند، با توجه به میدان خارجی، نمی تواند جهتگیریهای دیگری بجز آنهایی که با مقادیر (۱۷) مؤلفه  $\mu_z$  سازگارند، داشته باشد. بوضوح، تعداد جهتگیریهای مجاز، به ازای مقدار معین  $J$ ، برابر با  $(2J+1)$  حالت است. با در نظر گرفتن این موضوع می توان تابع پارش دو قطبی  $Q_1(\beta)$  را به صورت زیر نمایش داد، معادله (۳) را ببینید،

$$Q_1(\beta) = \sum_{m=-J}^J \exp(\beta g\mu_B mH). \quad (18)$$

با معرفی پارامتر  $x$  که به صورت

$$x = \beta(g\mu_B J)H \quad (19)$$

تعریف می شود، معادله ۱۸ برابر خواهد بود با

$$\begin{aligned} Q_1(\beta) &= \sum_{m=-J}^J e^{mx/J} = \frac{e^{-x}\{e^{(2J+1)x/J} - 1\}}{e^{x/J} - 1} \\ &= \frac{e^{(2J+1)x/2J} - e^{-(2J+1)x/2J}}{e^{x/2J} - e^{-x/2J}} \\ &= \sinh\left\{\left(1 + \frac{1}{2J}\right)x\right\} / \sinh\left\{\frac{1}{2J}x\right\}. \end{aligned} \quad (20)$$

در این صورت گشتاور مغناطیسی میانگین سیستم برابر است با (رابطه (۴) را ببینید)

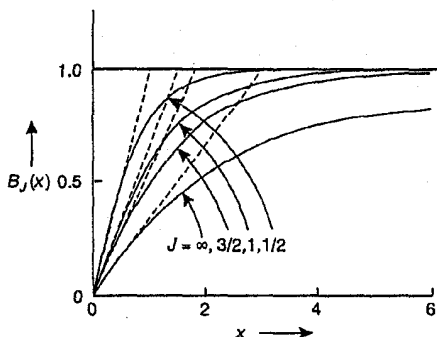
$$\begin{aligned} M_z &= N\bar{\mu}_z = \frac{N}{\beta} \frac{\partial}{\partial H} \ln Q_1(\beta) \\ &= N(g\mu_B J) \left[ \left(1 + \frac{1}{2J}\right) \coth\left\{\left(1 + \frac{1}{2J}\right)x\right\} - \frac{1}{2J} \coth\left\{\frac{1}{2J}x\right\} \right]. \end{aligned} \quad (21)$$

به این ترتیب

$$\bar{\mu}_z = (g\mu_B J) B_J(x). \quad (۲۲)$$

 که در آن تابع بریلوین<sup>۱</sup> ( $B_J(x)$ ) از مرتبه  $J$  ام است:

$$B_J(x) = \left(1 + \frac{1}{J}\right) \coth\left\{\left(1 + \frac{1}{J}\right)x\right\} - \frac{1}{J} \coth\left\{\frac{1}{J}x\right\}. \quad (۲۳)$$

 در شکل ۸.۳ تابع  $B_J(x)$  برای چند مقدار نوعی از عدد کوانتومی  $J$  رسم شده است.

 ■ شکل ۸.۳. تابع بریلوین  $B_J(x)$  به ازای مقادیر مختلف  $J$ .

حال، به بررسی چند حالت خاص می پردازیم. در ابتدا باید به این نکته توجه کرد که در حد میدانهای قوی و دماهای پایین ( $x \gg 1$ )، برای تمامی مقادیر  $J$ ،  $B_J(x) \approx 1$  خواهد بود که متناظر با حالت اشباع مغناطیسی است. از سوی دیگر، در حد دماهای بالا و میدانهای ضعیف ( $x \ll 1$ )، تابع  $B_J(x)$  را می توان به صورت زیر نوشت

$$\frac{1}{3} \left(1 + \frac{1}{J}\right)x + \dots \quad (۲۴)$$

بنابراین

$$\bar{\mu}_z \approx \frac{(g\mu_B J)^2}{3kT} \left(1 + \frac{1}{J}\right) H = \frac{g^2 \mu_B^2 J(J+1)}{3kT} H. \quad (۲۵)$$

همان طور که مشاهده می شود باز هم قانون کوری ( $\chi \propto \frac{1}{T}$ ) برقرار است؛ رابطه (۱۶) را ببینید. به هر حال، ثابت کوری برابر است با

$$C_J = \frac{N_s g^2 \mu_B^2 J(J+1)}{3k} = \frac{N_s \mu^2}{3k}; \quad (۲۶)$$

جالب توجه است که نتایج مربوط به دماهای بالا، یعنی (۲۵) و (۲۶) به صورت مستقیم در برگیرنده ویژه مقادیر عملگر  $\mu^2$  هستند.

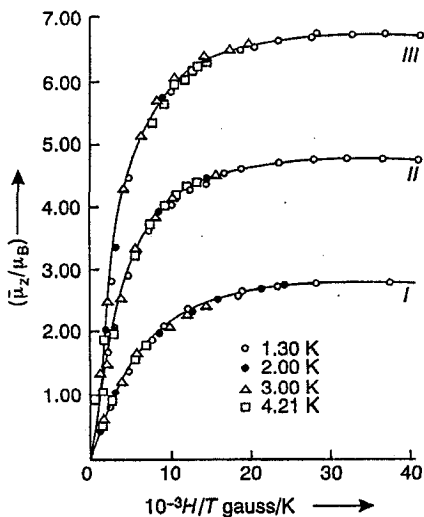
حال به وابستگی نتایج قبلی به عدد کوانتومی  $J$  دقیقتر نظر می‌کنیم. در ابتدا حالت  $J \rightarrow \infty$  را با دانستن این موضوع که بطور همزمان  $g \rightarrow 0$  در نظر می‌گیریم به گونه‌ای که  $\mu$  مقدار ثابتی داشته باشد. با استفاده از (۲۳) بسادگی می‌بینیم که در این حد، تابع بریلوین  $B_J(x)$  تمایل دارد که (یک) مستقل از  $J$  باشد و (دو) برابر با تابع لانگوین  $L(x)$  شود. این موضوع عجیب نیست چرا که در این حد تعداد جهتگیرهای مجاز برای یک دو قطبی مغناطیسی به صورت نامحدودی زیاد شده و در نتیجه مسأله به حالت مشابه کلاسیکی خود ساده می‌شود (در این حالت تمامی جهتگیرهای قابل تصور مجازند). در حد دیگر، حالت  $J = \frac{1}{2}$  را داریم که تنها دو جهتگیری را مجاز می‌داند. نتایج مربوط به این حالت با نتایج مربوط به حد  $J \gg 1$  بسیار متفاوتند. با  $g = 2$  داریم

$$\bar{\mu}_z = \mu_B B_{1/2}(x) = \mu_B \tanh x. \quad (27)$$

برای  $x \gg 1$ ،  $\bar{\mu}_z$  بسیار نزدیک به  $\mu_B$  است و برای  $x \ll 1$ ،  $\bar{\mu}_z \simeq \mu_B x$  که مشابه با ثابت کوری است

$$C_{1/2} = \frac{N_s \mu_B^2}{k}. \quad (28)$$

در شکل ۹.۳ مقادیر تجربی  $\bar{\mu}_z$  (برحسب  $\mu_B$ ) به صورت تابعی از کمیت  $\frac{H}{T}$  برای سه نمک پارامغناطیس نشان داده شده‌اند. منحنیهای نظری متناظر مثلاً منحنیهای  $gJB_J(x)$  نیز در شکل آمده‌اند. تطابق نمودارهای تجربی با نظری بخوبی در شکل مشخص است. در نهایت به این نکته اشاره می‌کنیم که در دمای  $1.33\text{ K}$ ، برای اشباع بیش از ۹۹ درصدی این نمکها، به میدانی در حدود  $50000$  گاوس نیاز است.



■ شکل ۹.۳. نمودار  $\frac{\bar{\mu}_z}{\mu_B}$  به صورت تابعی از  $\frac{H}{T}$ . منحنیهای ساده، نمایشگر نتایج نظری هستند، درحالی‌که نقاط، یافته‌های تجربی هنری (۱۹۵۲) را نشان می‌دهند. منحنی I مربوط به پنتاسیم کرومیم آلوم ( $J = \frac{3}{2}, g = 2$ ) است. منحنی II مربوط به آهن آمونیا آلوم ( $J = \frac{5}{2}, g = 2$ ) بوده و منحنی III به اکتاهیدرات سولفات گادولینیوم ( $J = \frac{7}{2}, g = 2$ ) مربوط می‌شود.

## ۱۰.۳. دینامیک (رفتار) حرارتی سیستمهای مغناطیسی: دماهای منفی

برای رسیدن به هدف این بخش، سیستمی متشکل از دو قطبیهایی با  $J = \frac{1}{4}$  را در نظر بگیرید. در چنین سیستمی، هر دو قطبی می‌تواند دو جهتگیری مختلف داشته باشد که انرژی متناظر با هر یک از آنها برابر است با  $-\mu_B H$  و  $+\mu_B H$ ؛ این انرژیها را به ترتیب  $+\varepsilon$  و  $-\varepsilon$  می‌نامیم. به این ترتیب، تابع پارش چنین سیستمی برابر خواهد بود با

$$Q_N(\beta) = (e^{\beta\varepsilon} + e^{-\beta\varepsilon})^N = \{2 \cosh(\beta\varepsilon)\}^N; \quad (1)$$

به عبارت کلی (۲۰.۹.۳) رجوع کنید. بر این اساس، انرژی آزاد هلمهولتز به شکل زیر داده می‌شود

$$A = -NkT \ln \{2 \cosh(\varepsilon/kT)\} \quad (2)$$

و با توجه به تعریف آنتروپی خواهیم داشت:

$$S = -\left(\frac{\partial A}{\partial T}\right)_H = Nk \left[ \ln \left\{ 2 \cosh\left(\frac{\varepsilon}{kT}\right) \right\} - \frac{\varepsilon}{kT} \tanh\left(\frac{\varepsilon}{kT}\right) \right] \quad (3)$$

$$U = A + TS = -N\varepsilon \tanh\left(\frac{\varepsilon}{kT}\right) \quad (4)$$

$$M = -\left(\frac{\partial A}{\partial H}\right)_T = N\mu_B \tanh\left(\frac{\varepsilon}{kT}\right) \quad (5)$$

بنابراین، گرمای ویژه این سیستم عبارت است از

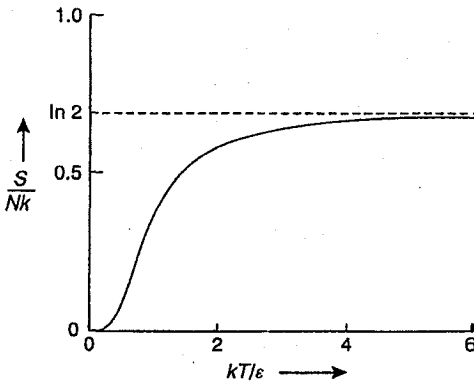
$$C = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_H = Nk \left(\frac{\varepsilon}{kT}\right)^2 \operatorname{sech}^2\left(\frac{\varepsilon}{kT}\right). \quad (6)$$

رابطه (۵) دقیقاً مشابه رابطه (۲۷.۹.۳) است؛ علاوه بر این، همان‌طور که انتظار داشتیم،  $U$  برابر با  $-MH$  است.

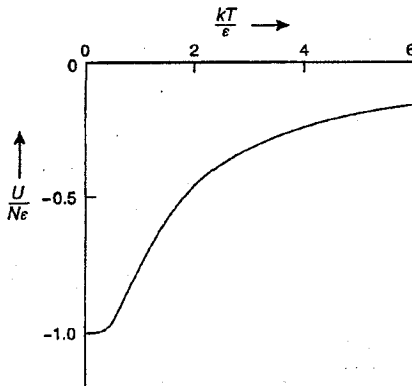
وابستگی دمایی کمیت‌های  $S$ ،  $U$ ،  $M$  و  $C$  در شکل‌های ۱۰.۳ تا ۱۳.۳ نشان داده شده است. لازم به ذکر است که به ازای  $\varepsilon \ll kT$ ، آنتروپی سیستم به قدری کوچک است که می‌توان از آن صرف نظر کرد. در حدی که  $kT$  از مرتبه  $\varepsilon$  باشد، آنتروپی بسرعت افزایش می‌یابد و به ازای  $\varepsilon \gg kT$  به مقدار حدی  $2Nk \ln 2$  نزدیک می‌شود. (این مقدار حدی  $S$  با این حقیقت که جهتگیری دو قطبیهای در دماهای بالا مشخصه‌ای کاملاً تصادفی فرض می‌شود، مطابقت دارد؛ نتیجه اینکه اکنون سیستم دارای  $2^N$  میکروحالات کاملاً یکسان قابل دسترس است.) در صورتی که دما به سمت صفر مطلق میل کند ( $T \rightarrow 0 \text{ K}$ ) سیستم به پایین‌ترین انرژی خود ( $-N\varepsilon$ ) دست می‌یابد که بوضوح متناظر با یک حالت اشباع مغناطیسی و در نتیجه متناظر با نظم کامل سیستم است. وقتی دما به سمت مقادیر بالا میل کند ( $T \rightarrow \infty$ )، انرژی سیستم



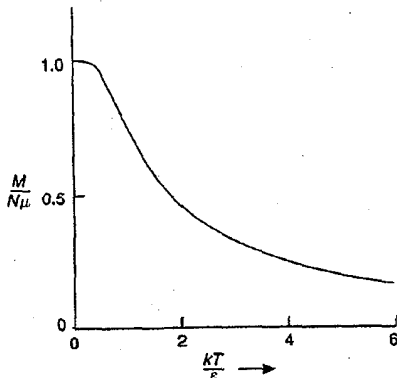
به سمت صفر میل خواهد کرد<sup>[۱۳]</sup> که این، به مفهوم جهتگیری کاملاً تصادفی دو قطبها و در نتیجه از بین رفتن نظم مغناطیسی به صورت کامل است. در شکل ۱۲.۳ که وابستگی دمایی مغناطش ( $M$ ) را نمایش می‌دهد، این نکات مورد توجه قرار گرفته‌اند. گرمای ویژه چنین سیستمی در دماهای خیلی پایین به قدری کوچک است که می‌توان از آن چشم‌پوشی کرد. این در حالی است که در دماهای بسیار بالا ( $T \rightarrow \infty$ ) انرژی به سمت مقدار ثابتی میل می‌کند و به این ترتیب گرمای ویژه در این حد دمایی نیز قابل صرف نظر کردن خواهد بود [برابر با صفر می‌شود]. تنها در حدود دمای  $T = \frac{\epsilon}{k}$  است که گرمای ویژه، بیشینه خود را به نمایش می‌گذارد. با این فرض که  $\Delta$ ، اختلاف انرژی بین دو حالت مجاز یک دو قطبی را نشان می‌دهد، می‌توان رابطه گرمای ویژه را به صورت زیر بازنویسی کرد



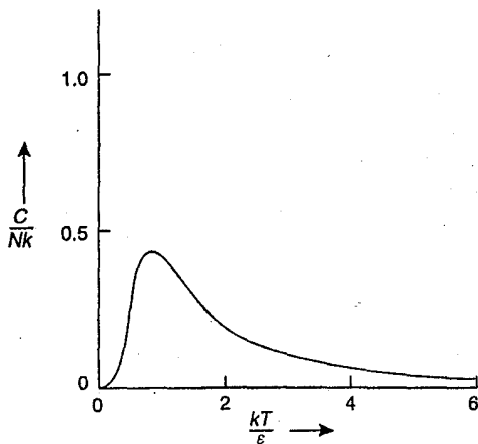
■ شکل ۱۰.۳. آنتروپی یک سیستم از دو قطبیهای مغناطیسی (با  $J = \frac{1}{4}$ ) به صورت تابعی از دما.



■ شکل ۱۱.۳. انرژی سیستمی از دو قطبیهای مغناطیسی (با  $J = \frac{1}{4}$ ) به صورت تابعی از دما.



■ شکل ۱۲.۳. مغناطش سیستمی از دو قطبیهای مغناطیسی (با  $J = \frac{1}{\epsilon}$ ) به صورت تابعی از دما.



■ شکل ۱۳.۳. گرمای ویژه سیستمی از دو قطبیهای مغناطیسی (با  $J = \frac{1}{\epsilon}$ ) به صورت تابعی از دما.

$$C = Nk \left( \frac{\Delta}{kT} \right)^2 e^{\Delta/kT} (1 + e^{\Delta/kT})^{-2}. \quad (7)$$

گرمای ویژه‌ای که از رابطه فوق تبعیت می‌کند، تحت عنوان «گرمای ویژه شاتکی» شناخته می‌شود که مشخصه آن، یک قله غیر عادی است و در همه سیستمها با یک شکاف برانگیختگی  $\Delta$  مشاهده می‌شود. تا به حال تنها مواردی را در نظر گرفتیم که  $T > 0$ . برای سیستمهای عادی، این شرط بسیار اساسی است، زیرا در غیر این صورت به اجبار با توزیعهای بندادی مواجه می‌شویم که با افزایش نامحدود انرژی، نظم و ساختار خود را از دست می‌دهند. هرچند، اگر انرژی سیستمی از بالا محدود شود، آنگاه هیچ دلیل قانع‌کننده‌ای برای کنار گذاشتن احتمال دماهای منفی وجود نخواهد داشت. چنین حالات ویژه‌ای در واقع اتفاق می‌افتند و سیستم دو قطبیهای مغناطیسی، مثال خوبی برای چنین حالتی است. از رابطه (۱۴)، بخوبی

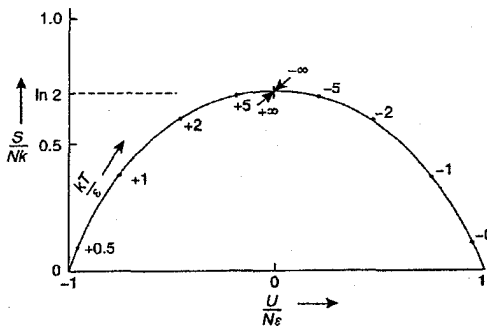
مشخص است تا زمانی که  $U < 0$  باشد،  $T > 0$  خواهد بود که همان ناحیه نشان داده شده در شکلهای ۱۰.۳ تا ۱۳.۳ است. به هر حال، رابطه (۴) بیانگر این موضوع است که اگر  $U > 0$  باشد، آنگاه  $T < 0$  خواهد بود. این موضوع ما را وادار می کند که مسأله را به صورت دقیقتری بازنگری کنیم. برای این منظور، تغییر دمای  $T$  و آنتروپی  $S$  با انرژی  $U$  را در نظر می گیریم، یعنی

$$\frac{1}{T} = -\frac{k}{\varepsilon} \tanh^{-1} \left( \frac{U}{N\varepsilon} \right) = \frac{k}{2\varepsilon} \ln \left( \frac{N\varepsilon - U}{N\varepsilon + U} \right) \quad (8)$$

و

$$\frac{S}{Nk} = -\frac{N\varepsilon + U}{2N\varepsilon} \ln \left( \frac{N\varepsilon + U}{2N\varepsilon} \right) - \frac{N\varepsilon - U}{2N\varepsilon} \ln \left( \frac{N\varepsilon - U}{2N\varepsilon} \right); \quad (9)$$

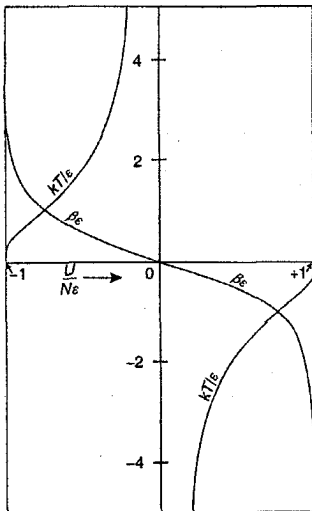
روابط فوق را می توان مستقیماً از روابط (۳) و (۴) به دست آورد. در شکلهای ۱۴.۳ و ۱۵.۳ نمودار مربوط به آنها را مشاهده کنید. توجه شود که به ازای  $U = -N\varepsilon$ ، هم آنتروپی و هم دما به سمت صفر میل می کنند. تا زمانی که به شرط خاص  $U = 0$  نرسیده ایم، با افزایش  $U$  مقدار  $S$  و  $T$  هم افزایش می یابد. در حد  $U = 0$ ، آنتروپی به بیشینه مقدار خود ( $Nk \ln 2$ ) دست می یابد، درحالی که دما به سمت بی نهایت میل می کند. در محدوده این بازه، آنتروپی تابع صعودی یکنواختی از انرژی بوده و بنابراین  $T$  مثبت است. حال اگر  $U$  به  $+$  تبدیل شود،  $\left( \frac{dS}{dU} \right)$  به  $-$  و  $T$  به  $-\infty$  تبدیل خواهد شد. با افزایش بیشتر  $U$ ، آنتروپی بطور یکنواخت کاهش می یابد، در نتیجه، دما همچنان منفی باقی می ماند، هرچند که مقدار آن بطور پیوسته کاهش می یابد. سرانجام، وقتی که آنتروپی بار دیگر صفر و  $T = -0$  شود، به بیشترین مقدار  $U$  یعنی  $+N\varepsilon$  می رسیم.



■ شکل ۱۴.۳. آنتروپی سیستمی از دو قطبهای مغناطیسی به صورت تابعی از انرژی (با  $J = \frac{1}{\gamma}$ ). برخی از مقادیر پارامتر  $\frac{kT}{\varepsilon}$  نیز در شکل نشان داده شده اند.

ناحیه ای که در آن  $U > 0$  (و در نتیجه  $T < 0$ ) بوده، در واقع غیر عادی است، زیرا جهت مغناطش در این ناحیه برخلاف جهت میدان اعمالی است. با این حال، این وضعیت به صورت تجربی می تواند در سیستمی از گشتاورهای هسته ای یک بلور تحقق یابد. در چنین سیستمی، زمان واهلش برهمکنشهای متقابل

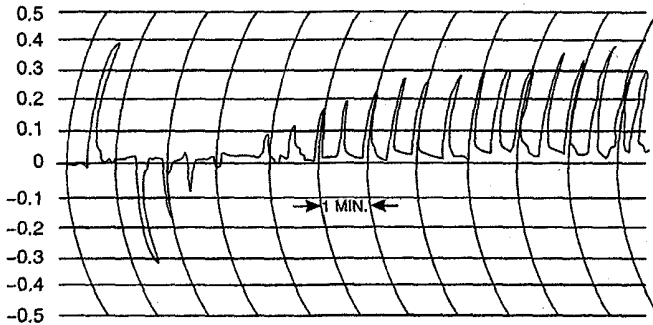
بین اسپینهای هسته‌ای ( $t_1$ ) در مقایسه با زمان واهلش برهمکنش بین اسپین و شبکه ( $t_p$ ) بسیار کوچک است. چنین بلوری را در یک میدان مغناطیسی قوی مغناطیده می‌کنیم. سپس، میدان را چنان سریع معکوس می‌کنیم که اسپینها نتوانند از این تغییر پیروی کنند. این عمل، سیستم را در حالت نامتعادلی با انرژی‌ای بیش از مقدار انرژی تعادلی جدید  $U$  قرار می‌دهد. طی یک دوره تناوب از مرتبه  $t_1$ ، زیر سیستم اسپین هسته‌ای قادر است که به یک حالت تعادل داخلی دست یابد. در این حالت، سیستم، مغناطیسی منفی خواهد داشت که به همین علت متناظر با دمای منفی خواهد بود؛ این در حالی است که زیر سیستم شبکه که پارامترهای انرژی آن بدون کران هستند، دمای مثبت خواهد داشت. طی یک دوره تناوب از مرتبه  $t_p$ ، دو



زیر سیستم فوق به یک حالت تعادل متقابل دست می‌یابند و باز هم دمای مثبت خواهند داشت. [۱۴] چنین آزمایشی توسط پرسل<sup>۱</sup> و پوند<sup>۲</sup> (۱۹۵۱) با موفقیت روی بلوری از جنس LiF انجام شد؛ در این آزمایش،  $t_1$  از مرتبه  $10^{-5}$  ثانیه بود در حالی که  $t_p$  از مرتبه ۵ دقیقه بود. در واقع، یک حالت دمای منفی برای زیر سیستم اسپینها به دست آمد که برای یک دوره چند دقیقه‌ای پایدار بود؛ شکل ۱۶.۳ را ببینید.

■ شکل ۱۵.۳. پارامتر دمایی  $\frac{kT}{\epsilon}$  و معکوس آن  $\beta\epsilon$  برای سیستمی از دو قطبیه‌های مغناطیسی (با  $J = \frac{1}{4}$ ) به صورت تابعی از انرژی.

قبل از پایان بحث لازم است که چند نکته را یادآور شویم: اول از همه اشاره می‌کنیم که دمای منفی هنگامی پدید می‌آید که انرژی سیستم، یک حد بالا داشته باشد. این شرط در بیشتر سیستمهای فیزیکی وجود ندارد و دلیل آن هم این است که سیستمهای فیزیکی دارای جنبشی حرکتی هستند که این انرژی بوضوح، کراندار نیست. وجود دماهای مثبت هم به دلیل مشابهی، ناشی از وجود حد پایین برای انرژی سیستم است. به هر حال، این موضوع مشکلی را ایجاد نمی‌کند، زیرا اگر عامل دیگری هم وجود نداشته باشد، اصل عدم قطعیت، چنین حدی را روی هر سیستم فیزیکی اعمال می‌کند. از این رو، مثبت بودن دمای یک سیستم، امری کاملاً عادی است، در حالی که منفی بودن دمای یک سیستم به هیچ وجه عادی نیست. حال، اگر سیستمی داشته باشیم که انرژی آن نتواند هر مقدار دلخواه بالایی را بپذیرد، آنگاه می‌توانیم با اطمینان دمای  $T$  را به گونه‌ای تصور کنیم که مقدار  $NkT$ ، بسیار بزرگتر از هر مقدار مجاز انرژی  $E_p$  باشد. در چنین دمای بالایی



■ شکل ۱۶.۳. یک نمونه ثبت شده از مغناطش هسته‌ای معکوس (بعد از تحقیقات پرسل و پوند). در طرف چپ یک انحراف داریم متناظر با مغناطش متعادل نرمال ( $T \sim 300 \text{ K}$ )؛ در ادامه یک انحراف معکوس داریم ( $T \sim 350 \text{ K}$ ) که بتدریج صفر می‌شود (در حرکت از  $T = -\infty$  به  $T = +\infty$ ) و سپس حالت تعادل جدیدی داریم که دارای  $T$  مثبت است.

می‌توان از برهمکنش متقابل ذرات میکروسکوپی تشکیل‌دهنده سیستم چشم‌پوشی کرد. بنابراین، تابع پارش چنین سیستمی برابر خواهد بود با

$$Q_N(\beta) \simeq \left[ \sum_n e^{-\beta \varepsilon_n} \right]^N \quad (10)$$

و با این فرض که  $\beta \varepsilon_n$  بسیار کوچکتر از یک است، خواهیم داشت

$$Q_N(\beta) \simeq \left[ \sum_n \left\{ 1 - \beta \varepsilon_n + \frac{1}{4} \beta^2 \varepsilon_n^2 \right\} \right]^N \quad (11)$$

اگر تعداد جهتگیریه‌ای اعضای میکروسکوپی یک سیستم نسبت به جهت میدان خارجی باشد، آنگاه می‌توان کمیت  $\sum_n \varepsilon_n^\alpha$  ( $\alpha = 0, 1, 2$ ) را با کمیت  $g \varepsilon^\alpha$  جابه‌جا کرد. بنابراین

$$\begin{aligned} \ln Q_N(\beta) &\simeq N \left[ \ln g + \ln \left( 1 - \beta \bar{\varepsilon} + \frac{1}{4} \beta^2 \overline{\varepsilon^2} \right) \right] \\ &\simeq N \left[ \ln g - \beta \bar{\varepsilon} + \frac{1}{4} \beta^2 (\overline{\varepsilon^2} - \bar{\varepsilon}^2) \right]. \end{aligned} \quad (12)$$

به این ترتیب، انرژی آزاد هلمهولتز سیستم برابر خواهد بود با

$$A(N, \beta) \simeq -\frac{N}{\beta} \ln g + N \bar{\varepsilon} - \frac{N}{4} \beta (\overline{\varepsilon^2} - \bar{\varepsilon}^2) \quad (13)$$

که از آن به دست می‌آوریم

$$S(N, \beta) \simeq N k \ln g - \frac{Nk}{4} \beta^2 (\overline{\varepsilon^2} - \bar{\varepsilon}^2) \quad (14)$$

$$U(N, \beta) \simeq N \bar{\varepsilon} - N \beta (\overline{\varepsilon^2} - \bar{\varepsilon}^2) \quad (15)$$

$$C(N, \beta) \simeq Nk\beta^2 (\bar{\varepsilon} - \varepsilon)^2 \quad (16) [15]$$

روابط (۱۲) تا (۱۶) خصوصیات ترمودینامیکی سیستم را به ازای  $\beta \simeq 0$  تعیین می‌کند. نکته مهم دیگری که باید به آن اشاره کرد این است که روابط فوق نه تنها در مورد  $\beta \geq 0$  صادقند، بلکه برای  $\beta \leq 0$  نیز صدق می‌کنند. در حقیقت، این روابط در همسایگی و در دو سمت بیشینه منحنی  $U - S$  معتبر هستند (شکل ۱۴.۳). به این ترتیب انتظار می‌رود که بیشینه مقدار  $S$  که در  $\beta = \pm 0$  روی می‌دهد، برابر با  $Nk \ln g$  باشد. در چنین حالتی آنتروپی سیستم در دو حالت کاهش  $U$  (یعنی  $\beta > 0$ ) و افزایش  $U$  (یعنی  $\beta < 0$ ) کاهش می‌یابد. لازم به ذکر است که گرمای ویژه سیستم در هر دو حالت مقدار مثبتی دارد.

می‌توان نشان داد اگر دو سیستم که با پارامترهای دمایی  $\beta_1$  و  $\beta_2$  مشخص شده‌اند، در تماس حرارتی با یکدیگر قرار گیرند، انرژی از سیستمی که دارای  $\beta_1$  کوچکتری است به سمت سیستمی که  $\beta_2$  بزرگتری دارد، جریان می‌یابد. این شارش (انتقال گرما) تا زمانی که هر دو سیستم به مقدار  $\beta$  یکسانی دست یابند، ادامه پیدا می‌کند. نکته مهمتری که باید ذکر شود این است که این نتیجه حتی اگر یکی از  $\beta$ ها یا هر دوی آنها منفی باشند، نیز معتبر است. بنابراین اگر  $\beta_1 = -ve$  و  $\beta_2 = +ve$  باشد، آنگاه انرژی از سیستم ۱ به سیستم ۲ شارش می‌کند، یعنی انرژی از سیستمی که دمای منفی دارد به سیستمی که دمای مثبت دارد، جریان می‌یابد. از این رو، سیستمهایی که در دمای منفی قرار دارند از سیستمهایی که در دمای مثبت قرار دارند، گرم‌ترند و در حقیقت تمامی دماهای منفی، بالای  $+\infty$  هستند، نه زیر صفر! برای مطالعه بیشتر این موضوع به مقاله رمزی<sup>۱</sup> (۱۹۵۶) مراجعه کنید.

## مسائل

- ۱.۳ (آ) رابطه (۳۶.۲.۳) را از روابط (۱۴.۲.۳) و (۳۵.۲.۳) استخراج کنید.  
 (ب) روابط (۳۹.۲.۳) و (۴۰.۲.۳) را از معادلات (۳۷.۲.۳) و (۳۸.۲.۳) به دست آورید.
- ۲.۳ با استفاده از رابطه (۲۵.۲.۳)، ثابت کنید که مقدار  $g(x)$  برابر است با  $\exp(\beta U) \langle (E - U)^2 \rangle$ .  
 بنابراین، نشان دهید رابطه (۲۸.۲.۳) از نظر فیزیکی معادل رابطه (۹.۶.۳) است.
- ۳.۳ با استفاده از این واقعیت که ضرب  $x^n$  در بسط نمایی تابع  $\exp(x)$  برابر  $\frac{1}{n!}$  است، به کمک روش انتگرالگیری نقطه زنی، رابطه‌ای مجانبی برای این ضریب به دست آورید. نتیجه خود را با بسط استرلینگ ( $n!$ ) مقایسه کنید.
- ۴.۳ تحقیق کنید کمیت  $\ln \Gamma \left( \frac{k}{\omega} \right)$  که

$$\Gamma(\mathcal{N}, U) = \sum_{\{n_r\}} W\{n_r\}$$

با آنروپی (میانگین) یک سیستم معین برابر است. همچنین، نشان دهید که اگر در این جمع‌زنی، برای  $\Gamma$  ها فقط بزرگترین جمله مربوط به جمع را در نظر بگیریم، اساساً به نتیجه یکسانی دست می‌یابیم. به عبارت دیگر، جمله  $\{n_r^*\}$  متناظر با محتمل‌ترین تابع توزیع است. [تعجب کردید؟ مثال زیر را در نظر بگیرید: برای هر  $N$  دلخواه داریم

$$\sum_{r=0}^N {}^N C_r = 2^N;$$

به این ترتیب

$$\ln \left\{ \sum_{r=0}^N {}^N C_r \right\} = N \ln 2. \quad (\text{الف})$$

اکنون، بزرگترین جمله در جمع برابر با  $\frac{N}{2}$  است. پس به‌ازای یک  $N$  بزرگ، لگاریتم بزرگترین جمله تقریباً برابر خواهد بود با

$$\ln \{N\} - 2 \ln \{(N/2)!\} \simeq N \ln N - 2 \frac{N}{2} \ln \frac{N}{2} = N \ln 2 \quad (\text{ب})$$

که با رابطه (الف) مطابقت دارد.

۵.۳ با استفاده از این واقعیت که انرژی آزاد هلمهولتز سیستم ترمودینامیکی  $A(N, V, T)$  کمیتی فزونور است، نشان دهید که

$$N \left( \frac{\partial A}{\partial N} \right)_{V, T} + V \left( \frac{\partial A}{\partial V} \right)_{N, T} = A.$$

[توجه کنید که این نتیجه به‌رابطه معروف  $N\mu = A + PV (\equiv G)$  اشاره می‌کند.]

۶.۳ (آ) فرض کنید تعداد کل میکروحالت‌های موجود در یک سیستم آماری معین برابر با  $\Omega$  باشد. نشان دهید آنروپی چنین سیستمی، همان‌گونه که توسط رابطه (۱۳.۳.۳) نشان داده

شده، زمانی بیشینه مقدار خود را دارد که تمامی  $\Omega$  حالت موجود، احتمال وقوع برابر داشته باشند. (ب) از سوی دیگر، اگر هنگردی از سیستم‌های سهم در انرژی (با مقدار میانگین  $\bar{E}$ ) داشته باشیم، نشان دهید که آنروپی، هنگامی بیشینه است که  $P_r \propto \exp(-\beta E_r)$  باشد که در آن  $\beta$  مقدار ثابتی است که به‌وسیله مقدار معین  $\bar{E}$  مشخص می‌شود.

(پ) علاوه براین، اگر هنگردی از سیستم‌های سهم در انرژی (با مقدار میانگین  $\bar{E}$ ) و همچنین سهم در ذرات (با مقدار میانگین  $\bar{N}$ ) داشته باشیم، نشان دهید آنروپی (که با رابطه‌ای مشابه مشخص می‌شود) زمانی بیشینه مقدار خود را دارد که  $P_{r,s} \propto \exp(-\alpha N_r - \beta E_s)$  باشد. در این

رابطه  $\alpha$  و  $\beta$  ثوابتی هستند که توسط مقادیر معین  $\bar{N}$  و  $\bar{E}$  مشخص می‌شوند.

۷.۳ ثابت کنید که بطور کلی داریم

$$C_P - C_V = -k \frac{\left[ \frac{\partial}{\partial T} \left\{ T \left( \frac{\partial \ln Q}{\partial V} \right)_T \right\} \right]_V^2}{\left( \frac{\partial^2 \ln Q}{\partial V^2} \right)_T} > 0.$$

تحقیق کنید که مقدار این کمیت برای یک گاز کلاسیک ایده آل برابر  $Nk$  است.

۸.۳ نشان دهید که برای یک گاز ایده آل، رابطه زیر برقرار است

$$\frac{S}{Nk} = \ln \left( \frac{Q_1}{N} \right) + T \left( \frac{\partial \ln Q_1}{\partial T} \right)_P.$$

۹.۳ اگر یک گاز تک اتمی ایده آل تا دو برابر حجم خود به صورت بی‌دررو منبسط شود، نسبت فشار

نهایی به فشار اولیه چه خواهد بود؟ اگر طی فرایند، مقداری گرما به سیستم افزوده شود، فشار نهایی از حالت اولیه بیشتر خواهد بود یا کمتر؟ پاسخ خود را با به دست آوردن رابطه‌ای مناسب

به ازای نسبت  $\frac{P_f}{P_i}$  تأیید کنید.

۱۰.۳ (آ) حجم نمونه‌ای از گاز هلیوم به وسیله عقب کشیدن پیستون سیلندر حاوی آن، افزایش می‌یابد.

فشار نهایی ( $P_f$ ) برابر است با حاصلضرب فشار اولیه ( $P_i$ ) در  $\left( \frac{V_i}{V_f} \right)^{1/2}$  که در آن

$V_i$  و  $V_f$  به ترتیب حجمهای اولیه و نهایی هستند. با این فرض که حاصلضرب  $PV$  همواره برابر با  $\frac{2}{3} U$  است، انرژی و آنتروپی گاز در طول فرایند افزایش می‌یابد، کاهش پیدا می‌کند یا بدون تغییر می‌ماند؟

(ب) اگر فرایند برگشتپذیر باشد، کار انجام شده و گرمای اضافه شده برای دو برابر کردن

حجم گاز چقدر خواهد بود؟ فرض کنید  $P_i = 1 \text{ atm}$  و  $V_i = 1 \text{ m}^3$ .

۱۱.۳ کار انجام شده روی یک گاز و مقدار گرمای جذب شده توسط آن را هنگام تراکم گاز از

حجم  $V_1$  به حجم  $V_2$ ، با پیروی از قانون «ثابت»  $PV^n = \text{ثابت}$  تعیین کنید.

۱۲.۳ اگر «حجم آزاد»  $\bar{V}$  یک سیستم با رابطه زیر مشخص شود

$$\bar{V}^N = \int e^{\{\bar{U} - U(q_i)\}/kT} \prod_{i=1}^N d^3q_i$$

که در آن  $\bar{U}$  انرژی پتانسیل میانگین سیستم بوده و  $U(q_i)$  انرژی پتانسیل حقیقی به صورت تابعی از

ساختار ملکولی سیستم است، نشان دهید



$$S = Nk \left[ \ln \left\{ \frac{\bar{V}}{N} \left( \frac{2\pi mkT}{h^2} \right)^{3/2} \right\} + \frac{5}{2} \right].$$

در چه صورت استفاده از کمیت  $\bar{V}$  به عنوان «حجم آزاد» سیستم، می تواند درست باشد؟ پاسخ خود را با در نظر گرفتن یک حالت خاص، مثلاً حالت گاز کروی سخت، اثبات کنید.

۱۳.۳ (آ) تابع پارش و خصوصیات (ترمودینامیکی) گاز ایده آلی که از  $N_1$  ملکول با جرم  $m_1$  و  $N_2$  ملکول با جرم  $m_2$  تشکیل شده و در حجم  $V$  و دمای  $T$  قرار گرفته است را برآورد کنید. فرض کنید که ملکولهای یک نوع معین تمیز ناپذیرند درحالی که ملکولهای یک نوع از نوع دیگر تمیز پذیرند.

(ب) نتایج خود را با نتایج مربوط به گاز کاملی که از  $N_1 + N_2$  ملکول یکسان با جرم  $m$  تشکیل شده به گونه ای که  $m(N_1 + N_2) = m_1 N_1 + m_2 N_2$  مقایسه کنید.

۱۴.۳ گاز ایده آلی را در نظر بگیرید که از اتمهای  $A$ ، اتمهای  $B$  و ملکولهای  $AB$  تشکیل شده است و در آن واکنش  $AB \rightleftharpoons A + B$  انجام می شود. اگر  $n_A$ ،  $n_B$  و  $n_{AB}$  به ترتیب نمایشگر غلظت اتمهای  $A$ ،  $B$  و ملکولهای  $AB$  باشند (در واقع نشان دهنده چگالیها باشند) نشان دهید که در حالت تعادل، رابطه زیر برقرار است

$$\frac{n_{AB}}{n_A n_B} = V \frac{f_{AB}}{f_A f_B} = K(T) \quad (\text{قانون عمل جرم}).$$

در رابطه بالا  $V$  حجم سیستم بوده و  $f_i$ ها توابع پارش تک ذرات مربوطه هستند. از کمیت  $K(T)$  هم به عنوان ثابت تعادل واکنش یاد می شود.

۱۵.۳ نشان دهید که تابع پارش  $Q_N(V, T)$  یک گاز فرانسیتی که از  $N$  ملکول تک اتمی با رابطه انرژی - اندازه حرکت  $\epsilon = pc$  (سرعت نور است) تشکیل شده، به صورت زیر نوشته می شود

$$Q_N(V, T) = \frac{1}{N!} \left\{ 8\pi V \left( \frac{kT}{hc} \right)^3 \right\}^N.$$

همچنین، ترمودینامیک این سیستم را مطالعه نمایید؛ بویژه بررسی کنید که

$$PV = \frac{1}{3} U, \quad U/N = 3kT, \quad \gamma = \frac{4}{3}.$$

سپس با استفاده از عکس رابطه (۷.۴.۳)، عبارتی را برای چگالی حالت  $g(E)$  این سیستم به دست آورید.

۱۶.۳ سیستمی مشابه سیستم مسأله قبل را در نظر بگیرید که از  $3N$  ذره متحرک در یک بعد تشکیل شده است. نشان دهید در این حالت، تابع پارش با رابطه

$$Q_{3N}(L, T) = \frac{1}{(3N)!} \left[ 2L \left( \frac{kT}{hc} \right) \right]^{3N}$$

مشخص می شود که در آن  $L$  «طول» فضای موجود است. ترمودینامیک و چگالی حالات این سیستم را با مقادیر به دست آمده در مسأله قبل مقایسه کنید.

۱۷.۳ اگر فرض کنیم تابع  $f(q, p)$  در رابطه (۳.۵.۳) برابر  $U - H(q, p)$  باشد، آنگاه واضح است که  $\langle f \rangle = 0$ ؛ این یعنی

$$\int [U - H(q, p)] e^{-\beta H(q, p)} d\omega = 0.$$

با استفاده از رابطه فوق، عبارت (۳.۶.۳) را برای میانگین مربعی افت و خیز انرژی یک سیستم کاملاً مقید در هنگرد بندادی به دست آورید.

۱۸.۳ نشان دهید برای سیستمی تحت هنگرد بندادی داریم

$$\langle (\Delta E)^2 \rangle = k^2 \left\{ T^2 \left( \frac{\partial C_V}{\partial T} \right)_V + 2 T^3 C_V \right\}.$$

و مشخص کنید که برای یک گاز کامل روابط زیر برقرار است:

$$\left\langle \left( \frac{\Delta E}{U} \right)^2 \right\rangle = \frac{2}{3N}, \quad \left\langle \left( \frac{\Delta E}{U} \right)^3 \right\rangle = \frac{8}{9N^2}.$$

۱۹.۳ رفتار میانگین طولانی مدت کمیت  $\frac{dG}{dt}$  را که در آن  $G = \sum_i q_i p_i$  است، بررسی کنید و نشان دهید معتبر بودن رابطه (۵.۷.۳) ایجاب می کند که رابطه (۶.۷.۳) معتبر باشد و برعکس.

۲۰.۳ نشان دهید برای یک سیستم آماری که در آن انرژی پتانسیل درون ذره‌ای  $u(r)$  تابع همگنی (از درجه  $n$ ) از مختصات ذرات است، ویریال  $\mathcal{V}$  توسط رابطه زیر مشخص می شود

$$\mathcal{V} = -3PV - nU.$$

با استفاده از این ویریال، انرژی جنبشی میانگین  $K$  برابر خواهد شد با

$$K = -\frac{1}{\beta} \mathcal{V} = \frac{1}{\beta} (3PV + nU) = \frac{1}{(n+2)} (3PV + nE);$$

در رابطه فوق،  $U$  نشان دهنده انرژی پتانسیل میانگین سیستم است و  $E = K + U$ . توجه کنید که این نتیجه نه تنها برای یک سیستم کلاسیکی، بلکه برای یک سیستم کوانتومی نیز برقرار است.

۲۱.۳ (آ) میانگین زمانی انرژی جنبشی و انرژی پتانسیل یک نوسانگر هماهنگ یک بعدی را هم به صورت کلاسیکی و هم به صورت کوانتومی محاسبه کنید و نشان دهید که نتایج حاصل، با نتایج به دست آمده از مسأله قبل (با  $n = +2$ ) توافق دارند.

(ب) به صورت مشابه، حالت اتم هیدروژن ( $n = -1$ ) را براساس (یک) مدل بوهر - سامرفلد و (دو) مدل شرودینگر بررسی کنید.

(۲) سرانجام حالت سیاره‌ای را که (یک) در مداری دایروی و (دو) در مداری بیضوی به دور خورشید در حرکت است، بررسی کنید.

۲۲.۳ نیروی بازگردانندهٔ یک نوسانگر ناهماهنگ، متناسب با مکعب جابه‌جایی است. نشان دهید که انرژی جنبشی میانگین این نوسانگر دو برابر انرژی پتانسیل میانگین آن است.

۲۳.۳ (آ) برای یک گاز رقیق شده، تابع توزیع زوج  $g(r)$  را می‌توان به صورت زیر تقریب زد

$$g(r) \simeq \exp \{ -u(r)/kT \} .$$

نشان دهید که تحت این تقریب، رابطهٔ (۱۷.۷.۳) به شکل زیر در می‌آید

$$\frac{PV}{NkT} \simeq 1 - 2\pi n \int_0^{\infty} f(r)r^2 dr$$

که در آن  $f(r) = [\exp \{ -u(r)/kT \} - 1]$  تابع مایر است؛ به معادلهٔ (۶.۱.۹) رجوع کنید.

(ب) این جواب برای گازی شامل کره‌های سخت با شرایط زیر، به چه شکل خواهد بود؟

$$\begin{cases} u(r) = \infty & (\text{برای } r \leq \sigma) \\ = 0 & (\text{در غیر این صورت}) \end{cases}$$

نتیجهٔ خود را با نتیجهٔ مسألهٔ ۴.۱ مقایسه کنید.

۲۴.۳ نشان دهید که شکل نسیتی نظریهٔ همپاری به صورت زیر است

$$\langle m_0 u^2 (1 - u^2/c^2)^{-1/2} \rangle = 3kT$$

که در آن  $m_0$  جرم سکون ذره و  $u$  سرعت آن است. بررسی کنید که در حالت فرین نسیتی، انرژی حرارتی میانگین هر ذره، دو برابر مقدار آن در حالت غیر نسیتی است.

۲۵.۳ عبارتی جنبشی را پیدا کنید که نشان دهد در یک سیستم بدون برهمکنش، مقدار میانگین کمیت  $\sum_i p_i q_i$  برابر با  $3PV$  است. با استفاده از این نتیجه نشان دهید که صرف نظر از ملاحظات نسیتی  $PV = NkT$  است.

۲۶.۳ ویژه مقدار انرژی یک نوسانگر هماهنگ  $s$  بعدی را می‌توان به صورت زیر نوشت

$$\epsilon_j = (j + \frac{s}{4}) \hbar \omega \quad j = 0, 1, 2, \dots$$

نشان دهید زامین تراز انرژی، ضریبی به صورت  $\frac{(j+s-1)!}{j!(s-1)!}$  دارد. تابع پارش و خواص ترمودینامیکی سیستمی شامل  $N$  نوسانگر با چنین شرایطی را به دست آورید و نتیجهٔ خود را با سیستم مشابهی شامل  $sN$  نوسانگر یک‌بعدی مقایسه کنید. بویژه، نشان دهید که پتانسیل شیمیایی  $\mu_s$  برابر است با  $s\mu_1$ .

۲۷.۳ عبارتی مجانبی برای کمیت  $\ln g(E)$ ، برای سیستمی شامل  $N$  نوسانگر هماهنگ کوانتومی به دست آورید. این کار را با استفاده از عکس رابطه (۷.۴.۳) و تابع پارش (۱۵.۸.۳) انجام دهید. با استفاده از این نتیجه، نشان دهید که

$$\frac{S}{Nk} = \left( \frac{E}{N\hbar\omega} + \frac{1}{4} \right) \ln \left( \frac{E}{N\hbar\omega} + \frac{1}{4} \right) - \left( \frac{E}{N\hbar\omega} - \frac{1}{4} \right) \ln \left( \frac{E}{N\hbar\omega} - \frac{1}{4} \right).$$

[راهنمایی: از روش داروین - فالر استفاده کنید.]

۲۸.۳ (آ) هنگامی که سیستمی شامل  $N$  نوسانگر با انرژی کل  $E$  در تعادل حرارتی باشد، احتمال اینکه نوسانگر خاصی از بین آنها در حالت کوانتومی  $n$  باشد، چقدر است؟ [راهنمایی: از عبارت (۲۵.۸.۳) استفاده کنید.] نشان دهید برای  $N \gg 1$  و  $R \gg n$

$$P_n \approx \frac{(\bar{n})^n}{(\bar{n} + 1)^{n+1}}$$

$$\bar{n} = \frac{R}{N}.$$

(ب) هنگامی که گاز ایده آلی شامل  $N$  ملکول تک اتمی با انرژی کل  $E$  در حالت تعادل گرمایی است، نشان دهید احتمال اینکه ملکول خاصی دارای انرژی در همسایگی  $\varepsilon$  باشد، متناسب است با  $\exp(-\beta\varepsilon)$  که در آن  $\beta = \frac{3N}{2E}$ .

[راهنمایی: از عبارت (۱۶.۵.۳) استفاده کرده و فرض کنید  $N \gg 1$  و  $E \gg \varepsilon$ .]

۲۹.۳ انرژی پتانسیل یک نوسانگر ناهماهنگ یک بعدی را می توان به صورت زیر نوشت

$$V(q) = cq^2 - gq^3 - fq^4$$

که در آن  $c, g, f$  ثابتهای مثبتی هستند و  $g$  و  $f$  می توانند بسیار کوچک باشند. نشان دهید که سهم جملات ناهماهنگ در ظرفیت گرمایی نوسانگر - که کلاسیکی فرض می شود - برابر است با

$$\frac{3}{4} k^2 \left( \frac{f}{c^2} + \frac{5}{4} \frac{g^2}{c^3} \right) T$$

و به این ترتیب، مقدار میانگین مختصه مکان ( $q$ ) به صورت زیر خواهد بود

$$\frac{3}{4} \frac{gkT}{c^2}.$$

۳۰.۳ ترازهای انرژی یک نوسانگر ناهماهنگ کوانتومی را می توان به شکل زیر تقریب زد:

$$\varepsilon_n = \left( n + \frac{1}{4} \right) \hbar\omega - x \left( n + \frac{1}{4} \right)^2 \hbar\omega; \quad n = 0, 1, 2, \dots$$

پارامتر  $x$ ، معمولاً خیلی کوچکتر از ۱ و نشان دهنده درجه ناهماهنگی است. نشان دهید گرمای ویژه

سیستمی متشکل از  $N$  نوسانگر برای مرتبه اول  $x$  و مرتبه چهارم  $u (\equiv \hbar\omega / kT)$  به وسیله رابطه زیر مشخص می شود

$$C = Nk \left[ \left( 1 - \frac{1}{12}u^2 + \frac{1}{240}u^4 \right) + 4x \left( \frac{1}{u} + \frac{1}{80}u^3 \right) \right].$$

توجه کنید که جمله اصلاحی با دما افزایش می یابد.

۳۱.۳ با توجه به مطالب بخش ۸.۳، مکانیک استاتیک سیستمی شامل  $N$  «نوسانگر فرمی» که تنها به وسیله دو ویژه مقدار  $0$  و  $\varepsilon$  معین می شوند را مورد مطالعه قرار دهید.

۳۲.۳ حالات کوانتومی مجاز برای یک سیستم فیزیکی معین عبارتند از (یک) گروهی از  $g_1$  حالت مشابه که همگی دارای انرژی یکسان  $\varepsilon_1$  هستند و (دو) گروهی از  $g_2$  حالت مشابه با انرژی مشترک  $\varepsilon_2 > \varepsilon_1$ . نشان دهید آنتروپی چنین سیستمی با رابطه زیر مشخص می شود

$$S = -k [p_1 \ln(p_1 / g_1) + p_2 \ln(p_2 / g_2)].$$

که در آن  $p_1$  و  $p_2$ ، به ترتیب احتمال این هستند که سیستم در حالت مربوط به گروه ۱ یا گروه ۲ باشد:

$$p_1 + p_2 = 1.$$

(آ) با این فرض که  $p_2$  ها به وسیله یک توزیع بندادی، معین شده باشند، نشان دهید

$$S = k \left[ \ln g_1 + \ln \left\{ 1 + \left( \frac{g_2}{g_1} \right) e^{-x} \right\} + \frac{x}{1 + \left( \frac{g_2}{g_1} \right) e^{-x}} \right]$$

که در آن  $x = \frac{\varepsilon_2 - \varepsilon_1}{kT}$ ، مثبت فرض می شود. حالت خاص  $g_1 = g_2 = 1$  را با حالت نوسانگر فرمی مسأله قبل مقایسه کنید.

(ب) عبارت قبل برای  $S$  را با استفاده از تابع پارش سیستم اثبات کنید.

(پ) بررسی کنید که در حد  $T \rightarrow 0$  و  $S \rightarrow k \ln g_1$  و سپس این نتیجه را از نظر فیزیکی تفسیر کنید.

۳۳.۳ سولفات گادولینیوم که دو قطبی مغناطیسی ملکولی آن  $7.2 \times 10^{-23}$  amp-m<sup>2</sup> است، هنگام پارامغناطیس شدن تا دمای چند درجه کلوین از تئوری لانگوین پیروی می کند؟ درجه اشباع مغناطیسی این نمک را در دمای ۲ K در میدانی با چگالی شار ۲ weber/m<sup>2</sup> تعیین کنید.

۳۴.۳ اکسیژن یک گاز پارامغناطیس است که از تئوری پارامغناطیس لانگوین پیروی می کند. پذیرفتاری آن در واحد حجم، در دمای ۲۹۳ K و در فشار جو،  $1.8 \times 10^{-6}$  mks است. گشتاور مغناطیسی ملکولی تعیین کرده و آن را با یک مگنتون بوهر (که بسیار نزدیک به  $9.27 \times 10^{-24}$  amp-m<sup>2</sup> است) مقایسه کنید.

۳۵.۳ (آ) یک سیستم گازی شامل  $N$  ملکول دو اتمی بدون برهمکنش را در نظر بگیرید که هر کدام

از آنها دارای گشتاور دو قطبی الکتریکی  $\mu$  بوده و در میدان الکتریکی خارجی با شدت  $E$  قرار گرفته است. انرژی یک ملکول، توسط انرژی جنبشی دورانی و انتقالی به اضافه انرژی پتانسیل قطبشی در میدان اعمالی به صورت زیر داده می شود

$$\varepsilon = \frac{p^2}{2m} + \left\{ \frac{p_{\theta}^2}{2I} + \frac{p_{\phi}^2}{2I \sin^2 \theta} \right\} - \mu E \cos \theta$$

که  $I$  همان گشتاور لختی ملکولی است. ترمودینامیک این سیستم که شامل قطبش الکتریکی و ثابت دی الکتریک است را بررسی کنید. فرض کنید که (یک) سیستم کلاسیک است و (دو)

$$|\mu E| \ll kT \quad [16]$$

(ب) ملکول  $H_2O$  دارای یک گشتاور (ممان) دو قطبی الکتریکی به اندازه  $1.8 \times 10^{-18}$  e.s.u است. بر اساس نظریه قبل، ثابت دی الکتریک بخار را در دمای  $100^\circ C$  و در فشار جو محاسبه کنید.

۳۶.۳ یک زوج دو قطبی الکتریکی  $\mu$  و  $\mu'$  که به ترتیب در راستاهای  $(\theta, \phi)$  و  $(\theta', \phi')$  جهتگیری کرده اند را در نظر گرفته و فاصله  $R$  بین مراکز آنها را ثابت فرض کنید. انرژی پتانسیل در این جهتگیری با رابطه زیر تعیین می شود

$$-\frac{\mu \mu'}{R^3} \{ 2 \cos \theta \cos \theta' - \sin \theta \sin \theta' \cos(\phi - \phi') \}.$$

حال، تصور کنید که این دو قطبها در تعادل گرمایی باشند و جهتگیری آنها توسط یک توزیع بندادی کنترل شود. نشان دهید که نیروی میانگین بین دو قطبها در دماهای بالا، از رابطه زیر پیروی می کند

$$- 2 \frac{\mu \mu'}{kT} \frac{\hat{R}}{R^3}$$

$\hat{R}$ ، برداری واحد در جهت خط واصل مراکز است.

۳۷.۳ ارزیابی تقریب دما بالای تابع پارش یک سیستم شامل دو قطبهای مغناطیسی نشان می دهد که ثابت کوری  $C_J$  توسط رابطه زیر معین می شود

$$C_J = \frac{N \cdot g^2 \mu_B^2}{k} \frac{1}{m^2}.$$

با استفاده از این رابطه، رابطه (۲۶.۹.۳) را به دست آورید.

۳۸.۳ با جایگذاری انتگرال به جای جمع در رابطه (۱۸.۹.۳)،  $Q_1(\beta)$  دو قطبی مغناطیسی داده شده را محاسبه کرده و ترمودینامیک آن را بررسی کنید. این نتایج را با نتایج حاصل از تئوری لانگوین مقایسه کنید.

۳۹.۳ اتمهای بخار نقره که هر یک دارای دو قطبی مغناطیسی  $(g=2, J=\frac{1}{2})$  هستند، در جهت موازی یا پاد موازی با میدان مغناطیسی اعمال شده قرار می‌گیرند. کسر اتمهای موازی یا پاد موازی با میدانی که دارای چگالی شار  $1 \text{ weber/m}^2$  است را در دمای  $1000 \text{ K}$  معین کنید.

۴۰.۳ (آ) نشان دهید برای هر ماده‌ای که قابلیت مغناطیس‌پذیری دارد، ظرفیتهای گرمایی در میدان ثابت  $H$  و در مغناطش ثابت  $M$  با رابطه زیر به هم مربوط هستند

$$C_H - C_M = -T \left( \frac{\partial H}{\partial T} \right)_M \left( \frac{\partial M}{\partial T} \right)_H.$$

(ب) نشان دهید برای یک ماده پارامغناطیس که تابع قانون کوری است، داریم

$$C_H - C_M = \frac{CH^2}{T^2}$$

که  $C$  در سمت راست این رابطه، نشان‌دهنده ثابت کوری نمونه است.

۴۱.۳ سیستمی شامل  $N$  اسپین در دمای منفی ( $E > 0$ ) در تماس با یک دماسنج گازی ایده‌آل شامل  $N'$  ملکول قرار گرفته است. طبیعت حالت تعادل متقابل آنها چگونه خواهد بود؟ دمای مشترک آنها، منفی خواهد بود یا مثبت و چگونه تحت تأثیر کسر  $\frac{N'}{N}$  قرار خواهند گرفت؟

۴۲.۲ سیستمی شامل  $N$  دو قطبی مغناطیسی که در بخش ۱۰.۳ در هنگرد بندادی کوچک مورد مطالعه قرار گرفته را در نظر بگیرید. تعداد میکروحالات  $\Omega(N, E)$  قابل دسترس برای سیستم در انرژی  $E$  را مشخص کنید و کمیت‌های  $S(N, E)$  و  $T(N, E)$  را محاسبه نمایید. نتایج خود را با معادلات (۸.۱۰.۳) و (۹.۱۰.۳) مقایسه کنید.

۴۳.۳ سیستمی از ذرات باردار (غیر دو قطبی) که تابع مکانیک کلاسیک و آمار کلاسیک هستند را در نظر بگیرید. نشان دهید که پذیرفتاری مغناطیسی این سیستم صفر است (قضیه بوهر - ون لیوون<sup>۱</sup>). توجه کنید که هامیلتونی این سیستم در حضور میدان مغناطیس  $H (= \nabla \times A)$  تابعی از کمیت‌های  $p_j + (e_j/c)A(r_j)$  است. اکنون باید نشان دهید که تابع پارش این سیستم مستقل از میدان اعمالی است.

## یادداشتها

[۱] در ادامه، سطوح انرژی  $E_r$  به صورت کمیت‌هایی کاملاً مکانیکی و مستقل از دمای سیستم ظاهر

می شوند. برای مطالعه بیشتر که شامل «ترازهای انرژی وابسته به دما» نیز باشد به الکاک<sup>۱</sup> و لندزبرگ<sup>۲</sup> (۱۹۵۷) مراجعه کنید.

[۲] برای مطالعه بیشتر در مورد ضرایب لاگرانژ به ترهار و ورگلد<sup>۳</sup> (۱۹۶۶) و به بخش اول پیوست (پ) مراجعه کنید.

[۳] برای یک حاصل تقسیم مشترک (اگر وجود داشته باشد)، این به هیچ وجه قید مهمی نیست و می توان آن را با انتخاب واحدی از انرژی که متناظراً بزرگتر باشد از میان برداشت.

[۴] این کار نیز چندان اهمیت ندارد، چرا که با انجام این کار تنها صفر درجه انرژی را انتقال می دهیم. به این ترتیب، انرژی میانگین  $U$  به صورت  $U - E$  خواهد بود، اما باز هم می توان آن را به عنوان  $U$  در نظر گرفت.

[۵] این، قابل مشاهده است با توجه به اینکه (یک) یک تابع تحلیلی باید در همه جا مشتق یکتایی داشته باشد (بنابراین، در حالت مورد بررسی ما، باید بدون توجه به جهتی که از نقطه  $x$  عبور می کنیم صفر باشد) و (دو) با استفاده از شرایط کوشی - ریمان تحلیلی، مشتق دوم تابع نسبت به  $y$  باید «برابر و معکوس» مشتق دوم نسبت به  $x$  باشد.

[۶] در واقع این حقیقت دارد که برای  $\mathcal{N}$  های بزرگ، می توان از سهم سایر قسمتهای دایره صرف نظر کرد. دلیل شهودی این امر این است که جمله  $(\omega, z^{Er})$  که تشکیل دهنده تابع  $f(z)$  است تنها در نقطه  $z = x$  دیگری را «تقویت» می کند. در هر جای دیگر این قید وجود دارد که میان فازها اختلاف وجود داشته باشد، بطوری که در همه دیگر نقاط دایره،  $|f(z)| < f(x)$ . در اینجا تنها عامل مؤثر بر توزیع نسبی  $[\frac{|f(z)|}{f(x)}]^{\mathcal{N}}$  است. این عبارت برای  $1 \gg \mathcal{N}$  کاملاً قابل چشم پوشی خواهد بود. برای توضیح دقیق و بیشتر موضوع، به صفحات ۳۱ تا ۳۳ شرو دینگر (۱۹۶۰) رجوع کنید.

[۷] البته، اگر حالت پایه سیستم، تهکن باشد (با ضریب  $\Omega$ )، آنگاه آنتروپی حالت پایه مخالف صفر خواهد بود و با عبارت  $k \ln \Omega$  داده می شود؛ به معادله (۱۴) نگاه کنید.

[۸] قبلاً توجه کافی در مورد ضریب  $h^{2N}$  داده شده است. ضریب  $N!$  از ملاحظات بخشهای ۵.۱ و ۶.۱ ناشی می شود: این ضریب اساساً از این واقعیت سرچشمه می گیرد که ذرات تشکیل دهنده سیستم مورد نظر، در نهایت تمیزناپذیرند. برای مشاهده اثبات کامل به بخش ۵.۵ رجوع کنید.

[۹] برای جزئیات این برآورد، به صفحات ۱۶۵ تا ۱۶۸ کوبو (۱۹۶۵) رجوع کنید.

[۱۰] در آینده خواهیم دید که این اکستریم در حقیقت یک بیشینه بوده و بسیار تیز است.



[۱۱] مشاهده می‌کنیم که اگر  $\beta$  مختصه‌ای فضایی باشد، آنگاه مقدار حدی آن با «محل‌هایی روی دیوارهٔ مخزن» مطابق خواهد بود. بر همین اساس، انرژی پتانسیل سیستم بی‌نهایت خواهد شد. از سوی دیگر، اگر  $\beta$  مختصهٔ تکانه‌ای باشد آنگاه مقادیر حدی آن  $\pm \infty$  خواهد بود که در این حالت انرژی جنبشی سیستم بی‌نهایت خواهد شد.

[۱۲] اشاره می‌کنیم که جمع‌زنی روی ذرات مختلف سیستم که در تعریف ویریاال ظاهر می‌شود با انتگرالگیری روی سطح مخزن جایگزین شده است، به این دلیل ساده که درون مخزن هیچ سهمی ندارد.

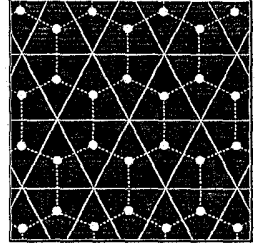
[۱۳] به‌خاطر داشته باشید که در مطالعهٔ فعلی انرژی جنبشی، دو قطبها را کاملاً نادیده گرفته‌ایم.

[۱۴] توجه داشته باشید در فرایند اخیر که طی آن اسپینها مجدداً جهتگیری می‌کنند (اکنون با تمایل بیشتر در جهت جدید میدان)، انرژی از زیر سیستم اسپینها به زیر سیستم شبکه شارش خواهد کرد و نه به‌صورت عکس. این امر با این واقعیت توافق دارد که دماهای منفی «گرمتر» از دماهای مثبتند؛ به‌فصل بعد مراجعه شود.

[۱۵] این نتیجه را با معادلهٔ (۳.۶.۳) مقایسه کنید.

[۱۶] گشتاورهای دو قطبی الکتریکی عموماً از مرتبهٔ  $10^{-18}$  e.s.u (یا یک واحد دمای) هستند. در یک میدان  $1 \text{ e.s.u} (= 300 \frac{\text{volts}}{\text{cm}})$  و در دمای  $300 \text{ K}$ ، پارامتر  $\beta \mu E$  از مرتبهٔ  $10^{-4}$  است.

## فصل ۴



## هنگرد بندادی بزرگ

در فصل قبل روابط مربوط به هنگرد بندادی را توضیح و گسترش دادیم و روشی را ارائه کردیم تا با استفاده از آن بتوانیم خواص ترمودینامیکی مختلف مربوط به یک سیستم فیزیکی معین را استخراج نماییم. سودمندی این دستاوردها توسط مثالهایی که در مورد آنها بحث کردیم، بوضوح آشکار شد. مطالب ارائه شده در این فصل این سودمندی را آشکارتر خواهند کرد. به هر حال با توجه به محدودیت استفاده از فرمول بندی هنگرد بندادی برای تعدادی از مسائل فیزیکی و شیمیایی به نظر می رسد که لازم است عمومیت بیشتری به این فرمول بندی داده شود. انگیزه تعمیم این فرمول بندی از نظر فیزیکی، همان است که ما را وادار به تعمیم هنگرد بندادی کوچک، به هنگرد بندادی کرد (دقیقاً گام طبیعی بعد از این مرحله). دلیل اصلی این تعمیم، از این واقعیت ناشی می شود که نه تنها انرژی سیستم، بلکه تعداد ذرات هم هیچ گاه به شیوه ای «مستقیم» اندازه گیری نشده اند، بلکه از طریق بررسی غیرمستقیم سیستم برآورد گردیده اند. بنابراین، از لحاظ مفهومی، می توان کمیت های  $E$  و  $N$  را متغیر در نظر گرفت و مقادیر انتظاری آنها، یعنی  $\langle E \rangle$  و  $\langle N \rangle$  را با استفاده از کمیت های ترمودینامیکی متناظر تعیین نمود.

روش بررسی آماری متغیرهای  $E$  و  $N$  بسیار واضح است: (یک) می توان سیستم  $A$  را مورد توجه قرار داد که در یک منبع بزرگ  $A'$  قرار گرفته و با آن تبادل انرژی و ذره دارد، یا (دو) می توان فرض کرد سیستم  $A$  عضوی از یک هنگرد بندادی بزرگ است که این خود شامل سیستم  $A$  و تعداد زیادی از کپیهای ذهنی (اعضای هنگرد حاصل از تبادل انرژی و ذره) است. نتایج نهایی هر یک از دو روش فوق، بطور مجانبی با هم برابرند.

## ۱.۴. تعادل بین یک سیستم و یک منبع ذره - انرژی (روش چشمه حرارتی)

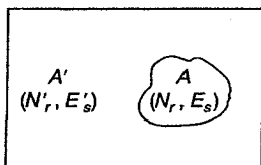
فرض کنید که سیستم مفروض  $A$  در منبع بزرگ  $A'$  قرار دارد و می تواند با آن تبادل انرژی و ذره

داشته باشد؛ شکل ۱.۴ را ببینید. انتظار می‌رود که پس از مدتی، سیستم و منبع به تعادل متقابلی دست یابند. به این ترتیب (و براساس بخش ۳.۱) سیستم و منبع دارای دمای مشترک  $T$  و پتانسیل شیمیایی مشترک  $\mu$  خواهند شد. کسری از تعداد کل ذرات  $N^{(0)}$  و کسری از انرژی کل  $E^{(0)}$  که سیستم  $A$  در هر زمان مشخص  $t$  می‌تواند اختیار کند، متغیر است (این مقادیر اصولاً می‌توانند هر مقداری بین صفر و یک را اختیار کنند). اگر در یک لحظه مشخص، سیستم  $A$  در یکی از حالت‌هایش که با تعداد  $N_r$  ذره و مقدار انرژی  $E_s$  مشخص می‌شود قرار داشته باشد، تعداد ذرات موجود در منبع،  $N'_r$  و انرژی آن،  $E'_s$  خواهد بود بطوری که

$$N_r + N'_r = N^{(0)} = \text{ثابت} \quad (۱)$$

و

$$E_s + E'_s = E^{(0)} = \text{ثابت} \quad (۲)$$



■ شکل ۱.۴. سیستم آماری موجود در یک منبع ذره-انرژی.

باز هم از آنجا که منبع، بسیار بزرگتر از سیستم مورد نظر فرض می‌شود، مقادیر  $N_r$  و  $E_s$  که دارای اهمیت تجربی هستند، به ترتیب در قیاس با مقادیر کلی  $N^{(0)}$  و  $E^{(0)}$  بسیار کوچکند. به این ترتیب برای تمامی مقاصد عملی داریم<sup>[۱]</sup>

$$\frac{N_r}{N^{(0)}} = \left( 1 - \frac{N'_r}{N^{(0)}} \right) \ll 1 \quad (۳)$$

و

$$\frac{E_s}{E^{(0)}} = \left( 1 - \frac{E'_s}{E^{(0)}} \right) \ll 1. \quad (۴)$$

حال با استفاده از روش موجود در بخش ۱.۳، احتمال اینکه سیستم  $A$  در زمان مشخص  $t$  در حالت  $(N_r, E_s)$  باشد (یعنی  $P_{r,s}$ ) مستقیماً متناسب است با تعداد میکروحالت‌های  $\Omega'(N'_r, E'_s)$  که منبع می‌تواند برای ماکروحالت متناظر  $(N'_r, E'_s)$  داشته باشد. به این ترتیب

$$P_{r,s} \propto \Omega'(N^{(0)} - N_r, E^{(0)} - E_s). \quad (۵)$$

با توجه به روابط (۳) و (۴) می‌توان نوشت

$$\begin{aligned} \ln \Omega' (N^{(\circ)} - N_r, E^{(\circ)} - E_s) &= \ln \Omega' (N^{(\circ)}, E^{(\circ)}) \\ &+ \left( \frac{\partial \ln \Omega'}{\partial N'} \right)_{N' = N^{(\circ)}} (-N_r) + \left( \frac{\partial \ln \Omega'}{\partial E'} \right)_{E' = E^{(\circ)}} (-E_s) + \dots \\ &\approx \ln \Omega' (N^{(\circ)}, E^{(\circ)}) + \frac{\mu'}{kT'} N_r - \frac{1}{kT'} E_s; \end{aligned} \quad (۶)$$

فرمولهای (۳.۲.۱)، (۷.۲.۱)، (۳.۳.۱) و (۵.۳.۱) را ببینید. در اینجا،  $\mu'$  و  $T'$ ، به ترتیب پتانسیل شیمیایی و دمای منبع هستند (بنابراین، به منظور برقراری تعادل باید دما و پتانسیل شیمیایی سیستم هم باشند). با استفاده از روابط (۵) و (۶)، می‌توان به نتیجه مورد نظر رسید

$$P_{r,s} \propto \exp(-\alpha N_r - \beta E_s) \quad (۷)$$

که

$$\alpha = -\mu/kT, \quad \beta = 1/kT. \quad (۸)$$

پس از بهنجارش خواهیم داشت

$$P_{r,s} = \frac{\exp(-\alpha N_r - \beta E_s)}{\sum_{r,s} \exp(-\alpha N_r - \beta E_s)}; \quad (۹)$$

جمع‌زنی در مخرج کسر، روی همه  $(N_r, E_s)$  حالت قابل دسترس برای سیستم  $A$  انجام می‌گیرد. لازم به تذکر است که عبارت نهایی  $P_{r,s}$ ، مستقل از انتخاب منبع است. حال، همین مسأله را از دیدگاه هنگرد بررسی می‌کنیم.

## ۲.۴. یک سیستم در یک هنگرد بنیادی بزرگ

هنگردی را در نظر بگیرید که شامل  $\mathcal{N}$  سیستم مشابه است (که می‌توان آنها را از ۱ تا  $\mathcal{N}$  شماره‌گذاری کرد). سیستم‌های موجود در این هنگرد به صورت متقابل در تعداد کل ذرات  $\mathcal{N}\bar{N}$  و در انرژی کل  $\mathcal{N}\bar{E}$  سهم هستند.<sup>[۲]</sup> فرض کنید  $n_{r,s}$ ، تعداد سیستم‌هایی که در زمان  $t$  دارای  $N_r$  ذره و مقدار انرژی  $E_s$  هستند را نشان دهد ( $r, s = 0, 1, 2, \dots$ ). به این ترتیب داریم

$$\sum_{r,s} n_{r,s} = \mathcal{N} \quad (الف)$$

$$\sum_{r,s} n_{r,s} N_r = \mathcal{N} \bar{N} \quad (\text{ب})$$

و

$$\sum_{r,s} n_{r,s} E_s = \mathcal{N} \bar{E}. \quad (\text{پ})$$

هر مجموعه  $\{n_{r,s}\}$  از اعداد  $n_{r,s}$  که شرایط محدودکننده رابطه (۱) را برآورده کند، نشان دهنده یکی از مدهای توزیع ذره و انرژی بین اعضای هنگرد خواهد بود. به علاوه، هریک از این مدهای توزیعی می تواند به  $W\{n_{r,s}\}$  روش متفاوت انجام گیرد که

$$W\{n_{r,s}\} = \frac{\mathcal{N}!}{\prod_{r,s} (n_{r,s}!)}. \quad (۲)$$

اکنون، محتمل ترین مد توزیع  $\{n_{r,s}^*\}$  را تعریف می کنیم، به صورتی که این مد رابطه (۲) را بیشینه کرده و شرایط محدودکننده (۱) را نیز ارضا کند. با توجه به بخش ۲.۳ و با استفاده از مشتقات ضمنی، برای یک هنگرد بندادی بزرگ خواهیم داشت

$$\frac{n_{r,s}^*}{\mathcal{N}} = \frac{\exp(-\alpha N_r - \beta E_s)}{\sum_{r,s} \exp(-\alpha N_r - \beta E_s)}; \quad (۳)$$

به رابطه متناظر (۱۰.۲.۳) برای هنگرد بندادی مراجعه کنید. از طرف دیگر، مقادیر انتظاری (یا میانگین) اعداد  $n_{r,s}$  را تعریف می کنیم:

$$\langle n_{r,s} \rangle = \frac{\sum'_{\{n_{r,s}\}} n_{r,s} W\{n_{r,s}\}}{\sum'_{\{n_{r,s}\}} W\{n_{r,s}\}} \quad (۴)$$

که جمع زنی پریم دار، روی تمام توزیعیهای مجموعه ای که شرایط محدودکننده (۱) را ارضا می کنند، انجام می گیرد. با استفاده از روش داروین - فالر، می توان رابطه ای مجانبی برای  $\langle n_{r,s} \rangle$  به دست آورد. تنها تفاوت موجود نسبت به مشتق متناظر موجود در بخش ۲.۳، این است که در این مورد باید با توابعی که بیش از یک متغیر (مختلط) دارند، کار کنیم. به هر حال مشتقگیری با روشی مشابه و با نتیجه ای مشابه انجام می گیرد

$$\lim_{\mathcal{N} \rightarrow \infty} \frac{\langle n_{r,s} \rangle}{\mathcal{N}} \simeq \frac{n_{r,s}^*}{\mathcal{N}} = \frac{\exp(-\alpha N_r - \beta E_s)}{\sum_{r,s} \exp(-\alpha N_r - \beta E_s)}; \quad (۵)$$

رابطه فوق، با رابطه (۹.۱.۴) مطابقت دارد. پارامترهای  $\alpha$  و  $\beta$  که هنوز تعیین نشده اند، توسط معادلات

زیر مشخص می شوند

$$\bar{N} = \frac{\sum_{r,s} N_r \exp(-\alpha N_r - \beta E_s)}{\sum_{r,s} \exp(-\alpha N_r - \beta E_s)} \equiv -\frac{\partial}{\partial \alpha} \left\{ \ln \sum_{r,s} \exp(-\alpha N_r - \beta E_s) \right\} \quad (۶)$$

و

$$\bar{E} = \frac{\sum_{r,s} E_s \exp(-\alpha N_r - \beta E_s)}{\sum_{r,s} \exp(-\alpha N_r - \beta E_s)} \equiv -\frac{\partial}{\partial \beta} \left\{ \ln \sum_{r,s} \exp(-\alpha N_r - \beta E_s) \right\}; \quad (۷)$$

در رابطه فوق، کمیت‌های  $\bar{N}$  و  $\bar{E}$  معین فرض شده‌اند.

### ۳.۴. ویژگی‌های فیزیکی کمیت‌های مختلف آماری

به منظور ایجاد ارتباط بین آمار هنگرد بندادی بزرگ و ترمودینامیک سیستم مورد مطالعه، کمیت  $q$  را

معرفی می‌کنیم

$$q \equiv \ln \left\{ \sum_{r,s} \exp(-\alpha N_r - \beta E_s) \right\}; \quad (۱)$$

این کمیت، تابعی از متغیرهای  $\alpha$  و  $\beta$  و همه  $E_s$  هاست. با مشتق‌گیری از  $q$  و به کارگیری روابط (۵.۲.۴)،

(۶.۲.۴) و (۷.۲.۴) رابطه زیر به دست می‌آید

$$dq = -\bar{N} d\alpha - \bar{E} d\beta - \frac{\beta}{\mathcal{N}} \sum_{r,s} \langle n_{r,s} \rangle dE_s \quad (۲)$$

بطوری که

$$d(q + \alpha \bar{N} + \beta \bar{E}) = \beta \left( \frac{\alpha}{\beta} d\bar{N} + d\bar{E} - \frac{1}{\mathcal{N}} \sum_{r,s} \langle n_{r,s} \rangle dE_s \right). \quad (۳)$$

برای تفسیر سمت راست این رابطه، عبارت داخل پرانتز را با قانون اول ترمودینامیک مقایسه می‌کنیم، یعنی

$$\delta Q = d\bar{E} + \delta W - \mu d\bar{N} \quad (۴)$$

که نمادهای مختلف، معانی معمول خود را دارند. اکنون، تناظر زیر اجتناب‌ناپذیر به نظر می‌آید

$$\delta W = -\frac{1}{\mathcal{N}} \sum_{r,s} \langle n_{r,s} \rangle dE_s, \quad \mu = -\alpha/\beta \quad (۵)$$

نتیجه اینکه

$$d(q + \alpha \bar{N} + \beta \bar{E}) = \beta \delta Q. \quad (۶)$$

پارامتر  $\beta$  که عامل انتگرالگیری برای گرمای  $\delta Q$  است، باید با دمای خالص مبادله شده، برابر باشد؛ به این ترتیب داریم

$$\beta = 1/kT \quad (7)$$

پس

$$\alpha = -\mu/kT. \quad (8)$$

بنابراین، کمیت  $(q + \alpha\bar{N} + \beta\bar{E})$  با متغیر ترمودینامیکی  $\frac{S}{k}$  مشخص می‌شود. بر این اساس داریم

$$q = \frac{S}{k} - \alpha\bar{N} - \beta\bar{E} = \frac{TS + \mu\bar{N} - \bar{E}}{kT}. \quad (9)$$

به هر حال  $\mu\bar{N}$ ، برابر با انرژی آزاد گیبس سیستم ( $G$ ) بوده و در نتیجه برابر با  $(\bar{E} - TS + PV)$  است. پس، در نهایت خواهیم داشت

$$q \equiv \ln \left\{ \sum_{r,s} \exp(-\alpha N_r - \beta E_s) \right\} = \frac{PV}{kT} \quad (10)$$

معادله (۱۰)، ارتباطی اساسی را بین خواص ترمودینامیکی سیستم مفروض و آمار هنگرد بندادی بزرگ مربوطه ارائه می‌دهد؛ بنابراین این معادله، رابطه‌ای با اهمیت محوری در فرمول‌بندی‌ای است که در این فصل توسعه داده‌ایم و خواهیم داد.

برای رسیدن به نتایج بیشتر، پارامتر  $z$  را مطرح کرده و آن را به صورت زیر تعریف می‌کنیم

$$z \equiv e^{-\alpha} = e^{\mu/kT}; \quad (11)$$

پارامتر  $z$ ، تحت عنوان فوگاسیتی سیستم شناخته می‌شود. تابع پتانسیل  $q$  بر حسب  $z$  برابر خواهد بود با

$$q \equiv \ln \left\{ \sum_{r,s} z^{N_r} e^{-\beta E_s} \right\} \quad (12)$$

$$= \ln \left\{ \sum_{N_r=0}^{\infty} z^{N_r} Q_{N_r}(V, T) \right\} \quad (Q_r \equiv 1 \text{ با } ) \quad (13)$$

بطوری که می‌توانیم بنویسیم

$$q(z, V, T) \equiv \ln \mathcal{L}(z, V, T) \quad (14)$$

که در آن

$$\mathcal{L}(z, V, T) \equiv \sum_{N_r=0}^{\infty} z^{N_r} Q_{N_r}(V, T) \quad (Q_r \equiv 1) \quad (15)$$

توجه کنید برای اینکه از رابطه (۱۲) به (۱۳) برسیم، با ثابت نگهداشتن  $N_r$  عمل جمعزنی را (به صورت ذهنی) روی مقادیر انرژی  $E_r$  انجام داده‌ایم که نتیجه‌اش تابع پارش  $Q_{N_r}(V, T)$  است. البته، وابستگی  $Q_{N_r}$  به  $V$ ، از وابستگی  $E$  به  $V$  ناشی می‌شود. باز هم برای رسیدن از رابطه (۱۳) به (۱۴)، جمعزنی به صورت ذهنی روی همه اعداد  $N_r$  یعنی  $0, 1, 2, \dots, \infty$  صورت گرفته است. بنابراین، تابع پارش بزرگ  $\mathcal{L}(z, V, T)$  سیستم به وجود می‌آید. پس، تابع پتانسیل  $q$  که از قبل آن را با  $\frac{PV}{kT}$  مشخص کرده‌ایم، لگاریتم تابع پارش بزرگ است.

به نظر می‌رسد که برای ارزیابی تابع پارش بزرگ  $\mathcal{L}(z, V, T)$ ، ناچاریم از روش ارزیابی معمول تابع پارش  $Q(N, V, T)$  استفاده کنیم. این کار اصولاً درست است؛ در عمل، ارزیابی صریح تابع پارش در بسیاری از موارد بسیار دشوار است ولی با ارزیابی تابع پارش بزرگ، پیشرفت قابل توجهی حاصل می‌شود. بخصوص این کار زمانی صحیح است که با سیستمی که در آن آثار آمار کوانتومی یا برهمکنشهای بین ذره‌ای دارای اهمیت هستند، مواجهه شویم (بخشهای ۲.۶ و ۱۰.۹ را ببینید). در این صورت، ارزش فرمول بندی هنگرد بندادی بزرگ آشکار می‌شود.

حال در موقعیتی هستیم که می‌توانیم تعداد زیادی از کمیت‌های ترمودینامیکی یک سیستم مفروض را با استفاده از پتانسیل  $q$  آن استنتاج کنیم. برای فشار یک سیستم داریم

$$P(z, V, T) = \frac{kT}{V} q(z, V, T) \equiv \frac{kT}{V} \ln \mathcal{L}(z, V, T). \quad (16)$$

با قرار دادن  $N$  به جای  $\bar{N}$  و  $U$  به جای  $\bar{E}$ ، و با استفاده از روابط (۶.۲.۴)، (۷.۲.۴) و (۱۱) خواهیم داشت

$$N(z, V, T) = z \left[ \frac{\partial}{\partial z} q(z, V, T) \right]_{V, T} = kT \left[ \frac{\partial}{\partial \mu} q(\mu, V, T) \right]_{V, T} \quad (17)$$

و

$$U(z, V, T) = - \left[ \frac{\partial}{\partial \beta} q(z, V, T) \right]_{z, V} = kT^2 \left[ \frac{\partial}{\partial T} q(z, V, T) \right]_{z, V}. \quad (18)$$

با حذف  $z$  بین روابط (۱۶) و (۱۷)، می‌توان به معادله حالت - بطور مثال رابطه  $(P, V, T)$  - سیستم دست یافت. از سوی دیگر با حذف  $z$  بین روابط (۱۷) و (۱۸)،  $U$ ، به صورت تابعی از  $N, V, T$  به دست می‌آید که این بسادگی به گرمای ویژه در حجم ثابت به صورت  $\left( \frac{\partial U}{\partial T} \right)_{N, V}$  منجر می‌شود. انرژی آزاد هلمهولتز هم برابر خواهد بود با

$$A = N\mu - PV = NkT \ln z - kT \ln \mathcal{L}(z, V, T)$$



$$= -kT \ln \frac{\mathcal{L}(z, V, T)}{z^N} \quad (19)$$

می‌توان رابطه (۱۹) را با رابطه مربوط به هنگرد بندادی  $A = -kT \ln Q(N, V, T)$  مقایسه کرد (مسئله ۲.۴). در نهایت، آنتروپی سیستم به شکل زیر محاسبه می‌شود

$$S = \frac{U - A}{T} = kT \left( \frac{\partial q}{\partial T} \right)_{z, V} - Nk \ln z + kq. \quad (20)$$

#### ۴.۴ مثالها

اکنون دو مسئله ساده را مطالعه می‌کنیم، با این هدف آشکار که نشان دهیم روش پتانسیل  $q$  چگونه کار می‌کند. در واقع، این کار برای نشان دادن قدرت این روش نیست چرا که در اینجا تنها مسائلی را مورد بررسی قرار می‌دهیم که بتوانیم آنها را بر اساس همان روشهای فصلهای قبل هم حل کنیم. توانایی واقعی این روش جدید، تنها زمانی آشکار می‌شود که به مطالعه مسائلی شامل آثار آمار کوانتومی یا آثار حاصل از برهمکنش بین ذرات پردازیم. بسیاری از این قبیل مسائل در باقیمانده متن ظاهر می‌شوند.

**مسئله اول**، مسئله مربوط به گاز کلاسیک ایده آل است. در بخش ۵.۳، نشان داده شد که تابع پارش  $Q_N(V, T)$  این سیستم را می‌توان به صورت زیر نوشت

$$Q_N(V, T) = \frac{[Q_1(V, T)]^N}{N!} \quad (1)$$

که در آن  $Q_1(V, T)$ ، تابع پارش یک تک ذره منفرد است. قبل از هر چیز باید به این نکته توجه کرد که رابطه (۱)، هیچ قیدی روی ذراتی که درجه‌های آزادی حرکت داخلی دارند، اعمال نمی‌کند. این درجات آزادی، در صورت وجود، فقط از طریق  $Q_1$  روی نتایج تأثیرگذار خواهند بود. اشاره به این نکته هم لازم به نظر می‌رسد که ضرب  $N!$  در مخرج، از این حقیقت ناشی می‌شود که ذرات تشکیل دهنده گاز، در حقیقت تمیزنناپذیرند. نکته‌ای که ارتباطی نزدیک با تمیزنناپذیری ذرات دارد، جایگزیده نبودن آنهاست، چرا که در غیراین صورت امکان تشخیص ذرات از طریق جایگاههایشان وجود خواهد داشت. (به عنوان مثال، این را با سیستمی از نوسانگرهای هماهنگ که در بخش ۸.۳ بررسی شد مقایسه کنید.) اکنون به این دلیل که ذرات ما جایگزیده نیستند، ذرات می‌توانند در هر جایی از فضای قابل دسترس قرار بگیرند. در نتیجه، تابع  $Q_1$  مستقیماً با  $V$  متناسب خواهد بود

$$Q_1(V, T) = Vf(T) \quad (2)$$

که در اینجا  $f(T)$  فقط تابعی از دماست. به این ترتیب، تابع پارش بزرگ گاز برابر خواهد بود با

$$\mathcal{L}(z, V, T) = \sum_{N_r=0}^{\infty} z^{N_r} Q_{N_r}(V, T) = \sum_{N_r=0}^{\infty} \frac{\{zVf(T)\}^{N_r}}{N_r!}$$

$$= \exp \{zVf(T)\} \quad (۳)$$

که از آن داریم

$$q(z, V, T) = zVf(T). \quad (۴)$$

روابط (۱۶.۳.۴) تا (۲۰.۳.۴) به نتایج زیر منجر می شوند

$$P = zkTf(T), \quad (۵)$$

$$N = zVf(T), \quad (۶)$$

$$U = zVkT^{\gamma} f'(T), \quad (۷)$$

$$A = NkT \ln z - zVkTf(T) \quad (۸)$$

و

$$S = -Nk \ln z + zVk \{Tf'(T) + f(T)\}. \quad (۹)$$

با حذف  $z$  بین روابط (۵) و (۶)، به معادله حالت سیستم می رسیم

$$PV = NkT. \quad (۱۰)$$

یادآور می شویم که رابطه (۱۰)، مستقل از شکل تابع  $f(T)$  است. سپس، با حذف  $z$  بین روابط (۶) و

(۷) خواهیم داشت

$$U = NkT^{\gamma} f'(T) / f(T) \quad (۱۱)$$

و در نتیجه

$$C_V = Nk \frac{\gamma T f(T) f'(T) + T^{\gamma} \{f(T) f''(T) - [f'(T)]^{\gamma}\}}{[f(T)]^{\gamma}}. \quad (۱۲)$$

در ساده ترین شرایط، تابع  $f(T)$  می تواند با توان مشخصی از  $T$ ، تناسب مستقیم داشته باشد. با فرض اینکه

$f(T) \propto T^n$ ، روابط (۱۱) و (۱۲) را می توان به شکل زیر بازنویسی کرد

$$U = n(NkT) \quad (الف ۱۱)$$

و

$$C_V = n(Nk). \quad (۱۲الف)$$

در چنین شرایطی، فشار، دارای تناسب مستقیم (با ثابت تناسب  $\frac{1}{n}$ ) با چگالی انرژی گاز است. توجه شود که حالت  $n = \frac{3}{2}$ ، متناظر با یک گاز غیر نسبی و حالت  $n = 3$ ، متناظر با یک گاز کاملاً نسبی است. در پایان با حذف  $z$  بین رابطه (۶) و روابط (۸) و (۹)،  $A$  و  $S$  را به صورت توابعی از  $N$ ،  $V$  و  $T$  به دست می آوریم. این کار اساساً مطالعه ما را درباره گاز کلاسیکی ایده آل کامل می کند.

مسئله دوم، مربوط به سیستمی از ذرات مستقل و جایگزیده است. این مدل از برخی جنبه ها، مدلی تقریبی از یک جامد است. از دیدگاه ریاضی، این مسئله شبیه به مسئله مربوط به سیستمی از نوسانگرهای هماهنگ است. در هر دو حالت، کمیت های میکروسکوپی تشکیل دهنده سیستم، متقابلاً تمیز ناپذیرند. تابع پارش  $Q_N(V, T)$  چنین سیستمی، عبارت خواهد بود از

$$Q_N(V, T) = [Q_1(V, T)]^N. \quad (۱۳)$$

در عین حال با توجه به طبیعت جایگزیده ذرات، تابع پارش ذره منفرد  $Q_1(V, T)$  اساساً مستقل از حجم اشغال شده توسط سیستم است. پس، می توان نوشت

$$Q_1(V, T) = \phi(T) \quad (۱۴)$$

که در آن  $\phi(T)$  فقط تابعی از دماست. به این ترتیب، تابع پارش بزرگ سیستم برابر خواهد بود با

$$\mathcal{L}(z, V, T) = \sum_{N_r=0}^{\infty} [z\phi(T)]^{N_r} = [1 - z\phi(T)]^{-1}; \quad (۱۵)$$

بوضوح، مقدار کمیت  $z\phi(T)$  باید کمتر از یک باشد بطوری که جمع روی  $N_r$  همگرا شود. خواص ترمودینامیکی سیستم سادگی از رابطه (۱۵) پیروی می کنند. برای فشار داریم

$$P \equiv \frac{kT}{V} q(z, T) = -\frac{kT}{V} \ln \{1 - z\phi(T)\}. \quad (۱۶)$$

از آنجا که  $z$  و  $T$  هر دو متغیرهایی فزونورند، سمت راست رابطه (۱۶)، زمانی که حجم به بی نهایت میل کند ( $V \rightarrow \infty$ )، از بین می رود. در نتیجه، در حد ترمودینامیکی، فشار سیستم برابر با صفر می شود ( $P = 0$ ).<sup>[۴]</sup> با استفاده از روابط (۱۷.۳.۴) تا (۲۰.۳.۴) قادریم سایر کمیت های مورد نظرمان را به صورت

زیر محاسبه کنیم

$$N = \frac{z\phi(T)}{1 - z\phi(T)} \quad (۱۷)$$

$$U = \frac{zkT^{\gamma} \phi'(T)}{1 - z\phi(T)} \quad (18)$$

$$A = NkT \ln z + kT \ln \{1 - z\phi(T)\} \quad (19)$$

و

$$S = -Nk \ln z - k \ln \{1 - z\phi(T)\} + \frac{zkT \phi'(T)}{1 - z\phi(T)}. \quad (20)$$

از رابطه (۱۷) خواهیم داشت

$$z\phi(T) = \frac{N}{N+1} \approx 1 - \frac{1}{N} \quad (N \gg 1). \quad (21)$$

که نتیجه می شود

$$1 - z\phi(T) = \frac{1}{N+1} \approx \frac{1}{N}. \quad (22)$$

به این ترتیب روابط (۱۷) تا (۲۰) را می توان به شکل زیر نوشت

$$U/N = kT^{\gamma} \phi'(T) / \phi(T) \quad (\text{الف } 18)$$

$$A/N = -kT \ln \phi(T) + O\left(\frac{\ln N}{N}\right) \quad (\text{الف } 19)$$

و

$$S/Nk = \ln \phi(T) + T \phi'(T) / \phi(T) + O\left(\frac{\ln N}{N}\right). \quad (\text{الف } 20)$$

با جایگزین کردن  $\phi(T)$  به صورت

$$\phi(T) = [2 \sinh(\hbar\omega / 2kT)]^{-1} \quad (23)$$

در این روابط، نتایج مربوط به سیستمی شامل نوسانگرهای هماهنگ یک بعدی کوانتومی به دست می آیند. از سوی دیگر، با جایگذاری عبارت زیر، به نتایج مربوط به سیستمی از نوسانگرهای هماهنگ یک بعدی کلاسیکی دست خواهیم یافت

$$\phi(T) = kT / \hbar\omega. \quad (24)$$

در اینجا به عنوان یک نتیجه، مسأله تعادل جامد - بخار را مورد بررسی قرار می دهیم. سیستم خالصی را در نظر بگیرید که در آن دو فاز جامد و بخار در تعادل هستند و در محفظه ای به حجم  $V$  و در دمای  $T$  نگهداری می شوند. از آنجا که فازها برای تبادل ذرات آزادند، حالتی از تعادل متقابل (جامد - بخار)

ایجاب می‌کند که پتانسیلهای شیمیایی آنها با هم برابر باشند؛ به این معنی که هر دو فاز دارای فوگاسیتی مشترکی هستند. فوگاسیتی حالت گازی ( $z_g$ ) به صورت زیر مشخص می‌شود، معادله (۶) را ببینید،

$$z_g = \frac{N_g}{V_g f(T)} \quad (۲۵)$$

که در رابطه فوق،  $N_g$  تعداد ذراتی است که در حالت گازی قرار دارند و  $V_g$ ، حجم اشغال شده توسط این ذرات است؛ در یک مورد نوعی  $V_g \simeq V$ . از سوی دیگر، فاز جامد ( $z_s$ ) هم با استفاده از رابطه (۲۱) به دست می‌آید

$$z_s \simeq \frac{1}{\phi(T)}. \quad (۲۶)$$

با مساوی قرار دادن روابط (۲۵) و (۲۶)، چگالی تعادلی ذرات در حالت بخار به صورت زیر به دست می‌آید

$$N_g/V_g = f(T)/\phi(T). \quad (۲۷)$$

حال، اگر چگالی حالت گازی به اندازه کافی پایین و دمای سیستم به اندازه کافی بالا باشد، فشار بخار ( $P$ ) از رابطه زیر به دست خواهد آمد

$$P = \frac{N_g}{V_g} kT = kT \frac{f(T)}{\phi(T)}. \quad (۲۸)$$

در حالت خاصی که بخار را تک اتمی در نظر بگیریم، تابع  $f(T)$  به شکل زیر نوشته خواهد شد

$$f(T) = (\sqrt{\pi} m k T)^{3/2} / h^3. \quad (۲۹)$$

از سوی دیگر، اگر بتوان حالت جامد را با مجموعه‌ای از نوسانگرهای سه‌بعدی که همگی دارای بسامد یکسان  $\omega$  هستند تقریب زد (مدل اینشتین)، تابع  $\phi(T)$  به صورت زیر به دست خواهد آمد

$$\phi(T) = [\sqrt{2} \sinh(\hbar\omega / \sqrt{2} k T)]^{-3}. \quad (۳۰)$$

باید توجه داشت که در اینجا، تفاوت مهمی وجود دارد. یک اتم در یک جامد، از نظر انرژی پایدارتر از یک اتم آزاد است. این، پاسخ این سؤال است که چرا برای جدا کردن اتمهای جامد از یکدیگر مقدار معینی انرژی اولیه لازم است. فرض کنید  $\varepsilon$ ، نشان‌دهنده این مقدار انرژی به ازای هر اتم باشد که به نوعی ایجاب می‌کند صفرهای طیف انرژی  $\varepsilon_g$  و  $\varepsilon_s$  - که به ترتیب به تابعهای (۲۹) و (۳۰) منجر می‌شوند - نسبت به یکدیگر به اندازه  $\varepsilon$  جابه‌جا شده باشند. با مقایسه‌ای صحیح بین تابعهای  $f(T)$  و  $\phi(T)$  این مطلب

روشنتر می شود. به عنوان یک نتیجه، برای فشار بخار خواهیم داشت

$$P = kT \left( \frac{\sqrt{2\pi m k T}}{h} \right)^{3/2} [\sqrt{2} \sinh(\hbar\omega / \sqrt{2} k T)]^2 e^{-\varepsilon/kT} \quad (31)$$

توجه شود که رابطه (۲۷) شرط لازم برای شکل گیری فاز جامد را در اختیار ما می گذارد. این شرط آشکارا به صورت زیر است

$$N > V \frac{f(T)}{\phi(T)} \quad (32)$$

که  $N$ ، تعداد کل ذرات سیستم است. به علاوه، لازم است که داشته باشیم

$$T < T_c \quad (33)$$

که  $T_c$ ، دمای مشخصه سیستم است و با رابطه زیر تعیین می شود

$$\frac{f(T_c)}{\phi(T_c)} = \frac{N}{V} \quad (34)$$

هنگامی که هر دو فاز وجود داشته باشند،  $N_g(T)$  مقداری را خواهد داشت که توسط رابطه (۲۷) مشخص می شود، در حالی که باقیمانده  $(N - N_g)$  حالت جامد را به وجود می آورد.

## ۵.۴ افت و خیز چگالی و انرژی در هنگرد بندادی بزرگ: تطابق با دیگر هنگردها

در یک هنگرد بندادی کامل، متغیرهای  $E$  و  $N$  می توانند برای هر یک از اعضای هنگرد، مقداری بین صفر تا بی نهایت را اختیار کند. بنابراین، به نظر می رسد که هنگرد بندادی بزرگ باید با هنگردهای قبلی (یعنی هنگرد بندادی و هنگرد بندادی کوچک) تفاوت داشته باشد. به هر حال، تا جایی که مسأله به ترمودینامیک مربوط می شود، نتایج به دست آمده از هر یک از این هنگردها، با نتایج حاصل از دو هنگرد دیگر یکسان است. بنابراین، با وجود تفاوت های ظاهری آشکار، رفتار کلی یک سیستم فیزیکی معین در هر نوع هنگرد دلخواه، عملاً یکسان است. دلیل اصلی این موضوع این است که «افت و خیزهای نسبی» در مقادیر کمیتهایی که در یک هنگرد از عضو به عضو دیگر تغییر می کنند، عملاً قابل چشم پوشی هستند. بنابراین، با وجود محیط های مختلفی که هنگردهای متفاوت برای یک سیستم فیزیکی ایجاد می کنند، رفتار کلی سیستم به صورت قابل ملاحظه تحت تأثیر قرار نمی گیرد.

برای نشان دادن اهمیت این موضوع، باید افت و خیزهای نسبی در چگالی ذرات  $n$  و انرژی  $E$  یک سیستم فیزیکی مشخص را در هنگرد بندادی بزرگ به دست آوریم. به یاد می آوریم

$$\bar{N} = \frac{\sum_{r,s} N_r e^{-\alpha N_r - \beta E_s}}{\sum_{r,s} e^{-\alpha N_r - \beta E_s}} \quad (1)$$

که بسادگی رابطه زیر نتیجه می شود

$$\left( \frac{\partial \bar{N}}{\partial \alpha} \right)_{\beta, E_s} = -\bar{N}^{\gamma} + \bar{N}^{\gamma} \quad (2)$$

بنابراین،

$$\overline{(\Delta N)^{\gamma}} \equiv \bar{N}^{\gamma} - \bar{N}^{\gamma} = - \left( \frac{\partial \bar{N}}{\partial \alpha} \right)_{T, V} = kT \left( \frac{\partial \bar{N}}{\partial \mu} \right)_{T, V} \quad (3)$$

از رابطه (۳)، میانگین مربعی نسبی افت و خیز چگالی ذرات  $n \left( = \frac{N}{V} \right)$  به دست می آید

$$\frac{\overline{(\Delta n)^{\gamma}}}{\bar{n}^{\gamma}} = \frac{\overline{(\Delta N)^{\gamma}}}{\bar{N}^{\gamma}} = \frac{kT}{\bar{N}^{\gamma}} \left( \frac{\partial \bar{N}}{\partial \mu} \right)_{T, V} \quad (4)$$

رابطه فوق را می توان بر حسب متغیر  $v \left( = \frac{V}{N} \right)$  به صورت زیر نمایش داد

$$\frac{\overline{(\Delta n)^{\gamma}}}{\bar{n}^{\gamma}} = \frac{kT v^{\gamma}}{V^{\gamma}} \left( \frac{\partial (V/v)}{\partial \mu} \right)_{T, V} = - \frac{kT}{V} \left( \frac{\partial v}{\partial \mu} \right)_{T} \quad (5)$$

برای تبدیل نتیجه فوق به یک شکل کاربردیتز، از رابطه ترمودینامیکی زیر بهره می گیریم

$$d\mu = v dP - s dT \quad (6)$$

که بر اساس آن (در دمای ثابت  $T$ )  $d\mu = v dP$ . به این ترتیب رابطه (۵) به شکل زیر نوشته می شود

$$\frac{\overline{(\Delta n)^{\gamma}}}{\bar{n}^{\gamma}} = - \frac{kT}{V} \frac{1}{v} \left( \frac{\partial v}{\partial P} \right)_{T} = \frac{kT}{V} \kappa_T \quad (7)$$

که در آن  $\kappa_T$  تراکم پذیری سیستم در دمای ثابت است.

میانگین مربعی نسبی افت و خیز در چگالی ذرات یک سیستم معین، بطور معمول از مرتبه  $N^{-\frac{1}{\gamma}}$  است و از این رو می توان از آن چشم پوشی کرد. در هر حال، موارد استثنایی هم وجود دارند همانند مواردی که در آنها با شرایط مربوط به گذار فاز مواجهیم. در چنین شرایطی، تراکم پذیری یک سیستم معین می تواند به صورت فزاینده ای افزایش یابد، همان گونه که توسط یک منحنی «تخت» تقریبی دما ثابت مشخص گردیده است. تحت این شرایط، مشتق  $\left( \frac{\partial v}{\partial P} \right)_{T}$  و در نتیجه کمیت  $\kappa_T$  می تواند بخوبی

از مرتبه  $N$  باشند که در این صورت میانگین مربعی نسبی افت و خیز چگالی ذرات  $n$  می‌تواند از مرتبه ۱ باشد. به همین دلیل، در محدوده گذار فاز، بویژه در نقاط بحرانی، انتظار وجود افت و خیزهای شدیدی را در چگالی ذرات سیستم خواهیم داشت. چنین افت و خیزهایی واقعاً وجود دارند و برای پدیده‌ای نظیر تعادل فاز مایع - بخار بحرانی به حساب می‌آیند. واضح است که در چنین شرایطی، فرمول‌بندی هنگرد بندادی بزرگ می‌تواند به نتایجی منجر شود که لزوماً با نتایج حاصل از هنگرد بندادی مربوطه یکسان نباشند. در این موارد، فرمول‌بندی هنگرد بندادی بزرگ ترجیح داده می‌شود چرا که تنها این هنگرد می‌تواند تصویر صحیحی از حالت فیزیکی حقیقی را نشان دهد.

حال به بررسی افت و خیزهای انرژی سیستم می‌پردازیم. پس از طی مراحل معمول، به رابطه زیر

می‌رسیم

$$\begin{aligned} \overline{(\Delta E)^2} &\equiv \overline{E^2} - \overline{E}^2 = - \left( \frac{\partial \overline{E}}{\partial \beta} \right)_{z, V} \\ &= kT^2 \left( \frac{\partial U}{\partial T} \right)_{z, V} \end{aligned} \quad (8)$$

برای درک بهتر، رابطه (۸) را می‌توان به صورت زیر هم نمایش داد

$$\left( \frac{\partial U}{\partial T} \right)_{z, V} = \left( \frac{\partial U}{\partial T} \right)_{N, V} + \left( \frac{\partial U}{\partial N} \right)_{T, V} \left( \frac{\partial N}{\partial T} \right)_{z, V} \quad (9)$$

که در آن  $N$  به جای  $\bar{N}$  به کار رفته است. با در نظر گرفتن این حقیقت که

$$N = - \left( \frac{\partial}{\partial \alpha} \ln \mathcal{L} \right)_{\beta, V}, \quad U = - \left( \frac{\partial}{\partial \beta} \ln \mathcal{L} \right)_{\alpha, V} \quad (10)$$

داریم

$$\left( \frac{\partial N}{\partial \beta} \right)_{\alpha, V} = \left( \frac{\partial U}{\partial \alpha} \right)_{\beta, V} \quad (11)$$

و در نتیجه

$$\left( \frac{\partial N}{\partial T} \right)_{z, V} = \frac{1}{T} \left( \frac{\partial U}{\partial \mu} \right)_{T, V} \quad (12)$$

با قرار دادن روابط (۹) و (۱۲) در رابطه (۸)، و با توجه به اینکه کمیت  $\left( \frac{\partial U}{\partial T} \right)_{N, V}$  در واقع معادل ظرفیت

گرمایی ویژه است، رابطه زیر را به دست خواهیم آورد



$$\overline{(\Delta E)^2} = kT^2 C_V + kT \left( \frac{\partial U}{\partial N} \right)_{T,V} \left( \frac{\partial U}{\partial \mu} \right)_{T,V} \quad (13)$$

در نهایت، با استفاده از روابط (۳.۶.۳) و (۳) خواهیم داشت

$$\overline{(\Delta E)^2} = \langle (\Delta E)^2 \rangle_{\text{can}} + \left\{ \left( \frac{\partial U}{\partial N} \right)_{T,V} \right\}^2 \overline{(\Delta N)^2} \quad (14)$$

رابطه (۱۴) کاربرد فراوانی دارد. این رابطه بیانگر این موضوع است که میانگین مربعی افت و خیز انرژی  $E$  یک سیستم در هنگرد بندادی بزرگ، برابر با مقدار آن در هنگرد بندادی به علاوه سهم ناشی از افت و خیز ذره شماره  $N$  است. باز هم باید به این نکته توجه کرد که تحت شرایط معمول، میانگین مربعی نسبی افت و خیز چگالی انرژی سیستم، عملاً قابل چشم‌پوشی است. با این حال، باز هم می‌توان در محدوده گذار فاز با کمک جمله دوم رابطه، افت و خیزهای شدید غیر معمولی را در مقادیر این متغیرها ایجاد کرد.

## مسائل

۱.۴ نشان دهید آنتروپی یک سیستم در هنگرد بندادی بزرگ را می‌توان به صورت زیر نوشت

$$S = -k \sum_{r,s} P_{r,s} \ln P_{r,s}$$

که  $P_{r,s}$  از معادله (۹.۱.۴) به دست می‌آید.

۲.۴ صحت گفته زیر را تأیید کرده و نتیجه را از نظر فیزیکی تشریح کنید: «در حد ترمودینامیکی (جایی که خواص فزونور سیستم بی‌نهایت بزرگ می‌شوند، در حالی که ویژگیهای نافزونور ثابت باقی می‌مانند)، پتانسیل  $q$  سیستم را می‌توان تنها با در نظر گرفتن بزرگترین عبارت در جمع

$$\sum_{N_r=0}^{\infty} z^{N_r} Q_{N_r}(V, T)$$

محاسبه کرد.»

۳.۴ مخزنی به حجم  $V^{(0)}$  محتوی  $N^{(0)}$  ملکول است. با این فرض که هیچ‌گونه ارتباطی بین مکانهای ملکولهای مختلف وجود ندارد، احتمال  $p(N, V)$  اینکه فضایی به حجم  $V$  (واقع در هر مکانی در مخزن) دقیقاً شامل  $N$  ملکول باشد را محاسبه کنید.

(آ) نشان دهید  $\bar{N} = N^{(0)} p$  و  $\frac{1}{2} \{N^{(0)} p(1-p)\}^2 = (\Delta N)_{r.m.s.}$  که در آن  $p = \frac{V}{V^{(0)}}$ .

(ب) نشان دهید اگر  $N^{(0)} p^{(0)}$  و  $N(1-p)$  هر دو اعداد بزرگی باشند، تابع  $p(N, V)$  شکل گاوسی خواهد داشت.

(ج) به علاوه، اگر  $1 \ll P$  و  $N \gg N^{(0)}$ ، نشان دهید که تابع  $p(N, V)$  شکل یک توزیع پواسون را خواهد گرفت

$$p(N) = e^{-\bar{N}} \frac{\bar{N}^N}{N!}$$

۴.۴ «احتمال اینکه یک سیستم در یک هنگرد بندادی بزرگ دقیقاً  $N$  ذره داشته باشد، با رابطه

$$p(N) = \frac{z^N Q_N(V, T)}{\mathcal{L}(z, V, T)}$$

مشخص می شود.»

صحت عبارت بالا را بررسی کنید و نشان دهید در مورد یک گاز کلاسیکی ایده آل، توزیع ذرات بین اعضای یک هنگرد بندادی بزرگ، دقیقاً همانند یک توزیع پواسون است. مقدار جذر میانگین مربعی  $(\Delta N)$  برای این سیستم را، هم از طریق فرمول کلی (۳.۵.۴) و هم از طریق توزیع پواسون محاسبه کرده و نشان دهید که هر دو نتیجه یکسانند.

۵.۴ نشان دهید که عبارت (۲۰.۳.۴) در مورد آنتروپی یک سیستم در هنگرد بندادی بزرگ می تواند به صورت

$$S = k \left[ \frac{\partial}{\partial T} (Tq) \right]_{\mu, V}$$

نیز نوشته شود.

۶.۴ تابع  $Y(N, \gamma, T)$  به صورت

$$Y(N, \gamma, T) = \int_0^{\infty} Q(N, V, T) e^{\gamma V} dV$$

داده شده است. چه تعبیر فیزیکی ای باید به پارامتر  $\gamma$  نسبت داده شود تا تابع  $Y$ ، نسبت مستقیمی با ترمودینامیک داشته باشد؟ طرحی را برای به دست آوردن کمیت های مختلف ترمودینامیکی یک سیستم فیزیکی معین از تابع  $Y$  ارائه کرده و با اشاره به چند مثال ساده آن را تشریح کنید.

۷.۴ یک سیستم کلاسیکی را در نظر بگیرید که از ملکولهای دو اتمی بدون برهمکنش تشکیل شده و در جعبه ای به حجم  $V$  در دمای  $T$  محبوس شده است. هامیلتونی یک ملکول منفرد، از رابطه

$$H(r_1, r_2, p_1, p_2) = \frac{1}{2m} (p_1^2 + p_2^2) + \frac{1}{4} k |r_1 - r_2|^2$$

به دست می آید. ترمودینامیک این سیستم، از جمله وابستگی کمیت  $\langle r_{12}^2 \rangle$  به  $T$  را بررسی کنید.

۸.۴ تابع پارش بزرگ یک سیستم گازی با اتمهای «مغناطیسی» (با  $J = \frac{1}{4}$  و  $g = 2$ ) را تعیین کنید که این سیستم می تواند علاوه بر انرژی جنبشی، بسته به جهتگیری این اتمها نسبت به میدان مغناطیسی اعمال شده  $H$  دارای انرژی پتانسیل مغناطیسی برابر با  $\mu_B H$  یا  $-\mu_B H$  باشد. عبارتی را برای مغناطش سیستم به دست آورده و محاسبه کنید که در دما و حجم ثابت، وقتی میدان مغناطیسی از  $H$  به صفر کاهش پیدا می کند، چه مقدار گرما از سیستم خارج می شود.

۹.۴ مسأله تعادل جامد - بخار (بخش ۴.۴) را با تنظیم تابع پارش بزرگ سیستم بررسی کنید.

۱۰.۴ سطحی با  $N_0$  مرکز جذب سطحی، دارای  $N (\leq N_0)$  ملکول گاز است که در آن جذب شده اند. نشان دهید که پتانسیل شیمیایی ملکولهای جذب شده، با رابطه

$$\mu = kT \ln \frac{N}{(N_0 - N)a(T)}$$

داده می شود که در آن  $a(T)$ ، تابع پارش یک ملکول جذب شده منفرد است. مسأله را با ساخت تابع پارش بزرگ و نیز تابع پارش سیستم حل کنید.

[از برهمکنشهای بین ملکولی ملکولهای جذب شده صرف نظر کنید.]

۱۱.۴ حالت تعادل بین فاز گازی و فاز جذب شده در یک سیستم تک مؤلفه ای را بررسی کنید. نشان دهید در حالت گازی، فشار توسط معادله لانگمور<sup>۱</sup>

$$P_g = \frac{\theta}{1 - \theta} \times (\text{تابعی مشخصی از دما})$$

داده می شود که در آن  $\theta$ ، کسر تعادلی محلهای جذب شده است که توسط ملکولهای جذب شده اشغال شده اند.

۱۲.۴ نشان دهید برای یک سیستم در هنگرد بندادی بزرگ، رابطه زیر برقرار است

$$\overline{\{NE\}} - \overline{N\overline{E}} = \left( \frac{\partial U}{\partial N} \right)_{T,V} \overline{(\Delta N)^2}$$

۱۳.۴ کمیت  $J$  را به صورت

$$J = E - N\mu = TS - PV$$

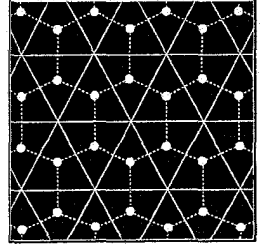
تعریف کرده ایم. نشان دهید برای یک سیستم در هنگرد بندادی رابطه زیر صادق است

$$\overline{(\Delta J)^2} = kT^2 C_V + \left\{ \left( \frac{\partial U}{\partial N} \right)_{T,V} - \mu \right\}^2 \overline{(\Delta N)^2}.$$

### یادداشتها

- [۱] به خاطر داشته باشید که  $A$  در اینجا می‌تواند «بخش» نسبتاً کوچکی از سیستم مفروض  $A^{(0)}$  باشد، در حالی که  $A'$  نشان‌دهنده «بقیه»  $A^{(0)}$  است. این امر دورنمایی واقعاً عملی از فرمول‌بندی بزرگ کانونی به دست می‌دهد.
- [۲] برای ساده شدن مطلب می‌توانیم از این پس نمادهای  $\bar{E}$  و  $\bar{N}$  را به جای  $\langle E \rangle$  و  $\langle N \rangle$  مورد استفاده قرار دهیم.
- [۳] این کمیت ابتدا توسط کرامرز<sup>۱</sup> که آن را پتانسیل  $q$  نامید، معرفی شد.<sup>۲</sup>
- [۴] در ادامه خواهیم دید که در حقیقت  $P$  مانند  $\frac{\ln N}{N}$  از بین می‌رود.

# فصل ۵



## فرمول بندی آمار کوانتومی

مفاد تئوری هنگرد که در فصلهای ۲ تا ۴ توسعه داده شدند، بسیار کلی هستند؛ با وجود این، کاربردهایی که تا اینجا بررسی شده‌اند، محدود به سیستمهای کلاسیکی یا سیستمهای کوانتومی شامل اجزای تمیز پذیر بوده‌اند. وقتی با سیستمهای شامل اجزای تمیزناپذیر - اغلب سیستمهای فیزیکی این گونه‌اند - روبرو می‌شویم، مجبوریم ملاحظات فصلهای قبل را با دقت به کار ببریم. در این حالت درمی‌یابیم که تئوری هنگرد باید به‌زبانی بازنویسی شود که برای کارهای کوانتومی طبیعی‌تر باشد. این زبان، زبان عملگرها و توابع موج است. تا جایی که به آمار مربوط می‌شود، این بازنویسی تئوری، ایده فیزیکی جدیدی را معرفی نمی‌کند، با این وجود ما به‌ابزاری مجهز می‌شویم که برای مطالعه سیستمهای معمولی کوانتومی بسیار مناسب است. هنگامی که جزئیات چنین سیستمهایی را بررسی می‌کنیم، با مجموعه‌ای از مفاهیم جدید و تقریباً متفاوت فیزیکی مواجه می‌شویم. بطور خاص، درمی‌یابیم که حتی رفتار یک سیستم بدون برهمکنش، مثل گاز ایده‌آل، بطور قابل توجهی از الگوهایی که بر اساس رفتارهای کلاسیکی بنا شده‌اند، فاصله می‌گیرد. در صورت وجود برهمکنش، این الگو حتی پیچیده‌تر نیز خواهد شد. البته در محدوده دماهای بالا و چگالیهای کم، رفتارهای همه سیستمهای فیزیکی بطور مجانبی به آنچه که در سطوح کلاسیکی از آنها انتظار داریم میل می‌کند. در فرایند توصیف این نکته، بطور خودکار، به معیاری خواهیم رسید که به ما می‌گوید با یک سیستم فیزیکی معین، می‌توانیم به‌صورت کلاسیکی رفتار کنیم یا خیر. ضمناً، در تأیید روش به کار رفته در فصلهای قبل به شواهد دقیقی دست می‌یابیم؛ در این روش برای محاسبه عدد  $\Gamma$  میکروحالت‌های (مطابق با یک ماکرو حالت معین) یک سیستم داده شده از حجم  $\omega$  ی ناحیه مربوط به فضای فاز آن، از عبارت  $\Gamma \approx \frac{\omega}{h^f}$  استفاده می‌کنیم که  $f$  تعداد «درجات آزادی» در مسأله است.

### ۱.۵. نظریه کوانتومی هنگرد: ماتریس چکالی

هنگردی را از  $\mathcal{N}$  سیستم یکسان در نظر می‌گیریم که در آن  $1 \ll \mathcal{N}$ . این سیستمها توسط یک

هایلمتوین [معمولی] که می تواند با عملگر  $\hat{H}$  نشان داده شود، مشخص می شوند. در زمان  $t$ ، حالت های فیزیکی سیستم های مختلف در هنگرد، با توابع موج  $\psi(r_i, t)$  مشخص می شوند که  $r_i$  نشان دهنده مختصات مکان مرتبط با سیستم تحت بررسی است. فرض می کنیم  $\psi^k(r_i, t)$  تابع موج [بهنجار شده] مشخص کننده حالت فیزیکی ای باشد که در آن،  $k$  امین سیستم از هنگرد در لحظه  $t$  در حال رخ دادن است؛ طبیعتاً  $k = 1, 2, \dots, N$  است. تغییرات زمانی تابع  $\psi^k(t)$  با معادله شرودینگر<sup>[۱]</sup> تعیین خواهد شد

$$\hat{H}\psi^k(t) = i\hbar\dot{\psi}^k(t). \quad (1)$$

با معرفی یک مجموعه کامل از توابع راست هنجار  $\phi_n$ ، تابع موج  $\psi^k(t)$  می تواند به صورت زیر نوشته شود

$$\psi^k(t) = \sum_n a_n^k(t)\phi_n \quad (2)$$

که در آن

$$a_n^k(t) = \int \phi_n^* \psi^k(t) d\tau; \quad (3)$$

در اینجا  $\phi_n^*$ ، نشان دهنده مزدوج مختلط  $\phi_n$  است، درحالی که  $d\tau$ ، عنصر حجمی فضای مختصات سیستم مفروض را نمایش می دهد. آشکارا، حالت فیزیکی سیستم  $k$  ام می تواند بر حسب ضرایب  $a_n^k(t)$  توصیف شود. تغییرات زمانی این ضرایب، توسط روابط زیر داده می شود

$$i\hbar\dot{a}_n^k(t) = i\hbar \int \phi_n^* \dot{\psi}^k(t) d\tau = \int \phi_n^* \hat{H} \psi^k(t) d\tau$$

$$\begin{aligned} &= \int \phi_n^* \hat{H} \left\{ \sum_m a_m^k(t) \phi_m \right\} d\tau \\ &= \sum_m H_{nm} a_m^k(t) \end{aligned} \quad (4)$$

که در آن

$$H_{nm} = \int \phi_n^* \hat{H} \phi_m d\tau \quad (5)$$

اهمیت فیزیکی ضرایب  $a_n^k(t)$  از معادله (۲) آشکار می شود. این ضرایب، دامنه های احتمال برای سیستم های متفاوت هنگرد هستند که در حالت های متفاوت  $\phi_n$  قرار دارند. عدد  $|a_n^k(t)|^2$ ، احتمالی را ارائه می کند که اندازه گیری در زمان  $t$ ، سیستم  $k$  ام هنگرد را در حالت خاص  $\phi_n$  بیاید. واضح است که رابطه زیر باید به ازای همه  $k$  ها برقرار باشد

$$\sum_n |a_n^k(t)|^2 = 1. \quad (6)$$

اکنون، عملگر چگالی  $\hat{\rho}(t)$  که توسط عناصر ماتریس تعریف شده است را معرفی می‌کنیم

$$\rho_{mn}(t) = \frac{1}{\mathcal{N}} \sum_{k=1}^{\mathcal{N}} \{a_m^k(t) a_n^{k*}(t)\}; \quad (7)$$

واضح است عنصر ماتریس  $\rho_{mn}(t)$  میانگین هنگردی کمیت  $a_m(t) a_n^*(t)$  است که به‌عنوان یک قاعده، از عضوی به‌عضو دیگر در هنگرد تغییر می‌کند. بویژه، عنصر قطری  $\rho_{nn}(t)$  میانگین هنگردی احتمال  $|a_n(t)|^2$  است که خود یک میانگین [کوانتومی] است. در نتیجه، در اینجا با یک فرایند میانگین‌گیری مضاعف مواجه می‌شویم: یک بار ناشی از جنبه احتمالی توابع موج و یک بار هم ناشی از جنبه آماری هنگرد. اکنون، کمیت  $\rho_{mn}(t)$  احتمال این را نشان می‌دهد که سیستم بطور تصادفی انتخاب شده از هنگرد، در زمان  $t$  در حالت  $\phi_n$  یافت شود. با توجه به معادلات (۶) و (۷)

$$\sum_n \rho_{nn} = 1. \quad (8)$$

اکنون، معادله حرکت را برای ماتریس چگالی  $\rho_{mn}(t)$  تعیین می‌کنیم. با استفاده از معادلات قبلی به‌دست می‌آوریم

$$\begin{aligned} i\hbar \dot{\rho}_{mn}(t) &= \frac{1}{\mathcal{N}} \sum_{k=1}^{\mathcal{N}} [i\hbar \{ \dot{a}_m^k(t) a_n^{k*}(t) + a_m^k(t) \dot{a}_n^{k*}(t) \}] \\ &= \frac{1}{\mathcal{N}} \sum_{k=1}^{\mathcal{N}} \left[ \left\{ \sum_l H_{ml} a_l^k(t) \right\} a_n^{k*}(t) - a_m^k(t) \left\{ \sum_l H_{nl}^* a_l^{k*}(t) \right\} \right] \\ &= \sum_l \{ H_{ml} \rho_{ln}(t) - \rho_{ml}(t) H_{ln} \} \\ &= (\hat{H}\hat{\rho} - \hat{\rho}\hat{H})_{mn}; \quad (9) \end{aligned}$$

در اینجا از این حقیقت استفاده شده که با توجه به‌خصلت هرمیتی عملگر  $\hat{H}$ ، رابطه  $H_{nl}^* = H_{ln}$  برقرار است. با استفاده از نمادگذاری جابه‌جاپذیری، معادله (۹) را می‌توان به‌صورت زیر نوشت

$$i\hbar \dot{\hat{\rho}} = [\hat{H}, \hat{\rho}]_- \quad (10)$$

معادله (۱۰) متناظر با معادله کوانتومی رابطه کلاسیکی (۱۰.۲.۲) لیوویل است. همان‌گونه که در گذار از یک معادله حرکت در مکانیک کلاسیک به‌مشابه آن در مکانیک کوانتومی انتظار می‌رود، براکت پواسون  $[p, H]$ ، جای خود را به‌جابه‌جاگر  $\frac{(\hat{\rho}\hat{H} - \hat{H}\hat{\rho})}{i\hbar}$  داده است.

اگر سیستم داده‌شده در حالت تعادل فرض شود، هنگرد متناظر آن باید ساکن باشد، یعنی  $\dot{\rho}_{mn} = 0$ . بنابراین، معادلات (۹) و (۱۰) بیانگر آن هستند که برای در نظر گرفتن چنین حالتی: (یک) عملگر چگالی  $\hat{\rho}$  باید تابع صریحی از عملگر هامیلتونی  $\hat{H}$  باشد (زیرا در آن صورت دو عملگر الزاماً جابه‌جاپذیرند) و

(دو) هامیلتونی نباید بطور صریح به زمان وابسته باشد. به بیان دیگر، باید داشته باشیم:  $\hat{\rho} = \hat{\rho}(\hat{H})$  (یک) و  $\hat{H} = 0$ . اکنون، اگر توابع اصلی  $\phi_n$ ، ویژه توابع هامیلتونی باشند، آنگاه ماتریسهای  $H$  و  $\rho$ ، قطری خواهند بود

$$H_{mn} = E_n \delta_{mn}, \quad \rho_{mn} = \rho_n \delta_{mn}. \quad (11)$$

عنصر قطری  $\rho_n$ ، معیاری از احتمال این است که سیستم به صورت تصادفی انتخاب شده (و در هر زمانی) از هنگرد، در ویژه حالت  $\phi_n$  یافت شود. طبیعتاً این عنصر قطری وابسته به ویژه مقدار متناظر  $E_n$  هامیلتونی است؛ به هر حال ماهیت دقیق این وابستگی توسط «نوع» هنگردی که قصد ایجاد آن را داریم، تعیین می شود.

در هر نمایش دیگری، ماتریس چگالی می تواند قطری باشد یا نباشد. هر چند بطور کلی، متقارن خواهد بود<sup>۱</sup>

$$\rho_{mn} = \rho_{nm}. \quad (12)$$

دلیل فیزیکی این تقارن این است که در تعادل آماری، تمایل یک سیستم فیزیکی برای انتقال از یک حالت (در نمایش جدید) به حالت دیگر، بایستی با تمایل (هم اندازه) به انتقال بین همان حالتها در جهت عکس موازنه شود. این شرط تعادل در جزئیات، برای حفظ یک توزیع متعادل درون هنگرد ضروری است. نهایتاً مقدار انتظاری یک کمیت فیزیکی  $G$  که از نظر دینامیکی با یک عملگر  $\hat{G}$  نشان داده می شود را بررسی می کنیم. این مقدار توسط رابطه زیر داده می شود

$$\langle G \rangle = \frac{1}{\mathcal{N}} \sum_{k=1}^{\mathcal{N}} \int \psi^k * \hat{G} \psi^k d\tau. \quad (14)$$

بر حسب ضرایب  $a_n^k$

$$\langle G \rangle = \frac{1}{\mathcal{N}} \sum_{k=1}^{\mathcal{N}} \left[ \sum_{m,n} a_n^{k*} a_m^k G_{nm} \right] \quad (15)$$

که در آن

$$G_{nm} = \int \phi_n^* \hat{G} \phi_m d\tau. \quad (16)$$

با معرفی ماتریس چگالی  $\rho$ ، معادله (۱۵) به شکل زیر درمی آید

$$\langle G \rangle = \sum_{m,n} \rho_{mn} G_{nm} = \sum_m (\hat{\rho} \hat{G})_{mm} = \text{Tr}(\hat{\rho} \hat{G}). \quad (17)$$

با فرض  $\hat{A} = \hat{G}$  که در اینجا  $\hat{A}$  عملگر واحد است، خواهیم داشت

۱. در اصل کتاب فرمول (۱۲) نیامده است، ما نیز برای جلوگیری از اشتباه در ارجاعات بعدی از اصلاح آن صرف نظر کردیم.



$$\text{Tr}(\hat{\rho}) = 1 \quad (18)$$

که با معادله (۸) یکسان است. در اینجا لازم است اشاره کنیم که اگر توابع موج اصلی  $\psi^k$  بهنجار نباشند، آنگاه به جای رابطه فوق، مقدار انتظاری  $\langle G \rangle$  توسط فرمول زیر داده خواهد شد

$$\langle G \rangle = \frac{\text{Tr}(\hat{\rho} \hat{G})}{\text{Tr}(\hat{\rho})} \quad (19)$$

با در نظر گرفتن ساختار ریاضی فرمولهای (۱۷) و (۱۹)، ملاحظه می شود که مقدار انتظاری هر کمیت فیزیکی  $G$  بوضوح مستقل از انتخاب پایه  $\{\phi_n\}$  است که واقعاً هم باید همین طور باشد.

## ۲.۵. استاتیک هنگردهای متفاوت

### (الف) هنگرد میکروبندادی

ساختار هنگرد میکروبندادی، بر پایه این فرضیه بنا شده که سیستمهای تشکیل دهنده هنگرد، توسط تعداد ثابتی از ذرات  $N$ ، حجم ثابت  $V$  و انرژی ای متعلق به بازه  $(E - \frac{1}{4}\Delta, E + \frac{1}{4}\Delta)$  که در آن  $E \ll \Delta$  است، توصیف شده اند. آنگاه تعداد کل میکروحالتهای متمایز قابل حصول برای یک سیستم، توسط نماد  $\Gamma(N, V, E; \Delta)$  نشان داده می شود. با این فرض که هر یک از این میکروحالتها احتمال وقوع یکسانی با سایر میکروحالتها دارد، تئوری ما وارد «گونه اصل موضوعه» می گردد که از آن اغلب به عنوان اصل بنیادین تساوی احتمالات برای حالتهاى مختلف قابل حصول یاد می شود. به همین علت، ماتریس چگالی  $\rho_{mn}$  (که در نمایش انرژی، باید ماتریسی قطری باشد) به شکل زیر خواهد بود

$$\rho_{mn} = \rho_n \delta_{mn} \quad (1)$$

با

$$\rho_n = \begin{cases} \frac{1}{\Gamma} & \text{برای هر یک از حالتهاى قابل حصول} \\ 0 & \text{برای همه حالتهاى دیگر} \end{cases} \quad (2)$$

که در آن شرط بهنجارش (۱۸.۱.۵) بوضوح برقرار است. همان طور که از قبل می دانیم، ترمودینامیک سیستم دقیقاً از عبارتی مربوط به آنتروپی آن داده می شود، یعنی

$$S = k \ln \Gamma \quad (3)$$

از آنجا که فرض شده  $\Gamma$  (تعداد کل حالتهاى متمایز قابل دسترس) به صورت کوانتومی محاسبه شده است و با توجه به اینکه ذرات از آغاز تمیز ناپذیر فرض شده اند، انتظار می رود هیچ تناقضی، مانند تناقض گیبس، ایجاد نشود. به علاوه، اگر حالت کوانتومی سیستم یگانه باشد ( $\Gamma = 1$ )، آنتروپی سیستم نیز عیناً از بین

خواهد رفت. این امر از نظر تئوری پایه خوبی را برای فرضیه نرنست (که به عنوان قانون سوم ترمودینامیک شناخته می شود) ارائه می دهد.

وضعیت متناظر با مورد  $\Gamma = 1$ ، معمولاً حالت خالص نامیده می شود. در چنین موردی ساختار یک هنگرد، اصولاً فراتر از حد لازم است زیرا هر سیستم درون هنگرد باید فقط و فقط در یک حالت واقع شده باشد. بر همین اساس، درحالی که تمامی عناصر دیگر صفرند، فقط یک عنصر قطری غیر صفر (در واقع برابر با واحد)  $\rho_{mm}$  وجود خواهد داشت. در نتیجه، ماتریس چگالی شرط زیر را برآورده می سازد

$$\rho^\gamma = \rho. \quad (4)$$

اما حالت خالص، در نمایشی متفاوت، مطابق با رابطه زیر خواهد بود

$$\rho_{mn} = \frac{1}{\mathcal{N}} \sum_{k=1}^{\mathcal{N}} a_m^k a_n^{k*} = a_m a_n^* \quad (5)$$

زیرا همه مقادیر  $k$  اکنون با یکدیگر معادند. بنابراین، خواهیم داشت

$$\begin{aligned} \rho_{mn}^\gamma &= \sum_l \rho_{ml} \rho_{ln} = \sum_l a_m a_l^* a_l a_n^* \\ &= a_m a_n^* \left( \sum_l a_l^* a_l = 1 \text{ زیرا} \right) \\ &= \rho_{mn}. \end{aligned} \quad (6)$$

به این ترتیب شرط (۴) در همه حالتها برقرار می ماند.

حالت دیگری که در آن  $\Gamma > 1$ ، معمولاً حالت مخلوط یا مرکب<sup>۱</sup> نامیده می شود. در چنین حالتی، ماتریس چگالی در نمایش انرژی، توسط معادله های (۱) و (۲) به دست می آید. حال اگر به هر تصویر دیگری تغییر روش دهیم برای تغییر به هر نمایش دیگری شکل ماتریس چگالی باید ثابت باقی بماند. به عبارت دیگر (یک) عناصر غیر قطری باید همچنان صفر باشد درحالی که (دو) عناصر قطری (در سراسر محدوده مجاز) برابر یکدیگر باقی بمانند. اکنون که هنگردمان را بر اساس نمایشی غیر از نمایش انرژی ساخته ایم، چگونه می توانیم انتظار داشته باشیم که ویژگی اولیه (یک) ماتریس چگالی همچنان وجود داشته باشد و خصوصیت (دو) بتواند بسادگی از طریق اصل بنیادین تساوی احتمالات حاصل شود. برای اطمینان از اینکه خاصیت (یک)، به همان خوبی با خاصیت (دو)، در هر نمایشی برقرار است، بایستی اصل دیگری را به کار بگیریم و آن، اصل بنیادین بی نظمی فازها برای دامنه های احتمال  $a_n^k$  هاست. می دانیم که این اصل به نوبه خود نشان دهنده آن است که تابع موج  $\psi^k$ ، به ازای همه  $k$  ها، برهم نهی

ناهمدوسی از پایه‌های  $\{\phi_n\}$  است. بنابراین، به‌عنوان نتیجه‌ای از این اصل و همچنین اصل بنیادین تساوی احتمالات، در هر نمایشی باید رابطه زیر برقرار باشد

$$\begin{aligned} \rho_{mn} &\equiv \frac{1}{\mathcal{N}} \sum_{k=1}^{\mathcal{N}} a_m^k a_n^{k*} = \frac{1}{\mathcal{N}} \sum_{k=1}^{\mathcal{N}} |a|^2 e^{i(\theta_m^k - \theta_n^k)} \\ &= c \langle e^{i(\theta_m^k - \theta_n^k)} \rangle \\ &= c \delta_{mn} \end{aligned} \quad (7)$$

همان‌طور که برای هنگرد میکروکانونی باید این‌گونه باشد.

بنابراین، برخلاف آنچه که ممکن است بر اساس عقیده مرسوم انتظار رود، برای حفظ وضعیت فیزیکی متناظر با هنگرد میکروکانونی، به جای یک اصل به دو اصل نیازمندیم. اصل دوم فقط از مکانیک کوانتومی ناشی می‌شود و هدف آن تضمین تداخل ناپذیری (و در نتیجه نبود کامل برهمکنش) بین اعضای سیستم‌هاست؛ این، به‌نوبه خود ما را قادر می‌سازد تا تصویری ذهنی از هر سیستم، در لحظه‌ای که بطور کامل از سیستم‌های دیگر هنگرد رها شده است، داشته باشیم.

### (ب) هنگرد بندادی

در این هنگرد، ما کرواحالت یک سیستم عضو، توسط متغیرهای  $N$ ،  $V$  و  $T$  تعریف می‌شود. انرژی  $E$  اکنون کمیتی متغیر است. احتمال اینکه یک سیستم که بطور تصادفی از هنگرد انتخاب شده، دارای انرژی  $E_n$  باشد، توسط ضریب بولترمن  $\exp(-\beta E_n)$  تعیین می‌شود که  $\beta = \frac{1}{kT}$  (به‌بخش‌های ۱.۳ و ۲.۳ مراجعه شود). بنابراین، ماتریس چگالی در نمایش انرژی به صورت زیر درمی‌آید

$$\rho_{mn} = \rho_n \delta_{mn} \quad (8)$$

بطوری که

$$\rho_n = C \exp(-\beta E_n); \quad n = 0, 1, 2, \dots \quad (9)$$

ثابت  $C$  با اعمال شرط بهنجارش (۱۸.۱.۵) تعیین می‌شود، در نتیجه

$$C = \frac{1}{\sum_n \exp(-\beta E_n)} = \frac{1}{Q_N(\beta)} \quad (10)$$

که  $Q_N(\beta)$ ، تابع پارش سیستم است. با در نظر گرفتن معادله (۱۲.۱.۵) و با توجه به یادداشت ۲، عملگر چگالی در این هنگرد می‌تواند به صورت زیر نوشته شود

$$\hat{\rho} = \sum_n |\phi_n\rangle \frac{1}{Q_N(\beta)} e^{-\beta E_n} \langle \phi_n|$$

$$\begin{aligned}
 &= \frac{1}{Q_N(\beta)} e^{-\beta \hat{H}} \sum_n |\phi_n\rangle \langle \phi_n| \\
 &= \frac{1}{Q_N(\beta)} e^{-\beta \hat{H}} = \frac{e^{-\beta \hat{H}}}{\text{Tr}(e^{-\beta \hat{H}})} \quad (11)
 \end{aligned}$$

زیرا عملگر  $|\phi_n\rangle \langle \phi_n|$  همان عملگر واحد است. بنابراین، بخوبی درمی یابیم که عملگر  $\exp(-\beta \hat{H})$  در معادله (۱۱)، نشان دهنده جمع

$$\sum_{j=0}^{\infty} (-1)^j \frac{(\beta \hat{H})^j}{j!} \quad (12)$$

است. مقدار انتظاری  $\langle G \rangle_N$  کمیت فیزیکی  $G$  که با عملگر  $\hat{G}$  نشان داده می شود، اکنون توسط رابطه زیر به دست می آید

$$\begin{aligned}
 \langle G \rangle_N &= \text{Tr}(\hat{\rho} \hat{G}) = \frac{1}{Q_N(\beta)} \text{Tr}(\hat{G} e^{-\beta \hat{H}}) \\
 &= \frac{\text{Tr}(\hat{G} e^{-\beta \hat{H}})}{\text{Tr}(e^{-\beta \hat{H}})}; \quad (13)
 \end{aligned}$$

اندیس  $N$  در اینجا تأکید بر این حقیقت دارد که عمل میانگین گیری، روی هنگردی با  $N$  ثابت انجام گرفته است.

### (پ) هنگرد بندادی بزرگ

در این هنگرد، عملگر چگالی  $\hat{\rho}$  بر روی فضای هیلبرت با تعداد بی نهایت ذره عمل می کند. در نتیجه، عملگر چگالی نه تنها با عملگر هامیلتونی  $\hat{H}$  جابه جا پذیر است، بلکه با عملگر تعداد  $\hat{n}$  که ویژه مقادیرش ۰، ۱، ۲، ... هستند، نیز جابه جا پذیر خواهد بود. بنابراین، شکل مختصر شده عملگر چگالی می تواند با تعمیمی ساده از حالت قبل به دست آید، با نتیجه

$$\hat{\rho} \propto e^{-\beta \hat{H} - \alpha \hat{n}} = \frac{1}{\mathcal{L}(\mu, V, T)} e^{-\beta(\hat{H} - \mu \hat{n})} \quad (14)$$

که در آن

$$\mathcal{L}(\mu, V, T) = \sum_{r,s} e^{-\beta(E_r - \mu N_s)} = \text{Tr} \left\{ e^{-\beta(\hat{H} - \mu \hat{n})} \right\}. \quad (15)$$

بنابراین، میانگین هنگرد  $\langle G \rangle$  به صورت زیر داده می شود

$$\begin{aligned} \langle G \rangle &= \frac{1}{\mathcal{L}(\mu, V, T)} \text{Tr}(\hat{G} e^{-\beta \hat{H}} e^{\beta \mu \hat{n}}) \\ &= \frac{\sum_{N=0}^{\infty} z^N \langle G \rangle_N \mathcal{Q}_N(\beta)}{\sum_{N=0}^{\infty} z^N \mathcal{Q}_N(\beta)} \end{aligned} \quad (16)$$

که در آن  $z (\equiv e^{\beta \mu})$  فوگاسیتی سیستم بوده و  $\langle G \rangle_N$  همان‌طور که توسط معادله (۱۳) داده شده، میانگین هنگرد بندادی است. واضح است که کمیت  $\mathcal{L}(\mu, V, T)$  که در این فرمولها ظاهر شده، تابع پارش بزرگ سیستم است.

### ۳.۵. مثالها

#### (الف) تک الکترون در میدان مغناطیسی

اکنون، برای مثال، حالت یک تک الکترون را که دارای یک اسپین ذاتی  $\frac{1}{2} \hbar \hat{\sigma}$  و یک گشتاور مغناطیسی  $\mu_B$  است  $\hat{\sigma}$  عملگر اسپین پائولی است و  $\mu_B = e \hbar / 2mc$  را بررسی می‌کنیم. اسپین الکترون می‌تواند دو جهتگیری ممکن بالا ( $\uparrow$ ) یا پایین ( $\downarrow$ ) را با توجه به میدان مغناطیسی اعمال شده  $B$  داشته باشد. اگر میدان اعمال شده در جهت محور  $z$  فرض شود، هامیلتونی ساختاری اسپین شکل زیر را به خود خواهد گرفت

$$\hat{H} = -\mu_B (\hat{\sigma} \cdot B) = -\mu_B B \hat{\sigma}_z. \quad (1)$$

در نمایشی که  $\hat{\sigma}_z$  را قطری می‌کند، یعنی

$$\hat{\sigma}_x = \begin{pmatrix} 0 & 1 \\ 1 & 0 \end{pmatrix}, \quad \hat{\sigma}_y = \begin{pmatrix} 0 & -i \\ i & 0 \end{pmatrix}, \quad \hat{\sigma}_z = \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -1 \end{pmatrix} \quad (2)$$

ماتریس چگالی در هنگرد بندادی به شکل زیر خواهد بود

$$\begin{aligned} \langle \hat{\rho} \rangle &= \frac{e^{-\beta \hat{H}}}{\text{Tr}(e^{-\beta \hat{H}})} \\ &= \frac{1}{e^{\beta \mu_B B} + e^{-\beta \mu_B B}} \begin{pmatrix} e^{\beta \mu_B B} & 0 \\ 0 & e^{-\beta \mu_B B} \end{pmatrix}. \end{aligned} \quad (3)$$

در نتیجه، مقدار انتظاری  $\sigma_z$  به صورت زیر به دست می‌آید

$$\langle \sigma_z \rangle = \text{Tr}(\hat{\rho} \hat{\sigma}_z) = \frac{e^{\beta \mu_B B} - e^{-\beta \mu_B B}}{e^{\beta \mu_B B} + e^{-\beta \mu_B B}} = \tanh(\beta \mu_B B) \quad (۴)$$

که با نتایج بخشهای ۹.۳ و ۱۰.۳ سازگار است.

(ب) ذره آزاد در جعبه

اکنون، حالت یک ذره آزاد با جرم  $m$  را در جعبه‌ای مکعبی شکل به ضلع  $L$  در نظر می‌گیریم. هامیلتونی ذره توسط رابطه زیر داده می‌شود

$$\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 = -\frac{\hbar^2}{2m} \left( \frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} + \frac{\partial^2}{\partial z^2} \right) \quad (۵)$$

و ویژه توابع هامیلتونی که شرایط مرزی دوره‌ای (تناوبی)

$$\begin{aligned} \phi(x+L, y, z) &= \phi(x, y+L, z) = \phi(x, y, z+L) \\ &= \phi(x, y, z) \end{aligned} \quad (۶)$$

را بر آورده می‌کنند، با رابطه زیر به دست می‌آیند

$$\phi_E(\mathbf{r}) = \frac{1}{L^{3/2}} \exp(i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}); \quad (۷)$$

ویژه مقادیر  $E$  متناظر، برابر می‌شوند با

$$E = \frac{\hbar^2 k^2}{2m} \quad (۸)$$

که

$$\mathbf{k} \equiv (k_x, k_y, k_z) = \frac{2\pi}{L} (n_x, n_y, n_z); \quad (۹)$$

اعداد کوانتومی  $n_x$ ،  $n_y$  و  $n_z$  باید اعداد صحیح باشند (مثبت، منفی یا صفر). می‌توان بردار موج  $\mathbf{k}$  را به صورت نمادین زیر نوشت

$$\mathbf{k} = \frac{2\pi}{L} \mathbf{n} \quad (۱۰)$$

که  $n$  برداری است با مؤلفه‌های صحیح  $0, \pm 1, \pm 2, \dots$

حال، به‌ارزیابی ماتریس چگالی ( $\hat{\rho}$ ) این سیستم در هنگرد بندادی می‌پردازیم؛ این کار را در نمایش مختصات انجام خواهیم داد. با در نظر گرفتن معادله (۱۱.۲.۵) داریم

$$\langle \mathbf{r} | e^{-\beta \hat{H}} | \mathbf{r}' \rangle = \sum_E \langle \mathbf{r} | E \rangle e^{-\beta E} \langle E | \mathbf{r}' \rangle$$

$$= \sum_E e^{-\beta E} \phi_E(r) \phi_E^*(r'). \quad (11)$$

با جایگذاری از رابطه (۷) و با استفاده از روابط (۸) و (۱۰) رابطه زیر به دست خواهد آمد

$$\begin{aligned} \langle r | e^{-\beta \hat{H}} | r' \rangle &= \frac{1}{L^3} \sum_k \exp \left[ -\frac{\beta \hbar^2}{2m} k^2 + ik \cdot (r - r') \right] \\ &\approx \frac{1}{(2\pi)^3} \int \exp \left[ -\frac{\beta \hbar^2}{2m} k^2 + ik \cdot (r - r') \right] d^3 k \\ &= \left( \frac{m}{2\pi\beta\hbar^2} \right)^{3/2} \exp \left[ -\frac{m}{2\beta\hbar^2} |r - r'|^2 \right]; \quad (12) \end{aligned}$$

معادلات (۴۱) و (۴۲) قسمت (ب) این بخش را ببینید. در نتیجه،

$$\begin{aligned} \text{Tr}(e^{-\beta \hat{H}}) &= \int \langle r | e^{-\beta \hat{H}} | r \rangle d^3 r \\ &= V \left( \frac{m}{2\pi\beta\hbar^2} \right)^{3/2}. \quad (13) \end{aligned}$$

عبارت (۱۳) در حقیقت تابع پارش ( $Q_1(\beta)$ ) تک ذره‌ای است که در جعبه‌ای با حجم  $V$  محبوس شده است؛ به معادله (۱۹.۵.۳) مراجعه شود. با ادغام روابط (۱۲) و (۱۳)، برای ماتریس چگالی در نمایش مختصات، رابطه زیر به دست می‌آید:

$$\langle r | \hat{\rho} | r' \rangle = \frac{1}{V} \exp \left[ -\frac{m}{2\beta\hbar^2} |r - r'|^2 \right]. \quad (14)$$

همان‌گونه که انتظار می‌رفت ماتریس  $\rho_{r,r'}$ ، بین حالات  $r$  و  $r'$  متقارن است. به علاوه، عنصر قطری  $\langle r | \rho | r \rangle$  که نشان‌دهنده چگالی احتمال حضور ذره در همسایگی نقطه  $r$  است، مستقل از  $r$  است؛ این بدان معناست که در مورد یک تک ذره آزاد، همه موقعیتهای درون جعبه با احتمال یکسانی قابل دستیابی هستند. از سوی دیگر، یک عنصر غیرقطری  $\langle r | \rho | r' \rangle$  نشان‌دهنده احتمال «گذار خودبه‌خودی» بین مختصات مکانی  $r$  و  $r'$  بوده و بنابراین نشان‌دهنده «شدت نسبی» بسته موج [همراه با ذره] در فاصله  $|r - r'|$  از مرکز بسته است. گسترش فضایی بسته موج که به نوبه خود معیاری از عدم قطعیت در مکانیابی ذره بوده، بوضوح از مرتبه  $\frac{\hbar}{(mkT)^{1/2}}$  است. به عبارت دیگر، معیاری از میانگین طول موج حرارتی ذره نیز هست. گسترش فضایی یافت شده در اینجا، اثری کاملاً کوانتومی است. همان‌گونه که انتظار می‌رود، در دماهای بالا، این کمیت به سمت صفر میل می‌کند. در حقیقت هنگامی که  $\beta \rightarrow 0$ ، عنصر ماتریس (۱۴)، شبیه به تابع دلتا رفتار می‌کند که دلالت دارد بر یک برگشت

به تصویر کلاسیکی یک ذره نقطه‌ای.

در مرحله پایانی، مقدار انتظاری هامیلتونی را تعیین می‌کنیم. از معادلات (۵) و (۱۴) به دست می‌آوریم

$$\begin{aligned} \langle H \rangle &= \text{Tr}(\hat{H}\hat{\rho}) = -\frac{\hbar^2}{2mV} \int \left\{ \nabla^2 \exp \left[ -\frac{m}{\sqrt{\beta\hbar^2}} |r-r'| \right] \right\}_{r=r'} d^3r \\ &= \frac{1}{\sqrt{\beta V}} \int \left\{ \left[ \nabla^2 - \frac{m}{\beta\hbar^2} |r-r'| \right] \exp \left[ -\frac{m}{\sqrt{\beta\hbar^2}} |r-r'| \right] \right\}_{r=r'} d^3r \\ &= \frac{3}{\sqrt{\beta}} = \frac{3}{\sqrt{\beta}} kT \end{aligned} \quad (15)$$

که در واقع انتظار آن را داشتیم. از سویی دیگر،

$$\langle H \rangle = \frac{\text{Tr}(\hat{H}e^{-\beta\hat{H}})}{\text{Tr}(e^{-\beta\hat{H}})} = -\frac{\partial}{\partial\beta} \ln \text{Tr}(e^{-\beta\hat{H}}) \quad (16)$$

که در صورت ادغام با (۱۳)، به نتیجه مشابهی منجر می‌شود.

### (پ) نوسانگر هماهنگ خطی

بار دیگر، حالت یک نوسانگر خطی هماهنگ را در نظر می‌گیریم که هامیلتونی آن توسط رابطه زیر به دست می‌آید

$$\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2m} \frac{\partial^2}{\partial q^2} + \frac{1}{2} m\omega^2 q^2 \quad (17)$$

با ویژه مقادیر

$$E_n = \left(n + \frac{1}{2}\right) \hbar\omega; n = 0, 1, 2, \dots \quad (18)$$

و ویژه توابع

$$\phi_n(q) = \left(\frac{m\omega}{\pi\hbar}\right)^{\frac{1}{2}} \frac{H_n(\xi)}{(\sqrt{\pi}n!)^{\frac{1}{2}}} e^{-\left(\frac{1}{\sqrt{\pi}}\right)\xi^2}, \quad (19)$$

که در آن

$$\xi = \left(\frac{m\omega}{\hbar}\right)^{\frac{1}{2}} q \quad (20)$$

و

$$H_n(\xi) = (-1)^n e^{\xi^2} \left(\frac{d}{d\xi}\right)^n e^{-\xi^2}. \quad (21)$$



عناصر ماتریس عملگر  $\exp(-\beta\hat{H})$  در نمایش  $q$ ، توسط رابطه زیر داده می‌شوند:

$$\begin{aligned} \langle q | e^{-\beta\hat{H}} | q' \rangle &= \sum_{n=0}^{\infty} e^{-\beta E_n} \phi_n(q) \phi_n(q') \\ &= \left( \frac{m\omega}{\pi\hbar} \right)^{\frac{1}{2}} e^{-\left(\frac{1}{4}\right)(\xi^2 + \xi'^2)} \sum_{n=0}^{\infty} \left\{ e^{-(n+\frac{1}{2})\beta\hbar\omega} \frac{H_n(\xi)H_n(\xi')}{2^n n!} \right\}. \end{aligned} \quad (22)$$

جمع‌زنی روی  $n$  برای ارزیابی کار دشواری است، با وجود این، نتیجه نهایی برابر است با [۳]

$$\begin{aligned} \langle q | e^{-\beta\hat{H}} | q' \rangle &= \left[ \frac{m\omega}{2\pi\hbar \sinh(\beta\hbar\omega)} \right]^{\frac{1}{2}} \\ &\times \exp \left[ -\frac{m\omega}{4\hbar} \left\{ (q+q')^2 \tanh\left(\frac{\beta\hbar\omega}{2}\right) + (q-q')^2 \coth\left(\frac{\beta\hbar\omega}{2}\right) \right\} \right] \end{aligned} \quad (23)$$

که از آنجا

$$\begin{aligned} \text{Tr}(e^{-\beta\hat{H}}) &= \int_{-\infty}^{\infty} \langle q | e^{-\beta\hat{H}} | q \rangle dq \\ &= \left[ \frac{m\omega}{2\pi\hbar \sinh(\beta\hbar\omega)} \right]^{\frac{1}{2}} \int_{-\infty}^{\infty} \exp \left[ -\frac{m\omega q^2}{\hbar} \tanh\left(\frac{\beta\hbar\omega}{2}\right) \right] dq \\ &= \frac{1}{2 \sinh\left(\frac{1}{2}\beta\hbar\omega\right)} = \frac{e^{-\left(\frac{1}{2}\right)\beta\hbar\omega}}{1 - e^{-\beta\hbar\omega}}. \end{aligned} \quad (24)$$

عبارت (۲۴) در حقیقت تابع پارش یک نوسانگر هماهنگ خطی است؛ معادله (۱۴.۸.۳) را ببینید. در همین حال، درمی‌یابیم برای آنکه مختصات نوسانگر در همسایگی مقدار  $q$  باشد، باید چگالی احتمال توسط رابطه زیر داده شود

$$\langle q | \hat{\rho} | q \rangle = \left[ \frac{m\omega \tanh\left(\frac{1}{2}\beta\hbar\omega\right)}{\pi\hbar} \right]^{\frac{1}{2}} \exp \left[ -\frac{m\omega q^2}{\hbar} \tanh\left(\frac{\beta\hbar\omega}{2}\right) \right]; \quad (25)$$

یادآوری می‌کنیم که این یک توزیع گاوسی در  $q$  با مقدار میانگین صفر و انحراف از جذر میانگین مربعی

زیر است

$$q_{\text{r.m.s.}} = \left[ \frac{\hbar}{2m\omega \tanh\left(\frac{1}{2}\beta\hbar\omega\right)} \right]^{\frac{1}{2}}. \quad (26)$$

توزیع احتمالی که در رابطه (۲۵) داده شده است ابتدا در سال ۱۹۳۲ توسط بلاخ<sup>۱</sup> محاسبه گردید. در حد کلاسیکی ( $\beta\hbar\omega \ll 1$ )، توزیع، کاملاً حرارتی و مستقل از آثار کوانتومی است

$$\langle q | \hat{\rho} | q \rangle \approx \left( \frac{m\omega^2}{2\pi kT} \right)^{\frac{1}{2}} \exp \left[ -\frac{m\omega^2 q^2}{2kT} \right] \quad (۲۷)$$

که پراکندگی به میزان  $\left( \frac{kT}{m\omega^2} \right)^{\frac{1}{2}}$  است. در حد دیگر (توزیع حدی  $\beta\hbar\omega \gg 1$ )، توزیع، کاملاً کوانتومی و مستقل از آثار حرارتی است

$$\langle q | \hat{\rho} | q \rangle \approx \left( \frac{m\omega}{\pi\hbar} \right)^{\frac{1}{2}} \exp \left[ -\frac{m\omega q^2}{\hbar} \right] \quad (۲۸)$$

که در آن پراکندگی به میزان  $\left( \frac{\hbar}{2m\omega} \right)^{\frac{1}{2}}$  است. یادآوری می‌کنیم که توزیع حدی (۲۸)، دقیقاً به همان صورتی است که در مورد یک نوسانگر در حالت پایه ( $n = 0$ ) می‌توان دید، یعنی نوسانگری با چگالی احتمال  $\phi^2(q)$ ؛ معادلات (۱۹) تا (۲۱) را ببینید.

با توجه به این حقیقت که انرژی میانگین نوسانگر توسط رابطه

$$\langle H \rangle = -\frac{\partial}{\partial \beta} \ln \text{Tr} (e^{-\beta \hat{H}}) = \frac{1}{2} \hbar \omega \coth \left( \frac{1}{2} \beta \hbar \omega \right) \quad (۲۹)$$

به دست می‌آید، مشاهده می‌کنیم که وابستگی دمایی توزیع (۲۵)، فقط از طریق مقدار انتظاری  $\langle H \rangle$  تعیین می‌شود. درحقیقت می‌توان رابطه زیر را نوشت

$$\langle q | \hat{\rho} | q \rangle = \left( \frac{m\omega^2}{2\pi \langle H \rangle} \right)^{\frac{1}{2}} \exp \left[ -\frac{m\omega^2 q^2}{2 \langle H \rangle} \right] \quad (۳۰)$$

با

$$q_{\text{r.m.s.}} = \left( \frac{\langle H \rangle}{m\omega^2} \right)^{\frac{1}{2}} \quad (۳۱)$$

بنابراین، به این نتیجه می‌رسیم که مقدار میانگین انرژی پتانسیل  $\left( \frac{1}{2} m\omega^2 q^2 \right)$  نوسانگر برابر با  $\frac{1}{2} \langle H \rangle$  است. براین اساس، مقدار میانگین انرژی جنبشی  $\left( \frac{p^2}{2m} \right)$  نیز باید همین باشد.

#### ۴.۵. سیستمهای متشکل از ذرات تمیزناپذیر

حال، باید توصیف کوانتومی سیستمی متشکل از  $N$  ذره<sup>۲</sup> یکسان را فرمول‌بندی کنیم. برای اثبات، ابتدا

گازی با ذرات بدون برهمکنش را در نظر می‌گیریم. یافته‌های این مطالعه ارتباط قابل توجهی با سایر سیستمها دارد.

حال، هامیلتونی سیستمی از  $N$  ذره بدون برهمکنش، بسادگی مجموع هامیلتونیها، تک ذره‌های

منفرد است

$$\hat{H}(q, p) = \sum_{i=1}^N \hat{H}_i(q_i, p_i); \quad (1)$$

در اینجا،  $(q_i, p_i)$  مختصه‌ها و تکانه ذره  $i$ ام بوده و  $\hat{H}_i$  هامیلتونی متعلق به آن است. [۴] از آنجا که ذرات یکسانند، هامیلتونیهای  $\hat{H}_i$  ( $i = 1, 2, \dots, N$ ) نیز صریحاً یکسان هستند. تفاوت آنها فقط در مقادیر شناسه‌ای (متغیر مستقل) آنهاست. معادله مستقل از زمان شرودینگر برای چنین سیستمی به صورت زیر است

$$\hat{H}\psi_E(q) = E\psi_E(q) \quad (2)$$

که  $E$  ویژه مقدار هامیلتونی و  $\psi_E(q)$  ویژه تابع متناظر با آن است. با توجه به رابطه (۱) می‌توان بسادگی جواب معادله شرودینگر را به صورت زیر نوشت

$$\psi_E(q) = \prod_{i=1}^N u_{\varepsilon_i}(q_i) \quad (3)$$

که

$$E = \sum_{i=1}^N \varepsilon_i; \quad (4)$$

ضریب  $u_{\varepsilon_i}(q_i)$  در معادله (۳)، یک ویژه تابع هامیلتونی تک ذره  $\hat{H}_i(q_i, p_i)$  با ویژه مقدار  $\varepsilon_i$  است

$$\hat{H}_i u_{\varepsilon_i}(q_i) = \varepsilon_i u_{\varepsilon_i}(q_i). \quad (5)$$

بنابراین، حالت پایدار سیستم مفروض می‌تواند برحسب حالت‌های تک ذره‌ای ذرات تشکیل‌دهنده توصیف شود. در کل، می‌توان چنین کاری را با مشخص کردن مجموعه اعداد  $\{n_i\}$ ، برای نشان دادن حالت خاصی از سیستم انجام داد. این کار بیانگر آن است که  $n_i$  ذره در حالت ویژه مشخص شده با انرژی  $\varepsilon_i$  وجود دارند. واضح است که توزیع مجموعه  $\{n_i\}$  باید با شرایط زیر سازگار باشد

$$\sum_i n_i = N \quad (6)$$

و

$$\sum_i n_i \varepsilon_i = E. \quad (7)$$

براین اساس، تابع موج این حالت را می‌توان به این صورت نوشت

$$\psi_E(q) = \prod_{m=1}^{n_1} u_1(m) \prod_{m=n_1+1}^{n_1+n_2} u_2(m) \dots \quad (8)$$

که در آن نماد  $u_i(m)$  نشان دهنده تابع موج تک ذره  $u_{\varepsilon_i}(q_m)$  است.

اکنون، فرض می‌کنیم تعویضی را بین مختصات سمت راست رابطه (۸) انجام دهیم، بدین صورت که مؤلفه‌های (۱، ۲، ...) را با (N، ...، P۱، P۲، ...) جایگزین کنیم. در نتیجه، تابع موج حاصل که باید به صورت  $P\psi_E(q)$  بیان شود، به صورت زیر در خواهد آمد

$$P\psi_E(q) = \prod_{m=1}^{n_1} u_1(Pm) \prod_{m=n_1+1}^{n_1+n_2} u_2(Pm) \dots \quad (9)$$

در فیزیک کلاسیک، درحالتی که ذرات هر چند یکسان یک سیستم مفروض، نسبت به یکدیگر تمیز پذیر باشند، هر تعویضی که باعث مبادله ذرات در دو حالت تک ذره‌ای متفاوت گردد منجر به ایجاد میکرو حالت فیزیکی متمایز جدید از سیستم می‌شود. به عنوان مثال، فیزیک کلاسیک، میکرو حالتی که در آن پنجمین ذره در حالت  $u_i$  و هفتمین ذره در حالت  $u_j$  ( $j \neq i$ ) قرار دارد را متمایز از میکرو حالتی که در آن هفتمین ذره در حالت  $u_i$  و پنجمین ذره در حالت  $u_j$  است، لحاظ می‌کند. این وضعیت منجر به

$$\frac{N!}{n_1! n_2! \dots} \quad (10)$$

میکرو حالت سیستم (که متمایز فرض شده‌اند) متناظر با شیوه مفروض توزیع  $\{n_i\}$  می‌شود. رابطه شماره (۱۰)، به عنوان «ضریب وزن آماری» برای مجموعه توزیع  $\{n_i\}$  شناخته می‌شود. البته با «تصحیح» اعمال شده توسط گیبس که در بخشهای ۵.۱ و ۶.۱، مورد بحث قرار گرفت، این ضریب وزن به شکل زیر کاهش می‌یابد

$$W_c \{n_i\} = \frac{1}{n_1! n_2! \dots} \quad (11)$$

تنها راهی که از طریق آن می‌توان به اساس فیزیکی این «تصحیح» پی برد، تمیزناپذیری ذاتی ذرات است. در هر حال مطابق با فیزیک کوانتومی، وضعیت حتی پس از اعمال تصحیح گیبس نیز رضایت بخش نخواهد بود. در این مورد خاص، جابه‌جایی بین ذرات یکسان، حتی اگر در حالتی تک ذره‌ای متفاوتی باشند، نباید به میکرو حالت جدیدی از سیستم منجر شود! زیرا اگر بخواهیم تمیزناپذیری بودن ذرات را بطور کامل به حساب آوریم، نباید میکرو حالتی که در آن «پنجمین» ذره در حالت  $u_i$  و «هفتمین» ذره در حالت  $u_j$  است را متمایز از میکرو حالتی که در آن «هفتمین» ذره در حالت  $u_i$  و «پنجمین» ذره در حالت  $u_j$  (حتی اگر  $j \neq i$ ) قرار دارد، تلقی کنیم، زیرا شماره گذاری ذرات به صورت شماره ۱، ۲، ... صرفاً به منظور تفکیک آنهاست نه متمایز بودن میکرو حالتی آنها. به بیانی دیگر، همه آن چیزی که در تعریف یک حالت خاص از سیستم مفروض مطرح است، مجموعه اعداد  $n_i$  است که نشان می‌دهد «چه تعداد ذره در

حالت‌های مختلف  $u_i$  تک ذره وجود دارند». بنابراین، این سؤال که «کدام ذره در کدام حالت تک ذره قرار دارد» هیچ اهمیتی ندارد. بر همین اساس، میکروحالت‌های نتیجه شده از هر جابه‌جایی  $P$  بین  $N$  ذره (مادامی که اعداد  $n_i$  ثابت بمانند) باید با عنوان «تنها میکروحالت منحصر بفرد» تلقی گردند. به دلیل مشابه، ضریب وزن وابسته به توزیع مجموعه  $\{n_i\}$ ، بیان می‌کند که مجموعه برای سایر پایه‌های فیزیکی، غیر مجاز است و باید عیناً برابر واحد باشد. مقدار اعداد  $n_i$  به هر اندازه که باشد داریم

$$W_q \{n_i\} \equiv 1 \quad (112)$$

در واقع، اگر مجموعه  $\{n_i\}$  بنا به برخی دلایل فیزیکی غیر مجاز باشد، ضریب وزن  $W_q$  باید برای آن مجموعه عیناً برابر با صفر شود (به عنوان نمونه به معادله (۱۹) مراجعه کنید).

در عین حال، تابع موجی از نوع معادله (۸) که آن را معادله بولترمن نامیدیم و با نماد  $\psi_{\text{Boltz}}(q)$  نشان دادیم، برای توصیف حالت سیستمی متشکل از ذرات تمیز ناپذیر مناسب نیست. زیرا، جابه‌جایی شناسه‌ها بین ضرایب  $u_i$  و  $u_j$ ،  $i \neq j$ ، منجر به تابع موجی می‌شود که چه از نظر ریاضی و چه از نظر فیزیکی با تابعی که کار را با آن آغاز کرده بودیم متفاوت است. با توجه به اینکه جابه‌جایی در مختصات ذره نباید به میکروحالت جدیدی از سیستم منجر شود، بنابراین برای همه مقاصد عملی، تابع موج  $\psi_E(q)$  باید طوری انتخاب گردد که به تغییرات بین شناسه‌ها حساس نباشد. ساده‌ترین راه برای این انتخاب ایجاد ترکیبی خطی از تمام  $N!$  تابع به شکل (۹) است که از رابطه (۸) با همه جایگشت‌های ممکن بین شناسه‌های حاصل می‌شوند. البته، ترکیب باید به گونه‌ای باشد که اگر جایگشتی از مختصه‌ها روی آن اعمال شد، آنگاه تابع موج  $\psi$  و  $P\psi$  شرط زیر را برآورده کنند

$$|P\psi|^2 = |\psi|^2. \quad (113)$$

این امر به احتمال‌های زیر منجر می‌شود:

$$P\psi = \psi \quad \text{به ازای همه } P \text{ ها} \quad (114) \quad \text{(یک)}$$

و این بدان معناست که تابع موج در همه شناسه‌های مستقل خود متقارن است، یا

$$P\psi = \begin{cases} +\psi & \text{اگر } P \text{ جایگشتی زوج باشد (اگر جابه‌جایی } P \text{ زوج باشد)} \\ -\psi & \text{اگر } P \text{ جایگشتی فرد باشد (اگر جابه‌جایی } P \text{ فرد باشد)} \end{cases} \quad (115) \quad [6] \quad \text{(دو)}$$

و این یعنی تابع موج به ازای شناسه‌های مستقل خود پادمقارن است. این توابع موج را به ترتیب  $\psi_S$  و  $\psi_A$  می‌نامیم و شکل ریاضی آنها را توسط روابط زیر بیان می‌کنیم

$$\psi_S(q) = \text{const.} \sum_P P \psi_{\text{Boltz}}(q) \quad (16)$$

و

$$\psi_A(q) = \text{const.} \sum_P \delta_P P \psi_{\text{Boltz}}(q) \quad (17)$$

که  $\delta_P$  در عبارت  $\psi_A$ ، برحسب زوج یا فرد بودن جایگشت،  $+1$  یا  $-1$  است. یادآوری می‌کنیم که تابع  $\psi_A(q)$  را می‌توان به صورت یک دترمینان اسلیتر<sup>۱</sup> نوشت:

$$\psi_A(q) = \text{const.} \begin{vmatrix} u_i(1) & u_i(2) & \dots & u_i(N) \\ u_j(1) & u_j(2) & \dots & u_j(N) \\ \vdots & \vdots & \dots & \vdots \\ u_l(1) & u_l(2) & \dots & u_l(N) \end{vmatrix} \quad (18)$$

که قطر اصلی، دقیقاً تابع موج بولترمن است، در حالی که سایر جمله‌های بسط، جایگشت‌های مختلف وابسته به آن را نشان می‌دهند. با بسط دترمینان، علامت مثبت و منفی در ترکیب (۱۷) خودبه‌خود ظاهر می‌شود. بدیهی است که در جابه‌جایی یک جفت شناسه مستقل (که همان جابه‌جایی ستونهای متناظر دترمینان است)، تابع موج  $\psi_A$  فقط علامت خود را تغییر می‌دهد. در هر صورت، اگر دو یا چند ذره در حالت تک ذره‌ای یکسانی باشند، آنگاه سطرهای متناظر دترمینان یکسان خواهند شد و تابع موج از بین خواهد رفت.<sup>M</sup> درک چنین حالتی از نظر فیزیکی غیرممکن است. به‌همین دلیل نتیجه می‌گیریم که اگر سیستمی متشکل از ذرات تمیزناپذیر، توسط تابع موج پادمقارنی نمایش داده شود، آنگاه ذرات سیستم باید همگی در حالت‌های تک ذره‌ای مختلفی باشند؛ این نتیجه معادل با اصل طرد پائولی برای الکترونهاست. بالعکس، یک سیستم آماری که ذرات تشکیل‌دهنده آن از اصل طرد پیروی می‌کنند، باید توسط تابع موجی توصیف شود که نسبت به شناسه‌های مستقلش پادمقارن باشد. آمار حاکم بر رفتار چنین ذراتی، آمار فرمی - دیراک یا بطور خلاصه «فرمی» نامیده می‌شود. در چنین حالتی ذرات تشکیل‌دهنده سیستم «فرمیونها» نامیده می‌شوند. ضریب وزن آماری  $W_{\text{F.D.}}\{n_i\}$  برای چنین سیستمی مادامی که  $n_i$  در توزیع مجموعه صفر یا ۱ باشد، برابر واحد است و در غیر این صورت، صفر خواهد بود:

$$W_{\text{F.D.}}\{n_i\} = \begin{cases} 1 & \text{اگر } \sum_i n_i = N \\ 0 & \text{اگر } \sum_i n_i > N \end{cases} \quad (19)$$

چنین مشکلی برای سیستمهایی با توابع موج متقارن پیش نمی آید، بویژه آنکه هیچ محدودیتی برای مقادیر اعداد  $n_i$  وجود ندارد. آمار حاکم بر رفتار چنین سیستمهایی آمار بوز-اینشتین یا بطور خلاصه «بوز» نامیده می شود و ذرات تشکیل دهنده سیستم به «بوزونها» موسومند. مقادیر عددی  $n_i$  هرچه که باشد، ضریب وزن  $W_{B.E.}\{n_i\}$  عیناً برابر با ۱ است:

$$W_{B.E.}\{n_i\} = 1; \quad n_i = 0, 1, 2, \dots \quad (۲۰)$$

در اینجا باید اشاره شود که ارتباط بسیار نزدیکی بین آمار حاکم بر انواع خاص ذرات و اسپین ذاتی ذرات وجود دارد. به عنوان مثال، ذرات دارای اسپین صحیح (البته، در واحدهایی از  $\hbar$ ) از آمار بوز-اینشتین پیروی می کنند در حالی که ذرات دارای اسپین نیم صحیح از آمار فرمی-دیراک تبعیت می نمایند. فوتونها، فونونها، مزونها،  $\pi$ ، گراویتونها، اتمهای  $He^4$  و... مثالهایی در مورد دسته اول هستند، در حالی که الکترونها، نوکلونها (پروتونها و نوترونها)، مزونها  $\mu$ ، نوترینوها، اتمهای  $He^3$  و... مثالهای مربوط به دسته دوم هستند.

نهایتاً لازم به تأکید است که اگرچه نتایج خود را بر پایه مطالعه سیستمهای فاقد برهمکنش استنتاج کردیم، اما نتایج فوق می توانند برای سیستمهای دارای برهمکنش نیز صادق باشند. بطور کلی، هرچند تابع موج مطلوب  $\psi(q)$  بر حسب تابع موج تک ذره  $u_i(q_m)$  قابل بیان نیست، اما باید به یکی از شکلهای  $\psi_S(q)$  یا  $\psi_A(q)$  باشد که به ترتیب معادله های (۱۴) و (۱۵) را برآورده کند.

## ۵.۵. ماتریس چگالی و تابع پارش سیستمی شامل ذرات آزاد<sup>[۹]</sup>

فرض کنید سیستم داده شده که شامل  $N$  ذره بدون برهمکنش تمیزناپذیر است در جعبه ای مکعبی شکل به حجم  $V$  محدود شده باشد. این سیستم، عضوی از یک هنگرد بندادی است که با متغیر دمایی  $\beta$  مشخص می شود. ماتریس چگالی سیستم، در نمایش مختصه ای به صورت زیر داده می شود

$$\langle r_1, \dots, r_N | \hat{\rho} | r'_1, \dots, r'_N \rangle = \frac{1}{Q_N(\beta)} \langle r_1, \dots, r_N | e^{-\beta \hat{H}} | r'_1, \dots, r'_N \rangle \quad (۱)$$

که  $Q_N(\beta)$  تابع پارش سیستم است:

$$Q_N(\beta) = \text{Tr}(e^{-\beta \hat{H}}) = \int \langle r_1, \dots, r_N | e^{-\beta \hat{H}} | r_1, \dots, r_N \rangle d^3N r. \quad (۲)$$

برای خلاصه نویسی، بردار  $r_i$  را توسط حرف  $i$  و بردار پریم دار  $r'_i$  را با  $i'$  نشان می دهیم. علاوه بر آن فرض کنید  $\psi_E(1, \dots, N)$  نشان دهنده ویژه توابع هامیلتونی باشد و اندیس  $E$ ، بیان کننده ویژه مقادیر متناظر آن. بنابراین، می توان نوشت

$$\langle 1, \dots, N | e^{-\beta \hat{H}} | 1', \dots, N' \rangle = \sum_E e^{-\beta E} [\psi_E(1, \dots, N) \psi_E^*(1', \dots, N')] \quad (3)$$

که جمع روی همه مقادیر ممکن  $E$  محاسبه می شود؛ به معادله (۱۱.۳.۵) رجوع شود.

از آنجا که ذرات تشکیل دهنده سیستم داده شده، فاقد برهمکنش هستند، می توان ویژه توابع  $\psi_E(1, \dots, N)$  و ویژه مقادیر  $E$  را بر حسب توابع موج تک ذره  $u_i(m)$  و انرژیهای تک ذره  $\varepsilon_i$  بیان کرد. به علاوه، کار با بردارهای موج  $k_i$  را بیشتر از کار با انرژیهای  $\varepsilon_i$  توصیه می کنیم؛ در نتیجه، می توان

نوشت

$$E = \frac{\hbar^2 K^2}{2m} = \frac{\hbar^2}{2m} (k_1^2 + k_2^2 + \dots + k_N^2) \quad (4)$$

که  $k_i$  ها در سمت راست، بردارهای موج ذرات منفردند. با اعمال شرایط مرزی دوره ای، توابع موج بهنجار شده تک ذره برابر خواهند بود با

$$u_k(r) = V^{-\frac{1}{2}} \exp \{i(k \cdot r)\} \quad (5)$$

که

$$k = 2\pi V^{-\frac{1}{2}} n. \quad (6)$$

در اینجا  $n$ ، نشان دهنده یک بردار سه بعدی است که مؤلفه های آن می توانند مقادیر  $0, \pm 1, \pm 2, \dots$  و را اختیار کنند. در نتیجه، تابع موج  $\psi$  کل سیستم، به صورت زیر خواهد شد، به معادله های (۱۶.۴.۵) و (۱۷.۴.۵) رجوع شود،

$$\psi_K(1, \dots, N) = (N!)^{-\frac{1}{2}} \sum_P \delta_P P \{u_{k_1}(1) \dots u_{k_N}(N)\} \quad (7)$$

اندازه  $k_i$  های مختلف به گونه ای است که

$$(k_1^2 + \dots + k_N^2) = K^2. \quad (8)$$

اگر ذرات، بوزون باشند، عدد  $\delta_P$  در عبارت مربوط به  $\psi_K$  برابر با  $1 +$  است. برای فرمیونها این عدد بسته به اینکه جایگشت  $P$ ، زوج یا فرد باشد، به ترتیب  $1 +$  یا  $1 -$  است. بنابراین، به صورت کاملاً کلی می توان نوشت

$$\delta_P = (\pm 1)^{|P|} \quad (9)$$

که  $[P]$  نشانگر مرتبه جایگشت است. توجه داشته باشید که علامت مثبت در این عبارت برای بوزونها و علامت منفی برای فرمیونها در نظر گرفته شده است. ضریب  $(N!)^{-\frac{1}{2}}$  در معادله (۷) برای تضمین بهنجار بودن تابع موج کل وارد شده است.

اکنون، برای تابع موج (۷) فرقی نمی کند که جایگشت  $P$  روی مختصه های  $1, \dots, N$  اعمال شود یا



روی بردارهای موج  $k_1, \dots, k_N$ ؛ زیرا قصد داریم در نهایت همه  $N!$  جایگشت جمع‌زنی را انجام دهیم. با نشان دادن مختصه‌های جایگشتی با  $P$ ،  $PN$ ، و بردار موجهای جابه‌جاشده با  $Pk_1, \dots, Pk_N$  معادله (۷) را می‌توان به صورت زیر نوشت

$$\psi_K(1, \dots, N) = (N!)^{-\frac{1}{V}} \sum_P \delta_P \{u_{k_1}(P1) \dots u_{k_N}(PN)\} \quad (10 \text{ الف})$$

$$= (N!)^{-\frac{1}{V}} \sum_P \delta_P \{u_{Pk_1}(1) \dots u_{Pk_N}(N)\}. \quad (10 \text{ ب})$$

با جایگذاری معادله (۱۰) در (۳)، نتیجه به صورت زیر خواهد شد

$$\langle 1, \dots, N | e^{-\beta \hat{H}} | 1', \dots, N' \rangle = (N!)^{-1} \sum_K e^{-\beta \hbar^{-2} K^2 / \gamma m} \times \left[ \sum_P \delta_P \{u_{k_1}(P1) \dots u_{k_N}(PN)\} \sum_{\bar{P}} \delta_{\bar{P}} \{u_{\bar{P}k_1}^*(1') \dots u_{\bar{P}k_N}^*(N')\} \right] \quad (11)$$

که  $P$  و  $\bar{P}$  می‌توانند هر کدام از  $N!$  جایگشت ممکن باشند. حال، از آنجا که یک جابه‌جایی در بین  $k_i$ ها تابع موج را حداکثر در حد یک علامت تغییر می‌دهد، پس کمیت  $[\psi \psi^*]$  در (۱۱) به چنین جابه‌جایی‌ای حساس نیست؛ این وضعیت برای ضریب نمایی نیز همین‌گونه است. بنابراین، جمع روی  $K$ ، با  $\left(\frac{1}{N!}\right)$  ضربدر جمع روی تمام بردارهای  $k_1, \dots, k_N$  مستقل از یکدیگر معادل است. سپس، با توجه به جمع  $N$  گانه روی  $k_i$ ها، تمامی جابه‌جاییهای  $\bar{P}$ ، سهم برابری در جمع خواهند داشت (زیرا آنها تنها در ترتیب (نظم)  $k_i$ ها با هم متفاوتند). بنابراین، می‌توان تنها یکی از این جایگشتها را مورد بررسی قرار داد، مثلاً جایگشتی شامل ضریب  $(N!)$  که برای آن  $k_1 = \bar{P}k_1, \dots, k_N = \bar{P}k_N$  (و در نتیجه برای هر دو نوع آمار  $\delta_{\bar{P}} = 1$ ). جواب نهایی عبارت است از

$$\langle 1, \dots, N | e^{-\beta \hat{H}} | 1', \dots, N' \rangle = (N!)^{-1} \sum_{k_1, \dots, k_N}$$

$$e^{-\beta \hbar^{-2} (k_1^2 + \dots + k_N^2) / \gamma m} \left[ \sum_P \delta_P \{u_{k_1}(P1) u_{k_1}^*(1')\} \dots \{u_{k_N}(PN) u_{k_N}^*(N')\} \right]. \quad (12)$$

با جایگذاری از (۵) و با توجه به بزرگی  $V$ ، می‌توان انتگرالگیری را جایگزین جمع نمود. در نتیجه، معادله (۱۲) به صورت زیر درخواهد آمد

$$\langle 1, \dots, N | e^{-\beta \hat{H}} | 1', \dots, N' \rangle = \frac{1}{N! (\gamma \pi)^{\gamma N}} \times$$

$$\sum_P \delta_P \left[ \int e^{-\beta \hbar^{-2} k_1^2 / \gamma m + i k_1 \cdot (P1 - 1')} d^{\gamma} k_1 \dots \int e^{-\beta \hbar^{-2} k_N^2 / \gamma m + i k_N \cdot (PN - N')} d^{\gamma} k_N \right] \quad (13)$$

$$= \frac{1}{N!} \left( \frac{m}{\sqrt{2\pi\beta\hbar^2}} \right)^{\frac{rN}{2}} \sum_P \delta_P [f(P_1 - 1') \dots f(P_N - N')] \quad (14)$$

که

$$f(\xi) = \exp \left( -\frac{m}{\sqrt{2\pi\beta\hbar^2}} \xi^2 \right) \quad (15)$$

در اینجا از نتیجه ریاضی (۱۲.۳.۵) که آشکارا یک حالت ویژه از فرمول فوق است، استفاده شده است. با معرفی میانگین طول موج حرارتی به صورت

$$\lambda = \frac{h}{(\sqrt{2\pi m k T})^{\frac{1}{2}}} = \hbar \left( \frac{\sqrt{2\pi\beta}}{m} \right)^{\frac{1}{2}} \quad (16)$$

و بازنویسی مختصه‌ها به صورت  $r_1, \dots, r_N$ ، عناصر قطری موجود در (۱۴) به شکل زیر درمی‌آیند

$$\langle r_1, \dots, r_N | e^{-\beta \hat{H}} | r_1, \dots, r_N \rangle = \frac{1}{N! \lambda^{rN}} \sum_P \delta_P [f(P r_1 - r_1) \dots f(P r_N - r_N)] \quad (17)$$

که در آن

$$f(r) = \exp \left( \frac{-\pi r^2}{\lambda^2} \right). \quad (18)$$

برای به دست آوردن تابع پارش سیستم، باید از معادله (۱۷) روی تمام مختصه‌هایی که در آن سهم دارند، انتگرالگیری کنیم. قبل از انجام عملیات فوق قصد داریم مشاهداتی روی جمع  $\sum_P$  انجام دهیم. قبل از هر چیز، یادآوری می‌کنیم که جمله ابتدایی در این جمع، یعنی جمله‌ای که برای آن  $P r_i = r_i$ ، همواره برابر واحد است (زیرا  $f(0) = 1$ ). سپس، دسته‌ای از جمله‌ها داریم که در آنها تنها یک جابه‌جایی (بین مختصه‌ها) اتفاق می‌افتد؛ یک جمله نوعی در این دسته برابر با  $f(r_j - r_i) f(r_i - r_j)$  خواهد بود که  $i \neq j$  است. بعد از این دسته از جمله‌ها، دسته‌های دیگری داریم که در آنها بیش از یک جابه‌جایی روی می‌دهد. به همین دلیل می‌توان نوشت

$$\sum_P = 1 \pm \sum_{i < j} f_{ij} f_{ji} + \sum_{i < j < k} f_{ij} f_{jk} f_{ki} \pm \dots \quad (19)$$

که در آن  $f_{ij} \equiv f(r_i - r_j)$ . مجدداً یادآوری می‌شود که علامتهای بالایی (یا پایینی) در این بسط به مجموعه‌ای از بوزونها (یا فرمیونها) تعلق دارند. حال، در صورتی که فاصله  $r_{ij}$  به مراتب بزرگتر از میانگین طول موج حرارتی شود، تابع  $f_{ij}$  سرعت از بین می‌رود. این امر به این شکل دنبال می‌شود که اگر

فاصله متوسط بین ذره‌ای،  $\left( \frac{V}{N} \right)^{\frac{1}{3}}$ ، در سیستم بسیار بزرگتر از میانگین طول موج حرارتی باشد، یا

به عبارت دیگر اگر رابطه زیر که در آن  $n$ ، چگالی ذره در سیستم است برقرار باشد:

$$\frac{nh^3}{(\sqrt{2\pi mkT})^3} \ll 1 \quad (20)$$

آنگاه جمع  $\sum_p$  در رابطه (۱۹)، می تواند تقریباً برابر واحد شود. بر همین اساس، تابع پارش سیستم به صورت زیر خواهد شد (به معادله (۱۷) رجوع شود)

$$Q_N(V, T) \equiv \text{Tr}(e^{-\beta \hat{H}}) \approx \frac{1}{N! \lambda^{3N}} \int \mathcal{1}(d^{3N}r) = \frac{1}{N!} \left(\frac{V}{\lambda^3}\right)^N. \quad (21)$$

این دقیقاً همان نتیجه‌ای است که قبلاً برای گاز کلاسیک ایده آل به دست آمده بود؛ به معادله (۹.۵.۳) نگاه کنید. بنابراین، از رفتار کوانتومی، حد کلاسیکی دقیق تابع پارش  $Q_N(V, T)$  را به دست آورده‌ایم. در عین حال به چیزهای بیشتری نیز دست یافته‌ایم؛ اولاً، یک بار دیگر ضریب تصحیح گیبس  $\left(\frac{1}{N!}\right)$  را که بر پایه‌ای اتفاقی - نیمه تجربی وارد عملیات کلاسیکی شده بود به دست آوردیم. البته، تلاش نمودیم تا منشأ آن را بر حسب تمیز ناپذیری ذاتی ذرات درک کنیم. از سوی دیگر، در اینجا این ضریب به شیوه‌ای بسیار طبیعی ظاهر می‌شود که ریشه آن در واقع در متقارن کردن تابع موج سیستم (که نهایتاً به تمیز ناپذیری ذرات مربوط می‌شود) نهفته است (به مسئله ۴.۵ مراجعه کنید). ثانیاً، روشی قانونمند ارائه شد تا از طریق آن بتوان میکروحالت‌های یک سیستم منطبق بر حوزه‌های از فضای فاز را محاسبه کرد. در این روش به جای شمارش سلولها حجم حوزه را به ملکولهای با اندازه مناسب تقسیم می‌کنیم. این قابلیت انطباق با توجه به اینکه فرمول (۲۱) دقیقاً معادل با عبارت کلاسیک زیر است، واضحت می‌شود

$$Q_N(V, T) = \frac{1}{N!} \int e^{-\beta(p_1^2 + \dots + p_N^2)/2m} \left(\frac{d^{3N}q d^{3N}p}{\omega}\right) \quad (22)$$

که در آن  $\omega = h^{3N}$  است. ثالثاً، در به دست آوردن حد کلاسیکی، ضابطه‌ای را استخراج کردیم که ما را قادر به تصمیم‌گیری در مورد این نکته می‌کرد که یک سیستم فیزیکی معین می‌تواند به صورت کلاسیکی رفتار کند یا خیر؛ این ضابطه از جنبه ریاضی، با شرط (۲۰) محقق می‌شود. در مطالعات آماری، سیستمی که نمی‌تواند رفتار کلاسیکی داشته باشد را سیستمی تبهگن می‌نامند؛ به همین دلیل از کمیت  $(n\lambda^3)$  به عنوان عامل تبهگنی یاد می‌شود. بنابراین، شرطی که بررسی‌های کلاسیکی را برای سیستم فیزیکی مفروض قابل استفاده می‌کند آن است که «مقدار عامل تبهگنی سیستم بسیار کوچکتر از واحد باشد».

در گام بعدی، یاد آور می‌شویم که در حد کلاسیکی، عناصر قطری ماتریس چگالی به وسیله رابطه زیر

محاسبه می‌شوند

$$\langle r_1, \dots, r_N | \hat{\rho} | r_1, \dots, r_N \rangle \approx \left(\frac{1}{V}\right)^N \quad (23)$$

این رابطه بطور مختصر، حاصلضربی از  $N$  ضریب است که هر کدام برابر با  $\left(\frac{1}{V}\right)$  هستند؛ بدین معنی که برای یک ذره منفرد در جعبه‌ای به حجم  $V$  که  $\langle r | \hat{\rho} | r \rangle = \left(\frac{1}{V}\right)$  (معادله ۱۶.۳.۵) نگاه کنید، در حد کلاسیکی هیچ برهمکنش فضایی بین ذرات مختلف سیستم وجود ندارد. هرچند در حالت کلی، حتی اگر ذرات بطور فرضی فاقد برهمکنش باشند، باز هم برهمکنشهای فضایی وجود دارند. این برهمکنشها ناشی از متقارن‌سازی توابع موج هستند و اگر فاصله بین ذرات در سیستم با طول موج حرارتی میانگین آنها قابل مقایسه باشد اندازه آنها قابل توجه خواهد بود. برای درک بهتر این مطلب، ساده‌ترین حالت یعنی حالتی با  $N = 2$  را در نظر می‌گیریم. اکنون  $\sum p$  دقیقاً برابر با  $[f(r_{12})]^2 \pm 1$  است. براین اساس،

$$\langle r_1, r_2 | e^{-\beta \hat{H}} | r_1, r_2 \rangle = \frac{1}{2\lambda^6} [1 \pm \exp\left(\frac{-2\pi r_{12}^2}{\lambda^2}\right)] \quad (24)$$

بنابراین

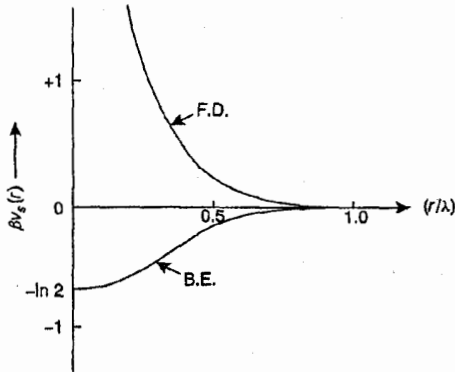
$$\begin{aligned} Q_2(V, T) &= \frac{1}{2\lambda^6} \iint [1 \pm \exp\left(-\frac{2\pi r_{12}^2}{\lambda^2}\right)] d^3r_1 d^3r_2 \\ &= \frac{1}{2} \left(\frac{V}{\lambda^3}\right)^2 \left[1 \pm \frac{1}{V} \int_0^\infty \exp\left(-\frac{2\pi r^2}{\lambda^2}\right) 4\pi r^2 dr\right] \\ &= \frac{1}{2} \left(\frac{V}{\lambda^3}\right)^2 \left[1 \pm \frac{1}{V^{3/2}} \left(\frac{\lambda^3}{V}\right)\right] \end{aligned} \quad (25)$$

$$\approx \frac{1}{2} \left(\frac{V}{\lambda^3}\right)^2 \quad (26)$$

با ادغام (۲۴) و (۲۶)، رابطه زیر را به دست می‌آوریم

$$\langle r_1, r_2 | \hat{\rho} | r_1, r_2 \rangle \approx \frac{1}{V^2} [1 \pm \exp(-2\pi r_{12}^2/\lambda^2)] \quad (27)$$

در نتیجه، اگر  $r_{12}$  با  $\lambda$  قابل مقایسه باشد، چگالی احتمال (۲۷)، با مقدار کلاسیکی  $\left(\frac{1}{V}\right)^2$  به میزان قابل توجهی متفاوت خواهد بود. بویژه، چگالی احتمال برای یک جفت از بوزونها که فاصله  $r$  آنها به اندازه ضریب  $\left[1 + \exp\left(-\frac{2\pi r^2}{\lambda^2}\right)\right]$  بزرگتر از مقدار کلاسیکی بوده، می‌تواند همچنان که فاصله آنها به سمت صفر میل می‌کند تا ۲ نیز برسد. بطور متناظر، برای یک جفت از فرمیونها که فاصله  $r$  آنها به اندازه ضریب  $\left[1 - \exp\left(-\frac{2\pi r^2}{\lambda^2}\right)\right]$  کوچکتر از مقدار کلاسیکی است، این چگالی با میل کردن  $r$  به سمت صفر، تا صفر کوچک می‌شود. در نتیجه، به برهمکنش فضایی مثبتی بین ذراتی که از آمار بوز پیروی می‌کنند و به برهمکنش منفی بین ذراتی که از آمار فرمی پیروی می‌کنند دست یافتیم؛ به بخش ۳.۶ نیز نگاه کنید.



■ شکل ۱.۵. پتانسیل آماری  $v_g(r)$  بین یک جفت از ذرات که از آمار بوز - انیشتین یا از آمار فرمی - دیراک پیروی می‌کنند.

روش دیگر بیان همبستگیها بین ذرات (بجز ذرات فاقد برهمکنش) از طریق معرفی پتانسیل آماری درون ذره‌ای  $v_g(r)$  و سپس بررسی ذرات به صورت کلاسیکی است (اولنیک<sup>۱</sup> و گروپر<sup>۲</sup>، ۱۹۳۲). پتانسیل  $v_g(r)$  باید به گونه‌ای باشد که ضریب بولتزمن  $\exp(-\beta v_g)$  دقیقاً مساوی با تابع توزیع زوج [...] در معادله (۲۷) باشد. به بیان دیگر،

$$v_g(r) = -kT \ln \left[ 1 \pm \exp \left( -\frac{2\pi r^2}{\lambda^2} \right) \right]. \quad (28)$$

شکل ۱.۵ نموداری از پتانسیل آماری  $v_g(r)$  برای یک جفت از بوزونها یا فرمیونها را نشان می‌دهد. در حالت مربوط به بوز، پتانسیل فوق تماماً به صورت جاذبه‌ای است که منجر به یک «جاذبه آماری» بین بوزونها می‌شود؛ در حالت مربوط به فرمی، این پتانسیل تماماً دافعه‌ای است که منجر به یک «دافعه آماری» بین فرمیونها می‌گردد. در هر دو حالت هنگامی که  $r$  بزرگتر از  $\lambda$  شود، پتانسیل سرعت صفر خواهد شد. به همین دلیل، با افزایش دمای سیستم اثر آن کم‌اهمیت‌تر می‌گردد.

## مسائل

۱.۵ ماتریس چگالی  $\rho_{mn}$  یک اسپین الکترونی را در نمایشی که  $\hat{\sigma}_x$  را قطری می‌کند، ارزیابی کنید. سپس، نشان دهید که مقدار  $\langle \sigma_z \rangle$  حاصل از این نمایش، دقیقاً با مقداری که در بخش ۳.۵ به دست آمد، برابر است.

[راهنمایی: نمایش مورد نیاز در اینجا از نمایش پیروی می‌کند که در بخش ۳.۵ از طریق انجام یک

انتقال با کمک عملگر واحد

$$\hat{U} = \begin{pmatrix} \frac{1}{\sqrt{2}} & \frac{1}{\sqrt{2}} \\ -\frac{1}{\sqrt{2}} & \frac{1}{\sqrt{2}} \end{pmatrix}$$

به کار برده شد.

۲.۵ اثبات کنید که رابطه زیر برقرار است

$$\langle q | e^{-\beta \hat{H}} | q' \rangle \equiv \exp \left[ -\beta \hat{H} \left( -i\hbar \frac{\partial}{\partial q}, q \right) \right] \delta(q - q')$$

که در آن  $\hat{H} \left( -i\hbar \frac{\partial}{\partial q}, q \right)$ ، هامیلتونی سیستم در نمایش  $q$  است که صریحاً روی تابع دلتای دیراک  $\delta(q - q')$  عمل می‌کند. نوشتن تابع  $\delta$  به شکلی مناسب، نتیجه فوق را برای (یک) یک ذره آزاد و (دو) یک نوسانگر هماهنگ خطی قابل استفاده می‌کند.

۳.۵ ماتریس چگالی  $\rho$  را برای (آ) یک ذره آزاد و (ب) یک نوسانگر هماهنگ خطی در نمایش تکانه به دست آورید و خصوصیات اصلی آن را در راستای بحثهای بخش ۳.۵ بررسی کنید.

۴.۵ ماتریس چگالی و تابع پارش سیستمی متشکل از ذرات آزاد را با استفاده از تابع موج متقارن نشده (۳.۴.۵)، به جای تابع موج متقارن شده (۷.۵.۵) بررسی کنید. نشان دهید که در ادامه این مراحل نه به ضرب تصحیح گیس  $\left( \frac{1}{N!} \right)$  می‌رسیم و نه به اثر همبستگی فضایی بین ذرات.

۵.۵ نشان دهید که در اولین تقریب، تابع پارش سیستمی متشکل از  $N$  ذره تمیزناپذیر بدون برهمکنش توسط رابطه زیر داده می‌شود

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

که در آن

$$Z_N(V, T) = \int \exp \left\{ -\beta \sum_{i < j} v_s(r_{ij}) \right\} d^{3N} r;$$

از آنجا تصحیح مرتبه اول معادله حالت این سیستم را ارزیابی کنید.

۶.۵ مقادیر عامل تبهگنی  $(n\lambda^3)$  را برای هیدروژن، هلیوم و اکسیژن در N.T.P تعیین کنید. تخمینی از حوزه‌های دمایی مربوط به هر یک که اندازه این کمیت در آنها قابل مقایسه با واحد می‌شود و در نتیجه آثار کوانتومی حایز اهمیت می‌گردند را به دست آورید.

۷.۵ نشان دهید که تابع پارش کوانتومی سیستمی شامل  $N$  ذره دارای اثر برهمکنش همچنان که طول موج حرارتی میانگین  $\lambda$  خیلی کوچکتر از  $(\bar{A})$  فاصله متوسط بین ذره‌ای  $\left( \frac{V}{N} \right)^{\frac{1}{3}}$  و (ب)

طول مشخصه  $r$  پتانسیل بین ذره‌ای می‌شود<sup>[۱۰]</sup>، به فرم کلاسیکی

$$Q_N(V, T) = \frac{1}{N! h^{3N}} \int e^{-\beta E(q,p)} (d^{3N} q d^{3N} p)$$

نزدیک می‌گردد.

۸.۵ تئوری زیر که مربوط به پیرلز<sup>۱</sup> است را اثبات کنید.<sup>[۱۱]</sup>

«اگر  $\hat{H}$  عملگر هرmitesی هامیلتونی یک سیستم فیزیکی مفروض باشد و  $\{\phi_n\}$  یک مجموعه دلخواه راست‌هنجار از توابع موجی که نیازهای تقارنی و شرایط مرزی مسأله را برآورده می‌کنند باشد، آنگاه تابع پارش سیستم، نامساوی زیر را برآورده می‌سازد

$$Q(\beta) \geq \sum_n \exp\{-\beta \langle \phi_n | \hat{H} | \phi_n \rangle\};$$

تساوی وقتی برقرار است که  $\{\phi_n\}$ ، خود مجموعه راست‌هنجار کاملی از ویژه هامیلتونی باشد.»

## یادداشتها

[۱] برای سادگی نگارش، مختصه‌های  $r_i$  را در شناسه تابع موج  $\psi^k$  جای داده‌ایم.

[۲] اشاره می‌کنیم که در این نمایش (که عموماً نمایش انرژی خوانده می‌شود)، عملگر چگالی

$\hat{\rho}$  می‌تواند به صورت زیر نوشته شود

$$\hat{\rho} = \sum_n |\phi_n\rangle \rho_n \langle \phi_n| \quad (۱۲)$$

در نتیجه

$$\rho_{kl} = \sum_n \langle \phi_k | \phi_n \rangle \rho_n \langle \phi_n | \phi_l \rangle = \sum_n \delta_{kn} \rho_n \delta_{nl} = \rho_k \delta_{kl}.$$

[۳] جزئیات ریاضی این عملیات در صفحات ۱۷۵ تا ۱۷۷ کوبو<sup>۲</sup> (۱۹۶۵) یافت می‌شود.

[۴] ما در اینجا سیستمی تک مؤلفه‌ای که از ذرات «فاقد اسپین» تشکیل شده است را بررسی می‌کنیم. تعمیم

دادن این مسأله به سیستمی که از ذرات دارای اسپین تشکیل شده و سیستمی که از دو یا چند مؤلفه تشکیل شده، بسیار ساده است.

[۵] شایان ذکر است که در همان سال ۱۹۰۵، ارنست<sup>۳</sup> به این مطلب اشاره کرده بود که برای به دست

آوردن فرمول پلانک برای تابش جسم سیاه بایستی اصل بنیادین تساوی احتمالات را به حالات

مختلف  $\{n_i\}$  اختصاص دهیم.

[۶] یک جایگشت زوج (فرد)، جایگشتی است که بتواند از ترتیب اصلی با تعداد زوجی (فردی) از «جابه‌جاییهای جفت» بین اعداد به‌دست آید. به‌عنوان مثال، از شش جایگشت

$$(۳، ۲، ۱)، (۱، ۳، ۲)، (۲، ۱، ۳)، (۲، ۳، ۱)، (۱، ۲، ۳) \text{ و } (۳، ۱، ۲)$$

از شناسه‌های ۱، ۲ و ۳ سه جایگشت اول جایگشتهایی زوجند در حالی‌که سه جایگشت دیگر فرد هستند. یک جابه‌جایی واحد بین هر دو شناسه، بوضوح جایگشتی فرد است.

[۷] این امر مستقیماً به‌این واقعیت وابسته است که اگر دو ذره را در همان حالت تک ذره جابه‌جا کنیم، آنگاه  $P\psi_A$  آشکارا با  $\psi_A$  یکسان خواهد شد. درعین حال، اگر داشته باشیم  $P\psi_A = -\psi_A$ ، آنگاه  $\psi_A$  باید دقیقاً صفر باشد.

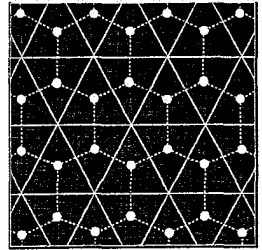
[۸] به‌خاطر داشته باشید که شرط  $\sum_i n_i = N$  لزوماً ایجاب می‌کند که همه  $n_i$  ها ۰ یا ۱ باشند. از سوی دیگر، اگر هر یک از  $n_i$  ها بزرگتر از ۱ باشد، مجموع  $\sum_i n_i$  الزاماً بزرگتر از  $N$  است.

[۹] برای بررسی کلیتری در زمینه ماتریس چگالی و کاربردهای آن به ترهار (۱۹۶۱) رجوع کنید. به‌هوانگ<sup>۱</sup> (۱۹۶۳)، بخش ۲.۱۰ مراجعه کنید.

[۱۱] به کتاب پیرلز<sup>۲</sup> و همچنین به هوانگ بخش ۳.۱۰ رجوع کنید.



## فصل ۶



## تئوری گازهای ساده

با توجه به مباحثی که تاکنون مورد مطالعه و بررسی قرار گرفتند، با فرمول‌بندی مورد نیاز برای تعیین خواص ماکروسکوپی بسیاری از انواع سیستمهای فیزیکی کاملاً آشنا شده‌ایم. به‌رحال در اکثر حالتها، محاسبات با مشکلات ریاضی جدی آمیخته است، اما ما با محدود کردن این حالات به انواع ساده‌تری از سیستمها یا با ساده کردن مدل‌های سیستمهای حقیقی، تجزیه و تحلیل نتایج را آسان می‌کنیم. در عمل، حتی همین محدود کردنها هم موجب شکل‌گیری مراحل می‌شود که حتی اولین مرحله این فرایند نیز حالت فوق‌العاده ایده‌آلی خواهد داشت. بهترین مثال در چنین حالت آرمانی، گاز ایده‌آل است که مطالعه آن نه تنها برای به‌دست آوردن روشهای ریاضی مفید است بلکه بررسی رفتار فیزیکی گازهایی که در طبیعت واقعاً با آنها مواجه می‌شویم را نیز تا حدود زیادی آسان خواهد نمود. در واقع این مطالعه می‌تواند اساس و پایه‌ای باشد برای تئوری گازهای واقعی؛ به فصل ۹ رجوع شود.

در این فصل، سعی داریم اساسترین خصوصیات سیستمهای گازی ساده که از آمار کوانتومی پیروی می‌کنند را به‌دست آوریم و تا حدودی مورد بحث قرار دهیم؛ این بحث شامل برخی از ویژگیهای بسیار مهم گازهای دو اتمی یا چند اتمی نیز خواهد شد.

## ۱.۶. گاز ایده‌آل در هنگرد میکروبنیادی کوانتومی

یک سیستم گازی  $N$  ذره‌ای تمیز ناپذیر بدون برهمکنش با انرژی  $E$  که در فضایی به حجم  $V$  محدود شده را در نظر می‌گیریم. کمیت آماری مورد نظر در این حالت  $\Omega(N, V, E)$  است که مطابق تعریف، نشان‌دهنده تعداد میکروحالت‌های متمایز قابل حصول برای سیستم تحت ماکروحالت  $(N, V, E)$  است. باید به یاد داشته باشیم که اگر در محاسبه این تعداد، تمیز ناپذیر بودن ذرات را با روشی مناسب به حساب نیاوریم، ممکن است به نتیجه‌ای برسیم که جز در حد کلاسیکی قابل قبول نباشد. با به‌خاطر داشتن این نکته،

کار را به صورت زیر پی می گیریم.

از آنجا که برای  $V$  بزرگ، ترازهای انرژی تک ذره در سیستم بسیار نزدیک به هم هستند، می توان طیف انرژی را به تعداد زیادی از «دسته های تراز» تقسیم کرد که این دسته ها را سلولهای انرژی می نامند؛ به شکل ۱.۶ نگاه کنید. فرض کنید  $\epsilon_i$ ، نشان دهنده انرژی میانگین یک تراز و  $g_i$  تعداد (دلخواه) ترازها در سلول  $i$ ام باشد؛ فرض می کنیم که  $g_i \gg 1$  است. در حالت خاص می توان  $n_i$  ذره در سلول اول،  $n_p$  ذره در سلول دوم و... داشت. واضح است که توزیع مجموعه  $\{n_i\}$  باید در شرایط زیر صدق کند

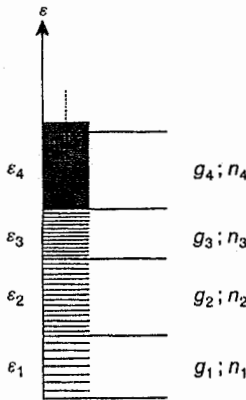
$$\sum_i n_i = N \quad (1)$$

و

$$\sum_i n_i \epsilon_i = E. \quad (2)$$

آنگاه

$$\Omega(N, V, E) = \sum_{\{n_i\}} W\{n_i\} \quad (3)$$



■ شکل ۱.۶. دسته بندی ترازهای انرژی تک - ذرات در سلولها

که در آن  $W\{n_i\}$ ، تعداد میکرو-حالت های متمایزی است که با توزیع مجموعه  $\{n_i\}$  همراه هستند، در حالی که جمع پریم دار، روی همه توزیع های مجموعه ای که در شرایط (۱) و (۲) صدق می کنند انجام می پذیرد. بنابراین،

$$W\{n_i\} = \prod_i w(i) \quad (4)$$

که در آن  $w_i$ ، تعداد میکرو-حالت های متمایزی است که به  $i$  امین سلول طیف (سلولی که شامل  $n_i$  ذره بوده

و بین ترازهای  $g_i$  قرار می‌گیرد) مربوط می‌شوند، در حالی که حاصلضرب، روی همه سلولهای درون طیف عمل می‌کند. واضح است که  $w(i)$ ، تعداد راههای متمایزی است که از طریق آنها  $n_i$  ذره یکسان و تمیزناپذیر می‌توانند بین  $g_i$  تراز سلول  $i$ ام توزیع شوند. این عدد در حالت بوز - انیشتین توسط رابطه زیر به دست می‌آید، به معادله (۲۵.۸.۳) مراجعه کنید،

$$w_{B.E.}(i) = \frac{(n_i + g_i - 1)!}{n_i! (g_i - 1)!} \quad (5)$$

بطوری که

$$W_{B.E.}\{n_i\} = \prod_i \frac{(n_i + g_i - 1)!}{n_i! (g_i - 1)!} \quad (6)$$

در حالت فرمی - دیراک هیچ تراز واحدی نمی‌تواند پذیرای بیش از یک ذره باشد؛ بر همین اساس، عدد  $n_i$  نمی‌تواند از  $g_i$  بیشتر شود. پس، عدد  $w(i)$  توسط «تعداد راههایی که از طریق آنها  $g_i$  تراز می‌توانند به دو زیر گروه - یکی متشکل از  $n_i$  تراز (که هر کدام یک ذره خواهند داشت) و دیگری متشکل از  $(g_i - n_i)$  تراز (که پر نشده خواهند بود) - تقسیم شوند» داده می‌شود. این عدد توسط رابطه زیر به دست می‌آید

$$w_{F.D.}(i) = \frac{g_i!}{n_i! (g_i - n_i)!} \quad (7)$$

بطوری که

$$W_{F.D.}\{n_i\} = \prod_i \frac{g_i!}{n_i! (g_i - n_i)!} \quad (8)$$

برای تکمیل بحث می‌توانیم به حالت کلاسیکی یا آنچه که عموماً با عنوان حالت ماکسول - بولتزمن شناخته می‌شود نیز بپردازیم. در این حالت، ذرات به عنوان ذرات تمیزپذیر شناخته می‌شوند، با این نتیجه که هر کدام از  $n_i$  ذره می‌تواند در هر یک از  $g_i$  تراز مستقل از یکدیگر قرار گیرد و هر یک از حالات حاصل می‌تواند به عنوان حالتی متمایز محسوب گردد که تعداد این حالتها بطور مشخص  $g_i^{n_i}$  است. علاوه بر این توزیع مجموعه  $\{n_i\}$  خود

$$\frac{N!}{n_1! n_2! \dots} \quad (9)$$

راه متمایز دسترسپذیر دارد؛ عبارت فوق که به عنوان ضریب تصحیح گیس شناخته شده است، به تابع وزن زیر منجر می‌گردد

$$\frac{1}{n_1! n_2! \dots} = \prod_i \frac{1}{n_i!}; \quad (10)$$

همچنین با مراجعه به بخش ۶.۱، بخصوص معادله (۲.۶.۱) و با ادغام دو نتیجه فوق رابطه زیر را به دست می‌آوریم

$$W_{\text{M.B.}}\{n_i\} = \prod_i \frac{(g_i)^{n_i}}{n_i!} \quad (11)$$

حال، آنتروپی سیستم توسط رابطه زیر حاصل می‌شود

$$S(N, V, E) = k \ln \Omega(N, V, E) = k \ln \left[ \sum_{\{n_i\}} W\{n_i\} \right] \quad (12)$$

می‌توان نشان داد که تحت شرایط تحلیل‌مان لگاریتم مجموع سمت راست رابطه (۱۲) می‌تواند با لگاریتم بزرگترین جمله در جمع تقریب زده شود (مسئله ۴.۳ را ببینید). بنابراین، می‌توانیم رابطه زیر را جایگزین رابطه (۱۲) کنیم

$$S(N, V, E) \approx k \ln W\{n_i^*\} \quad (13)$$

که در آن  $\{n_i^*\}$  توزیع مجموعه‌ای است که عدد  $W\{n_i^*\}$  را بیشینه می‌کند. اعداد  $n_i^*$  بوضوح محتمل‌ترین مقادیر اعداد توزیع  $n_i$  هستند. به هر حال، بیشینه‌سازی باید تحت این قید انجام شود که کمیت‌های  $N$  و  $E$  باید ثابت باقی بمانند. این کار با روش ضرایب مجهول لاگرانژ امکانپذیر است؛ به بخش ۲.۳ رجوع کنید. در این صورت، شرط تعیین محتمل‌ترین توزیع مجموعه  $\{n_i^*\}$  به صورت زیر در خواهد آمد؛ به معادلات (۱)، (۲) و (۱۳) نگاه کنید:

$$\delta \ln W\{n_i\} - \left[ \alpha \sum_i \delta n_i + \beta \sum_i \varepsilon_i \delta n_i \right] = 0 \quad (14)$$

برای  $\ln W\{n_i\}$ ، از معادلات (۶)، (۸) و (۱۱) با احتساب اینکه نه تنها  $g_i$  بلکه تمام  $n_i$  ها بسیار بزرگتر از ۱ باشند (به گونه‌ای که تقریب استرلینگ  $\ln(x!) \approx x \ln x - x$  بتواند برای همه فاکتوریل‌های ظاهر شده به کار گرفته شود)، به رابطه زیر خواهیم رسید

$$\begin{aligned} \ln W\{n_i\} &= \sum_i \ln w(i) \\ &\approx \sum_i \left[ n_i \ln \left( \frac{g_i}{n_i} - a \right) - \frac{g_i}{a} \ln \left( 1 - a \frac{n_i}{g_i} \right) \right] \end{aligned} \quad (15)$$

که برای حالت بوز - اینشتین،  $a = -1$ ، برای حالت فرمی - دیراک،  $a = +1$  و برای حالت ماکسول - بولتزمن  $a$  برابر با صفر است. آنگاه معادله (۱۴) به صورت زیر در خواهد آمد:

$$\sum_i \left[ \ln \left( \frac{g_i}{n_i} - a \right) - \alpha - \beta \varepsilon_i \right]_{n_i = n_i^*} \delta n_i = 0. \quad (16)$$

با توجه به دلخواه بودن نمو  $\delta n_i$  در (۱۶) (برای تمام  $i$ ها) باید داشته باشیم

$$\ln \left( \frac{g_i}{n_i^*} - a \right) - \alpha - \beta \varepsilon_i = 0. \quad (17)$$

بطوری که [۱]

$$n_i^* = \frac{g_i}{e^{\alpha + \beta \varepsilon_i} + a}. \quad (18)$$

این واقعیت که  $n_i^*$  مستقیماً متناسب با  $g_i$  است ما را بر آن می‌دارد تا کمیت

$$\frac{n_i^*}{g_i} = \frac{1}{e^{\alpha + \beta \varepsilon_i} + a} \quad (18 \text{ الف})$$

که در حقیقت، محتمل‌ترین تعداد ذرات در هر تراز انرژی در سلول  $i$  ام است را به عنوان محتمل‌ترین تعداد ذرات در یک تراز واحد با انرژی  $\varepsilon_i$  تفسیر کنیم. تصادفاً، نتیجه نهایی (۱۸ الف) کاملاً مستقل از روشی است که در آن ترازهای انرژی ذرات - مادامی که تعداد ترازها در هر سلول به اندازه کافی زیاد باشد - به گروههای سلولی تقسیم می‌شوند. همان‌طور که در بخش ۲.۶ نمایش داده خواهد شد، فرمول (۱۸ الف) می‌تواند بدون دسته‌بندی ترازهای انرژی به سلولها نیز انجام گیرد؛ در واقع فقط در آن هنگام است که این نتیجه بدرستی قابل قبول خواهد بود.

با جایگذاری (۱۸) در (۱۵)، رابطه زیر را برای آنتروپی گاز به دست می‌آوریم

$$\begin{aligned} \frac{S}{k} &\approx \ln W \{n_i^*\} = \sum_i \left[ n_i^* \ln \left( \frac{g_i}{n_i^*} - a \right) - \frac{g_i}{a} \ln \left( 1 - a \frac{n_i^*}{g_i} \right) \right] \\ &= \sum_i \left[ n_i^* (\alpha + \beta \varepsilon_i) + \frac{g_i}{a} \ln \{ 1 + a e^{-\alpha - \beta \varepsilon_i} \} \right]. \end{aligned} \quad (19)$$

اولین جمع در سمت راست (۱۹) دقیقاً برابر با  $\alpha N$  است، در حالی که دومین جمع دقیقاً مساوی با  $\beta E$  است. در نتیجه در مورد جمع سوم، رابطه زیر را خواهیم داشت

$$\frac{1}{a} \sum_i g_i \ln \left\{ 1 + a e^{-\alpha - \beta \varepsilon_i} \right\} = \frac{S}{k} - \alpha N - \beta E. \quad (20)$$

حال، تعبیر فیزیکی متغیرهای  $\alpha$  و  $\beta$  دقیقاً مشابه بخش ۳.۴ خواهد بود، یعنی

$$\alpha = -\frac{\mu}{kT}, \quad \beta = \frac{1}{kT}; \quad (21)$$

به بخش ۲.۶ نگاه کنید. بنابراین، سمت راست معادله (۲۰)، مساوی است با

$$\frac{S}{k} + \frac{\mu N}{kT} - \frac{E}{kT} = \frac{G - (E - TS)}{kT} = \frac{PV}{kT}. \quad (22)$$

در نتیجه، فشار ترمودینامیکی سیستم با رابطه زیر داده می شود

$$PV = \frac{kT}{a} \sum_i \left[ g_i \ln \left\{ 1 + a e^{-\alpha - \beta \varepsilon_i} \right\} \right]. \quad (23)$$

در حالت ماکسول - بولترمن ( $a \rightarrow 0$ )، معادله (۲۳) فرم زیر را به خود می گیرد

$$PV = kT \sum_i g_i e^{-\alpha - \beta \varepsilon_i} = kT \sum_i n_i^* = NkT \quad (24)$$

که همان معادله آشنای حالت گاز کلاسیک ایده آل است. به یاد داشته باشید معادله (۲۴) صرف نظر از جزئیات طیف انرژی  $\varepsilon_i$ ، برای حالت ماکسول - بولترمن نیز حفظ می شود.

مشخص خواهد شد عبارت  $[ ] a^{-1} \sum_i$  در معادله (۲۳) که مساوی با کمیت ترمودینامیکی  $\left( \frac{PV}{kT} \right)$  است، باید با پتانسیل  $q$  گاز ایده آل برابر باشد. به همین علت انتظار می رود که از این عبارت همه خصوصیات ماکروسکوپی این سیستم به دست آید. به هر حال، ترجیح می دهیم که ابتدا تئوری قانونمند گاز ایده آل را در هنگرد بندادی و هنگرد بندادی بزرگ گسترش دهیم.

## ۲.۶. گاز ایده آل در سایر هنگردهای کوانتومی

در هنگرد بندادی، خواص ترمودینامیکی یک سیستم مفروض از تابع پارش آن حاصل می شد

$$Q_N(V, T) = \sum_E e^{-\beta E} \quad (1)$$

که در آن دلالت بر ویژه مقادیر انرژی سیستم دارد، در حالی که  $\beta = 1/kT$  است. حال، مقدار انرژی  $E$  می تواند بر حسب انرژیهای تک ذره  $\varepsilon$  بیان شود؛ برای مثال

$$E = \sum_{\varepsilon} n_{\varepsilon} \varepsilon \quad (2)$$

که در آن،  $n_{\varepsilon}$  تعداد ذرات در حالت انرژی تک ذره  $\varepsilon$  است. مقادیر اعداد  $n_{\varepsilon}$  باید شرط زیر را برآورده سازند

$$\sum_{\varepsilon} n_{\varepsilon} = N. \quad (3)$$

پس، معادله (۱) می‌تواند به صورت زیر نوشته شود

$$Q_N(V, T) = \sum'_{\{n_\varepsilon\}} g\{n_\varepsilon\} e^{-\beta \sum_\varepsilon n_\varepsilon \varepsilon} \quad (4)$$

که  $g\{n_\varepsilon\}$  ضریب وزن آماری مناسب برای توزیع مجموعه  $\{n_\varepsilon\}$  است و جمع  $\sum'$  روی همه توزیعهای مجموعه‌ای که در شرایط حدی (۳) صدق می‌کنند، انجام می‌گیرد. ضریب وزن آماری در حالت‌های مختلف توسط روابط زیر داده می‌شود

$$g_{B.E.}\{n_\varepsilon\} = 1 \quad (5)$$

$$g_{F.D.}\{n_\varepsilon\} = \begin{cases} 1 & \text{اگر همه } n_\varepsilon \text{ ها صفر یا ۱ باشند} \\ 0 & \text{در غیر این صورت} \end{cases} \quad (6)$$

و

$$g_{M.B.}\{n_\varepsilon\} = \prod_\varepsilon \frac{1}{n_\varepsilon!} \quad (7)$$

توجه داشته باشید در بررسی حاضر، با حالت‌های تک ذره به‌عنوان حالت‌های منحصر بفرد سروکار داریم، بدون اینکه بخواهیم آنها را در سلول‌هایی دسته‌بندی کنیم. در واقع، ضرایب وزن (۵)، (۶) و (۷) با آسانی با جایگذاری  $g_i = 1$  در (۶.۱.۶)، (۸.۱.۶) و (۱۱.۱.۶) نتیجه می‌شوند.

قبل از همه، حالت ماکسول - بولتزمن را بررسی می‌کنیم. با جایگزین کردن (۷) در (۴)، رابطه زیر به دست می‌آید

$$\begin{aligned} Q_N(V, T) &= \sum'_{\{n_\varepsilon\}} \left[ \left( \prod_\varepsilon \frac{1}{n_\varepsilon!} \right) \prod_\varepsilon (e^{-\beta \varepsilon})^{n_\varepsilon} \right] \\ &= \frac{1}{N!} \sum'_{\{n_\varepsilon\}} \left[ \frac{N!}{\prod_\varepsilon n_\varepsilon!} \prod_\varepsilon (e^{-\beta \varepsilon})^{n_\varepsilon} \right]. \end{aligned} \quad (8)$$

از آنجا که جمع در اینجا توسط شرط (۳) کنترل می‌شود، می‌تواند با کمک قضیه چند جمله‌ای، با نتیجه زیر ارزیابی گردد

$$\begin{aligned} Q_N(V, T) &= \frac{1}{N!} \left[ \sum_\varepsilon e^{-\beta \varepsilon} \right]^N \\ &= \frac{1}{N!} [Q_1(V, T)]^N \end{aligned} \quad (9)$$

که با معادله (۱۵.۵.۳) در توافق است. البته، ارزیابی  $Q_1$  کار ساده‌ای است: با استفاده از فرمول مجانبی (۷.۴.۲) در مورد تعداد حالت‌های تک ذره‌ای با انرژی‌های بین  $\varepsilon$  و  $\varepsilon + d\varepsilon$  به رابطه زیر می‌رسیم

$$Q_1(V, T) \equiv \sum_{\varepsilon} e^{-\beta\varepsilon} \approx \frac{\gamma\pi V}{h^3} (\gamma m)^{3/2} \int_0^{\infty} e^{-\beta\varepsilon} \varepsilon^{1/2} d\varepsilon$$

$$= V/\lambda^3 \quad (10)$$

که در آن  $\lambda = [h / (\gamma\pi m k T)]^{1/2}$  طول موج حرارتی میانگین ذرات است. از آنجا

$$Q_N(V, T) = \frac{V^N}{N! \lambda^{3N}} \quad (11)$$

که از آن خواص ترمودینامیکی سیستم بطور کامل قابل استخراج است (برای مثال به بخش ۵.۳ مراجعه کنید). به علاوه برای تابع پارش بزرگ این سیستم رابطه زیر را به دست می آوریم، به معادله (۳.۴.۴) مراجعه کنید،

$$\mathcal{L}(z, V, T) = \sum_{N=0}^{\infty} z^N Q_N(V, T) = \exp(zV/\lambda^3); \quad (12)$$

می دانیم که خصوصیات ترمودینامیکی سیستم بخوبی از عبارت مربوط به  $\mathcal{L}$  نتیجه می شوند. در حالات بوز - اینشتین و فرمی - دیراک با جایگذاری (۵) و (۶) در معادله (۴)، رابطه زیر را به دست می آوریم

$$Q_N(V, T) = \sum'_{\{n_{\varepsilon}\}} (e^{-\beta \sum_{\varepsilon} n_{\varepsilon} \varepsilon}); \quad (13)$$

تفاوت میان دو حالت بوز - اینشتین و فرمی - دیراک، از مقادیری که عدد  $n_{\varepsilon}$  می تواند بپذیرد ناشی می شود. حال با توجه به محدودیت شرط (۳) روی جمع  $\sum'$ ، ارزیابی صریح تابع پارش  $Q_N$  تا حدودی پیچیده می شود. از سوی دیگر، بررسی تابع پارش بزرگ  $\mathcal{L}$  بسیار ساده تر خواهد شد؛ بنابراین خواهیم داشت

$$\mathcal{L}(z, V, T) = \sum_{N=0}^{\infty} \left[ z^N \sum'_{\{n_{\varepsilon}\}} e^{-\beta \sum_{\varepsilon} n_{\varepsilon} \varepsilon} \right] \quad (14 \text{ الف})$$

$$= \sum_{N=0}^{\infty} \left[ \sum'_{\{n_{\varepsilon}\}} \prod_{\varepsilon} (ze^{-\beta\varepsilon})^{n_{\varepsilon}} \right]. \quad (14 \text{ ب})$$

حال، جمع دوگانه در (۱۴ ب) [اول روی اعداد  $n_{\varepsilon}$  که توسط مقدار ثابتی از عدد کل  $N$  محدود می شود، و سپس روی تمام مقادیر ممکن  $N$ ] معادل یک جمع روی تمام مقادیر ممکن اعداد  $n_{\varepsilon}$  مستقل از یکدیگر است. به همین دلیل می توان نوشت

$$\mathcal{L}(z, V, T) = \sum_{n_0, n_1, \dots} \left[ (ze^{-\beta\varepsilon_0})^{n_0} (ze^{-\beta\varepsilon_1})^{n_1} \dots \right]$$



$$= \left[ \sum_{n_0} (ze^{-\beta \varepsilon_0})^{n_0} \right] \left[ \sum_{n_1} (ze^{-\beta \varepsilon_1})^{n_1} \right] \dots \quad (۱۵)$$

اکنون در حالت بوز - انیشتین،  $n_\varepsilon$  می تواند صفر یا ۱ یا ۲ یا ... باشد، در حالی که در حالت فرمی - دیراک تنها می تواند صفر یا ۱ باشد. در نتیجه

$$\mathcal{L}(z, V, T) = \begin{cases} \prod_{\varepsilon} \frac{1}{(1 - ze^{-\beta \varepsilon})} & \text{در حالت بوز - انیشتین با } ze^{-\beta \varepsilon} < 1 \\ \prod_{\varepsilon} (1 + ze^{-\beta \varepsilon}) & \text{در حالت فرمی - دیراک} \end{cases} \quad (۱۶)$$

بنابراین، پتانسیل  $q$  سیستم توسط رابطه زیر داده خواهد شد

$$q(z, V, T) \equiv \frac{PV}{kT} \equiv \ln \mathcal{L}(z, V, T) \\ = \mp \sum_{\varepsilon} \ln(1 \mp ze^{-\beta \varepsilon}); \quad (۱۷)$$

به معادله (۲۳.۱.۶) که در آن همه  $g_i$ ها برابر ۱ هستند، مراجعه کنید. تعریف معادله فوگاسیتی  $z$  با کمیت  $e^{-\alpha}$  در معادله (۲۳.۱.۶) کاملاً طبیعی است؛ برای این اساس  $\alpha = -\mu/kT$ . مطابق معمول علامت بالایی (پایینی) در معادله (۱۷) منطبق با حالت بوز (فرمی) است.

در پایان، می توان نتایج را برای  $q$  به شکلی نوشت که برای هر سه حالت قابل استفاده باشد

$$q(z, V, T) \equiv \frac{PV}{kT} = \frac{1}{a} \sum_{\varepsilon} \ln(1 + aze^{-\beta \varepsilon}) \quad (۱۸)$$

که در آن با توجه به آمار حاکم بر سیستم،  $a$  برابر ۱-، ۱+ یا صفر است؛ بویژه، حالت کلاسیکی ( $a \rightarrow 0$ ) منجر به رابطه زیر می شود

$$q_{\text{M.B.}} = z \sum_{\varepsilon} e^{-\beta \varepsilon} = zQ_1 \quad (۱۹)$$

که با معادله (۴.۴.۴) سازگار است. از معادله (۱۸) بحث را به صورت زیر دنبال می کنیم

$$\bar{N} \equiv z \left( \frac{\partial q}{\partial z} \right)_{V, T} = \sum_{\varepsilon} \frac{1}{z^{-1} e^{\beta \varepsilon} + a} \quad (۲۰)$$

$$\bar{E} \equiv - \left( \frac{\partial q}{\partial \beta} \right)_{z, V} = \sum_{\varepsilon} \frac{1}{z^{-1} e^{\beta \varepsilon} + a} \quad (۲۱)$$

در عین حال، عدد اشغال میانگین  $\langle n_{\varepsilon} \rangle$  تراز  $\varepsilon$  به صورت زیر خواهد شد (به معادلات (۱۴ الف) و (۱۷) مراجعه کنید)

$$\begin{aligned}
 \langle n_\varepsilon \rangle &= \frac{1}{\mathcal{L}} \left[ -\frac{1}{\beta} \left( \frac{\partial \mathcal{L}}{\partial \varepsilon} \right)_{z, T, \text{ سایر } \varepsilon \text{ ها}} \right] \\
 &\equiv -\frac{1}{\beta} \left( \frac{\partial q}{\partial \varepsilon} \right)_{z, T, \text{ سایر } \varepsilon \text{ ها}} \\
 &= \frac{1}{z^{-1} e^{\beta \varepsilon} + a} \quad (22)
 \end{aligned}$$

که با معادلات (۲۰) و (۲۱) مطابقت دارد. با مقایسه پاسخ نهایی (۲۲) با مشابه آن (۱۸.۱.۶ الف) در می‌یابیم که مقدار میانگین  $\langle n \rangle$  و محتمل‌ترین مقدار  $n^*$  مربوط به عدد اشغال  $n$  یک حالت تک ذره، باز هم یکسان هستند.

### ۳.۶. آمار اعداد اشغال

معادله (۲۲.۲.۶)، عدد اشغال میانگین یک حالت تک ذره با انرژی  $\varepsilon$  را به‌عنوان تابع صریحی از کمیت  $\frac{\varepsilon - \mu}{kT}$  به‌دست می‌دهد:

$$\langle n_\varepsilon \rangle = \frac{1}{e^{(\varepsilon - \mu)/kT} + a} \quad (1)$$

رفتار تابعی این عدد در شکل ۲.۶ نشان داده شده است. در حالت فرمی - دیراک ( $a = +1$ ) عدد اشغال میانگین، هرگز از واحد بالاتر نمی‌رود، زیرا متغیر  $n_\varepsilon$  نمی‌تواند مقداری بجز صفر یا ۱ داشته باشد. به‌علاوه، برای  $\mu < \varepsilon$  و  $|\varepsilon - \mu| \gg kT$ ، عدد اشغال میانگین به‌بیشینه مقدار ممکن خود یعنی ۱ میل می‌کند. در حالت بوز - انیشتین ( $a = -1$ )،  $\mu$  باید کوچکتر از همه  $\varepsilon$  ها باشد (به‌معادله (۱۶.۲.۶ الف) مراجعه کنید). در واقع هنگامی که  $\mu$ ، با پایین‌ترین مقدار  $\varepsilon$ ، مثلاً  $\varepsilon_0$  برابر می‌شود، عدد اشغال آن تراز خاص بی‌نهایت بالا خواهد شد که این امر منجر به پدیده چگالش بوز - انیشتین می‌گردد (به‌بخش ۱.۷ رجوع کنید). به‌ازای  $\mu < \varepsilon_0$ ، همه مقادیر  $(\varepsilon - \mu)$  مثبتند و رفتار همه  $\langle n_\varepsilon \rangle$  ها غیر یکسان است. نهایتاً در حالت ماکسول - بولتزمن ( $a = 0$ ) میانگین عدد اشغال، فرم آشنای زیر را به‌خود می‌گیرد

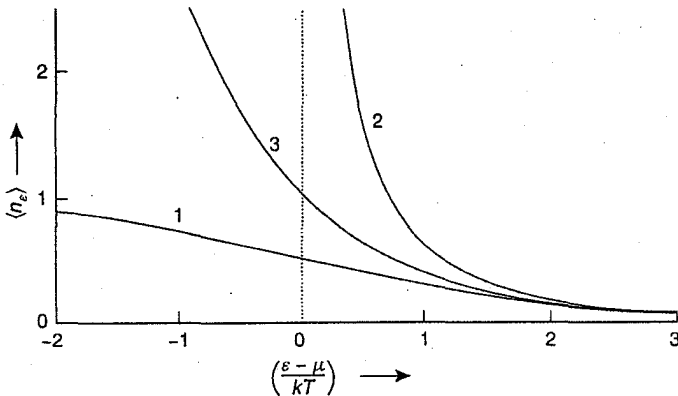
$$\langle n_\varepsilon \rangle_{\text{M.B.}} = \exp \left\{ \frac{(\mu - \varepsilon)}{kT} \right\} \propto \exp \left( \frac{-\varepsilon}{kT} \right) \quad (2)$$

نکته مهمی که باید در اینجا بدان اشاره کرد این است که تمایز بین آمار کوانتومی ( $a = \pm 1$ ) و آمار کلاسیک ( $a = 0$ ) هنگامی که رابطه زیر به‌ازای همه مقادیر  $\varepsilon$  - که به‌لحاظ عملی مورد توجه قرار می‌گیرند - برقرار باشد، دشوار می‌شود

$$\exp \left\{ \frac{(\varepsilon - \mu)}{kT} \right\} \gg 1 \quad (3)$$

در این صورت معادله (۱)، اساساً به صورت (۲) خلاصه می‌شود و می‌توان به جای (۳) نوشت

$$\langle n_e \rangle \ll 1. \quad (۴)$$



■ شکل ۲.۶. عدد اشغال میانگین  $\langle n_e \rangle$  یک حالت تک ذره با انرژی  $\epsilon$  در سیستمی از ذرات بدون برهمکنش: منحنی ۱ مربوط به فرمیون‌هاست، منحنی ۲ مربوط به بوزونها و منحنی ۳ مربوط به ذرات ماکسول - بولتزمن.

وضعیت معادله (۴) کاملاً قابل درک است، زیرا ایجاب می‌کند که احتمال هر یک از  $n_e$  های بزرگتر از واحد، کاملاً قابل چشم‌پوشی باشد؛ نتیجه اینکه ضرایب وزن کلاسیکی  $g\{n_e\}$  همان‌گونه که با معادله (۷.۲.۶) داده شده، اساساً مساوی ۱ می‌شوند. آنگاه تمایز قائل شدن بین رفتار کلاسیکی و رفتار کوانتومی بطور فیزیکی کم اهمیت خواهد شد. بطور مشابه در می‌یابیم که برای مقادیر بزرگ  $\frac{(\epsilon - \mu)}{kT}$  منحنیهای کوانتومی ۱ و ۲ اساساً به منحنی کلاسیکی ۳ نزدیک می‌شوند (به شکل ۲.۶ مراجعه کنید). چون از قبل می‌دانستیم هر چه دمای سیستم بالاتر باشد، اعتبار رفتارهای کلاسیک بهتر می‌شود، پس شرایط (۳) دلالت بر این دارند که  $\mu$  (پتانسیل شیمیایی سیستم) باید منفی و از نظر اندازه بزرگ باشد. این یعنی فوگاسیتی  $z \equiv \exp(\mu/kT)$  سیستم باید بسیار کوچکتر از واحد باشد؛ به معادله (۲۲.۲.۶) نیز مراجعه کنید. از معادلات (۶.۴.۴) و (۲۹.۴.۴) مشاهده می‌شود که این امر معادل شرط زیر نیز هست

$$\frac{NA^3}{V} \ll 1 \quad (۵)$$

که با شرط (۲۰.۵.۵) مطابقت دارد.

اکنون باید افت و خیزهای آماری در متغیر  $n_e$  را بررسی کنیم. با یک گام پیش رفتن در محاسبه‌ای که

به معادله (۲۲.۲.۶) منجر شد داریم

$$\langle n_{\varepsilon}^2 \rangle = \frac{1}{\mathcal{L}} \left[ \left( -\frac{1}{\beta} \frac{\partial}{\partial \varepsilon} \right)^2 \mathcal{L} \right]_{z, T, \text{دیگر}} \quad (۶)$$

که به صورت زیر دنبال می‌شود

$$\begin{aligned} \langle n_{\varepsilon}^2 \rangle - \langle n_{\varepsilon} \rangle^2 &= \left[ \left( -\frac{1}{\beta} \frac{\partial}{\partial \varepsilon} \right)^2 \ln \mathcal{L} \right]_{z, T, \text{دیگر}} \\ &= \left[ \left( -\frac{1}{\beta} \frac{\partial}{\partial \varepsilon} \right) \langle n_{\varepsilon} \rangle \right]_{z, T} \end{aligned} \quad (۷)$$

برای میانگین مربعی افت و خیزهای مربوطه (صرف نظر از آماری که ذرات از آن پیروی می‌کنند) رابطه زیر را به دست می‌آوریم

$$\frac{\langle n_{\varepsilon}^2 \rangle - \langle n_{\varepsilon} \rangle^2}{\langle n_{\varepsilon} \rangle^2} = \left( \frac{1}{\beta} \frac{\partial}{\partial \varepsilon} \right) \left\{ \frac{1}{\langle n_{\varepsilon} \rangle} \right\} = z^{-1} e^{\beta \varepsilon}; \quad (۸)$$

البته، مقدار واقعی این کمیت وابسته به آمار ذرات خواهد بود، زیرا برای چگالی ذرات مفروض  $\left( \frac{N}{V} \right)$  و دمای معین  $T$ ، مقدار  $z$  برای آمارهای مختلف متفاوت خواهد شد.

به نظر می‌رسد که اگر رابطه (۸) را به صورت زیر بنویسیم کاربردپذیرتر باشد

$$\frac{\langle n_{\varepsilon}^2 \rangle - \langle n_{\varepsilon} \rangle^2}{\langle n_{\varepsilon} \rangle^2} = \frac{1}{\langle n_{\varepsilon} \rangle} - a. \quad (۹)$$

به بیانی دیگر، در حالت کلاسیک ( $a = 0$ )، افت و خیز نسبی عادی است. در حالت فرمی - دیراک، این مقدار توسط  $1 - \frac{1}{\langle n_{\varepsilon} \rangle}$  داده می‌شود که پایین‌تر از مقدار عادی است و با میل کردن  $\langle n_{\varepsilon} \rangle$  به سمت ۱، به سمت صفر میل می‌کند. در حالت بوز - انیشتین، افت و خیز بوضوح بالاتر از مقدار عادی است.<sup>[۲]</sup> واضح است که این نتیجه را در مورد گاز فوتونی و به همین دلیل در مورد حالت‌های نوسانگر در تابش جسم سیاه نیز می‌توان به کار برد. در مورد بحث قبل، انیشتین با دنبال کردن روش پلانک این نتیجه را در ۱۹۰۹ استنتاج نمود و حتی اشاره کرد که جمله ۱ در عبارت مربوط به افت و خیز می‌تواند به ماهیت موجی تابش، و ضریب  $\frac{1}{\langle n_{\varepsilon} \rangle}$  به ماهیت ذره‌ای فوتونها نسبت داده شود. برای جزئیات بیشتر به کیتل<sup>۱</sup> (۱۹۵۸) و ترهار (۱۹۶۸) مراجعه کنید. مسأله‌ای کاملاً مرتبط با موضوع افت و خیزها، مسأله «همبستگی آماری در باریکه‌های فوتونی» است که بطور تجربی مشاهده گردید (هانبری براون<sup>۲</sup> و توپس<sup>۳</sup> (۱۹۵۶ تا ۵۸) را

1. Kittel

2. Hanbury Brown

3. Twiss

بینید) و به لحاظ تئوری بر حسب طبیعت کوانتومی - آماری این افت و خیز توضیح داده شد (پرسل (۱۹۵۶)، کوتاری و اولاک (۱۹۵۷) را ببینید)؛ برای جزئیات بیشتر به تحقیقات مندل<sup>۱</sup>، سودارشن<sup>۲</sup> و ولف<sup>۳</sup> (۱۹۶۴) هالیدی<sup>۴</sup> و سیج<sup>۵</sup> (۱۹۶۴) مراجعه شود.

برای فهم بیشتر آمار اعداد اشغال، کمیت  $p_\varepsilon(n)$  را ارزیابی می‌کنیم؛  $p_\varepsilon(n)$  احتمال آنکه  $n$  ذره در حالت انرژی  $\varepsilon$  باشند را به دست می‌دهد. با مراجعه به معادله (۱۴.۲.۶) ب، رابطه  $p_\varepsilon(n) \propto (ze^{-\beta\varepsilon})^n$  را نتیجه می‌گیریم. این عبارت در صورت بهنجار شدن، در حالت بوز - انیشتین به صورت زیر خواهد شد

$$p_\varepsilon(n)|_{B.E.} = (ze^{-\beta\varepsilon})^n [1 - ze^{-\beta\varepsilon}] \\ = \left( \frac{\langle n_\varepsilon \rangle}{\langle n_\varepsilon \rangle + 1} \right)^n \frac{1}{\langle n_\varepsilon \rangle + 1} = \frac{(\langle n_\varepsilon \rangle)^n}{(\langle n_\varepsilon \rangle + 1)^{n+1}} \quad (10)$$

در حالت فرمی - دیراک رابطه زیر را به دست می‌آوریم

$$p_\varepsilon(n)|_{F.D.} = (ze^{-\beta\varepsilon})^n [1 + ze^{-\beta\varepsilon}]^{-1} \\ = \begin{cases} 1 - \langle n_\varepsilon \rangle & \text{برای } n = 0 \\ \langle n_\varepsilon \rangle & \text{برای } n = 1 \end{cases} \quad (11)$$

از طرف دیگر، در حالت ماکسول - بولتزمن داریم،  $p_\varepsilon(n) \propto \frac{(ze^{-\beta\varepsilon})^n}{n!}$  (به معادله (۸.۲.۶) نگاه کنید) که با بهنجار کردن آن رابطه زیر به دست می‌آید

$$p_\varepsilon(n)|_{M.B.} = \frac{(ze^{-\beta\varepsilon})^n / n!}{\exp(ze^{-\beta\varepsilon})} = \frac{(\langle n_\varepsilon \rangle)^n}{n!} e^{-\langle n_\varepsilon \rangle} \quad (12)$$

توزیع (۱۲) بوضوح یک توزیع پواسون<sup>۶</sup> است که برای آن انحراف از میانگین مربعی متغیرها، مساوی با خود مقدار میانگین است (به معادله (۹) با  $a = 0$  رجوع کنید). این امر مشابه توزیع تعداد کل ذرات  $N$  در یک هنگرد بندادی بزرگ متشکل از سیستمهای کلاسیکی ایده آل است (به مسأله ۴.۴ نگاه کنید). همچنین، به این نکته توجه می‌کنیم که نسبت  $\frac{p_\varepsilon(n)}{p_\varepsilon(n-1)}$  در این حالت بطور معکوس با

1. Mandel

2. Sudarshan

3. Wolf

4. Holliday

5. Sage

6. Poisson

$n$  تغییر می‌کند. این، رفتار آماری «عادی» رخدادهای فاقد همبستگی است. از سوی دیگر، توزیع در حالت بوز - ایشیتین با یک نسبت ثابت مشترک  $\frac{\langle n_\varepsilon \rangle}{\langle n_\varepsilon \rangle + 1}$ ، هندسی است. این یعنی احتمال اینکه حالت  $\varepsilon$ ، یک ذره اضافه برای خود کسب کند، مستقل از تعداد ذراتی است که تا آن زمان آن حالت را اشغال کرده‌اند. به همین دلیل در مقایسه با رفتارهای آماری عادی، بوزنها تمایل ویژه‌ای برای «بسته شدن» با هم دارند که به معنی همبستگی آماری مثبت است. برعکس، فرمیونها اثر متقابل همبستگی آماری منفی‌ای را از خود نشان می‌دهند.

#### ۴.۶. ملاحظات جنبشی

فشار ترمودینامیکی گاز ایده آل، توسط روابط (۲۳.۱.۶) یا (۱۸.۲.۶) داده می‌شود. با در نظر گرفتن بزرگی حجم  $V$ ، حالت‌های انرژی ذره منفرد  $\varepsilon$  چنان نزدیک به یکدیگر خواهند بود که جمع روی آنها می‌تواند با انتگرالگیری جانشین شود. از آنجا به دست می‌آوریم

$$P = \frac{kT}{a} \int_0^\infty \ln \left[ 1 + aze^{-\beta\varepsilon(p)} \right] \frac{4\pi p^3 dp}{h^3} \\ = \frac{4\pi kT}{ah^3} \left[ \frac{p^3}{3} \ln \left[ 1 + aze^{-\beta\varepsilon(p)} \right] \Big|_0^\infty + \int_0^\infty \frac{p^3}{3} \frac{aze^{-\beta\varepsilon(p)}}{1 + aze^{-\beta\varepsilon(p)}} \beta \frac{d\varepsilon}{dp} dp \right].$$

بخش انتگرال گرفته شده در هر دو حد به صفر میل می‌کند در حالی که بقیه عبارت به صورت زیر خلاصه می‌شود

$$P = \frac{4\pi}{3h^3} \int_0^\infty \frac{1}{z^{-1}e^{\beta\varepsilon(p)} + a} \left( p \frac{d\varepsilon}{dp} \right) p^3 dp. \quad (1)$$

حال، تعداد کل ذرات در سیستم با رابطه زیر داده می‌شود

$$N = \int \langle n_p \rangle \frac{Vd^3p}{h^3} = \frac{4\pi V}{h^3} \int_0^\infty \frac{1}{z^{-1}e^{\beta\varepsilon(p)} + a} p^3 dp. \quad (2)$$

با مقایسه (۱) و (۲) می‌توانیم بنویسیم

$$P = \frac{1}{3} \frac{N}{V} \left\langle p \frac{d\varepsilon}{dp} \right\rangle = \frac{1}{3} n \langle pu \rangle \quad (3)$$

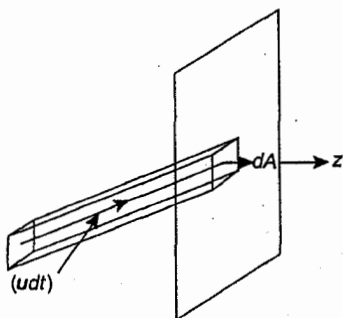
که در آن  $n$ ، چگالی ذرات درون گاز و  $u$ ، سرعت یک ذره خاص است. اگر رابطه بین انرژی  $\varepsilon$  و اندازه حرکت  $p$  به صورت  $\varepsilon \propto p^s$  باشد، آنگاه خواهیم داشت

$$p = \frac{s}{3} n \langle \varepsilon \rangle = \frac{s}{3} \frac{E}{V}; \quad (۴)$$

بسادگی می‌توان صحت حالت‌های آماری  $s = ۱$  و  $s = ۲$  را تصدیق کرد. توجه کنید که نتایج (۳) و (۴) مستقل از آماری که ذرات از آن تبعیت می‌کنند، برقرار می‌مانند.

ساختار رابطه (۳) پیشنهاد می‌کند که فشار گاز اساساً از حرکت فیزیکی ذرات ناشی می‌شود؛ بنابراین فشار باید صرفاً از ملاحظات جنبشی قابل استخراج باشد. برای انجام این کار، بمباران شدن دیواره‌های محفظه توسط ذرات گاز را در نظر می‌گیریم. برای مثال، المان سطح  $dA$  را روی یکی از دیواره‌های عمود بر محور  $z$  فرض می‌کنیم (به شکل ۳.۶ نگاه کنید) و توجه خود را به ذراتی معطوف می‌نماییم که سرعت آنها بین  $u$  و  $u + du$  است؛ تعداد چنین ذراتی در واحد حجم را می‌توان با  $nf(u)du$  نمایش داد که در آن

$$\int_{\text{همه } u\text{ها}} f(u) du = ۱. \quad (۵)$$



■ شکل ۳.۶. بمباران ملکولی روی یکی از دیواره‌های محفظه.

حال، سؤال این است که چه تعداد از این ذرات در مدت زمان  $dt$  به سطح  $dA$  برخورد خواهند کرد؟ همان‌گونه که در شکل ۳.۶ نشان داده شده است همه ذراتی که در محدوده استوانه‌ای با قاعده  $dA$  و ارتفاع  $u dt$  واقع می‌شوند از سطح  $dA$  می‌گذرند. از آنجا که حجم این ناحیه  $(dA \cdot u) dt$  است، تعداد ذرات مربوطه  $\{ (dA \cdot u) dt \times nf(u) du \}$  خواهد بود. در بازتاب از دیواره، مؤلفه قائم اندازه حرکت یک ذره، از  $p_z$  به  $-p_z$  تغییر می‌کند. در نتیجه، تکانه عمودی ناشی از این ذرات در واحد زمان بر واحد سطح دیواره برابر خواهد بود با  $2 p_z \{ u_z nf(u) du \}$ . با انتگرالگیری از این عبارت روی همه  $u$ های مربوطه، تکانه کل قائم وارد شده از سوی همه ذرات گاز در واحد زمان بر واحد سطح جداره را به دست می‌آوریم که طبق تعریف، فشار جنبشی گاز است:

$$p = 2n \int_{u_x=-\infty}^{\infty} \int_{u_y=-\infty}^{\infty} \int_{u_z=0}^{\infty} p_z u_z f(u) du_x du_y du_z. \quad (۶)$$

از آنجا که (یک)  $F(u)$  صرفاً تابعی از  $u$  و (دو) حاصلضرب  $(p_z u_z)$  تابعی فرد از  $u_z$  است، جواب معادلهٔ اخیر را می‌توان به صورت زیر نوشت

$$P = n \int_{\text{همه } u} (p_z u_z) f(u) du. \quad (7)$$

از مقایسهٔ (۷) با (۵)، رابطهٔ زیر به دست می‌آید

$$P = n \langle p_z u_z \rangle = n \langle p u \cos^2 \theta \rangle \quad (8)$$

$$= \frac{1}{3} n \langle p u \rangle \quad (9)$$

که همانند (۳) است.

به روشی مشابه، می‌توانیم سرعت نشت ذرات از سوراخی (با مساحت واحد) در دیوارهٔ یک محفظه را تعیین کنیم. با مقایسه با (۶) به شکل زیر عمل می‌کنیم

$$R = n \int_{u_x=-\infty}^{\infty} \int_{u_y=-\infty}^{\infty} \int_{u_z=0}^{\infty} u_z f(u) du_x du_y du_z \quad (10)$$

$$= n \int_{\phi=0}^{2\pi} \int_{\theta=0}^{\pi/2} \int_{u=0}^{\infty} \{u \cos \theta f(u)\} (u^2 \sin \theta du d\theta d\phi); \quad (11)$$

به خاطر داشته باشید که شرط  $u_z > 0$ ، زاویهٔ  $\theta$  را بین مقادیر صفر و  $\frac{\pi}{4}$  محدود می‌کند. با انتگرالگیری روی  $\theta$  و  $\phi$  به دست می‌آوریم

$$R = n\pi \int_0^{\infty} f(u) u^3 du. \quad (12)$$

با در نظر داشتن این واقعیت که

$$\int_0^{\infty} f(u) (\frac{4}{3}\pi u^3 du) = 1 \quad (الف ۵)$$

معادلهٔ (۱۲) را می‌توان به صورت زیر نوشت

$$R = \frac{1}{4} n \langle u \rangle. \quad (13)$$

این نتیجه، مجدداً مستقل از آماری است که ذرات از آن پیروی می‌کنند.

واضح است که توزیع سرعت بین ذرات نشت کرده، بطور قابل ملاحظه‌ای نسبت به توزیع سرعت بین ذرات درون محفظه، متفاوت است. این امر به این دلیل است که اولاً، مؤلفهٔ  $u_z$  سرعت ذرات نشت کرده، باید مثبت باشد (که معرف یک المان ناهمسانگردد در توزیع است) و ثانیاً ذراتی که مقادیر  $u_z$  بزرگتری



دارند با اضافه وزنی ظاهر می‌شوند که این اضافه وزن مستقیماً با حجم  $u$  متناسب است؛ به معادله (۱۰) مراجعه کنید. در نتیجه: (یک) ذرات نشت کرده اندازه حرکت رو به جلوی خالصی خواهند داشت که باعث می‌گردد تا محفظه متحمل نیرویی پس‌زننده شود و (دو) این ذرات به همراه خود میزان نسبتاً بالایی از انرژی در واحد ذره را حمل می‌کنند و لذا گاز به‌جا مانده درون محفظه نه تنها با کاهش تدریجی چگالی و فشار مواجه می‌شود بلکه دما نیز بتدریج کاهش می‌یابد؛ به مسأله ۱۳.۶ نگاه کنید.

### ۵.۶. سیستم‌های گازی متشکل از ملکولهای دارای حرکت درونی

تا اینجا در اکثر بررسیهای انجام‌شده، فقط قسمت انتقال‌یافته حرکت ملکولی را در نظر گرفته‌ایم. اگرچه این جنبه از حرکت در یک سیستم گازی بطور تغییرناپذیری حضور دارد، اما جنبه‌های دیگری که اساساً به حرکت‌های درونی ملکولها مربوط می‌شوند نیز باید مورد توجه قرار گیرند. بسیار طبیعی است که در محاسبات خواص فیزیکی چنین سیستمی، سهمهای ناشی از این حرکتها را نیز مورد توجه قرار دهیم. به این منظور باید فرض کنیم (یک) اثرات برهم‌کنشهای درون ملکولی قابل چشم‌پوشیدن هستند و (دو) ویژگی ناتبه‌گنی

$$\frac{nh^3}{(2\pi mkT)^{3/2}} \ll 1 \quad (20.5.5)$$

برآورده می‌شود؛ این شرایط سیستم مورد نظر ما را به یک گاز بولتزمنی ایده‌آل تبدیل می‌کنند. با این فرضیات - که در بسیاری از موارد صدق می‌کنند - تابع پارش سیستم از رابطه زیر به دست می‌آید

$$Q_N(V, T) = \frac{1}{N!} [Q_1(V, T)]^N \quad (1)$$

که در آن

$$Q_1(V, T) = \left\{ \frac{V}{h^3} (2\pi mkT)^{3/2} \right\} j(T); \quad (2)$$

ضریب داخل آکولاد، تابع پارش انتقالی ملکول است که با آن آشنا هستیم؛  $j(T)$ ، تابع پارش مربوط به حرکت‌های داخلی است که می‌توان آن را به صورت زیر نوشت

$$j(T) = \sum_i g_i e^{-\varepsilon_i/kT} \quad (3)$$

که  $\varepsilon_i$ ، انرژی مربوط به حالتی از حرکت داخلی (مشخص شده با اعداد کوانتومی  $i$ ) است، در حالی که  $g_i$ ، مربوط به چندگانگی آن حالت است.

سهمی که حرکت‌های درونی ملکولها در ویژگیهای مختلف ترمودینامیکی سیستم ایجاد می‌کنند،

مستقیماً از تابع  $j(T)$  پیروی می‌کند. بنابراین، می‌توان نوشت

$$A_{\text{درونی}} = -NkT \ln j \quad (۴)$$

$$\mu_{\text{درونی}} = -kT \ln j \quad (۵)$$

$$S_{\text{درونی}} = NK \left( \ln j + T \frac{\partial}{\partial T} \ln j \right) \quad (۶)$$

$$U_{\text{درونی}} = NkT^2 \frac{\partial}{\partial T} \ln j \quad (۷)$$

و

$$(C_V)_{\text{درونی}} = Nk \frac{\partial}{\partial T} \left\{ T^2 \frac{\partial}{\partial T} \ln j \right\}. \quad (۸)$$

در نتیجه، مسأله اصلی در این بررسی استخراج مفهوم مشخصی برای تابع  $j(T)$  از اطلاعات حالت‌های درونی ملکولهاست. برای این منظور، یادآوری می‌کنیم که حالت درونی یک مولکول توسط (یک) حالت الکترونی، (دو) حالت هسته، (سه) حالت ارتعاشی و (چهار) حالت دورانی تعیین می‌شود. به بیان صریح، این چهار حالت برانگیختگی، دارای اثر برهمکنش نسبت به یکدیگر هستند. اما به هر حال در بسیاری از موارد، هریک می‌تواند مستقل از دیگری عمل کند. بنابراین، می‌توان نوشت

$$j(T) = j_{\text{elec}}(T) j_{\text{nuc}}(T) j_{\text{vib}}(T) j_{\text{rot}}(T) \quad (۳ الف)$$

با این نتیجه که سهم خالص ایجاد شده توسط حرکت‌های داخلی در کمیتهای مختلف ترمودینامیکی یک سیستم، با جمع ساده‌ای از چهار سهم مربوطه به دست می‌آید. به هر حال یک برهمکنش وجود دارد که نقش ویژه‌ای را در ملکولهای با هسته یکسان، مانند AA بازی می‌کند و آن، برهمکنش بین حالت‌های هسته و حالت‌های دورانی است. در چنین حالتی، می‌توان نوشت

$$j(T) = j_{\text{elec}}(T) j_{\text{nuc-rot}}(T) j_{\text{vib}}(T). \quad (۳ ب)$$

حال، قصد داریم تا با بررسی این مسأله برای سیستمهای مختلف، پیچیدگی آنرا کمتر کنیم.

### (الف) ملکولهای تک‌اتمی

برای سادگی، یک گاز تک‌اتمی را در دماهایی در نظر می‌گیریم که انرژی گرمایی  $kT$  آن در مقایسه

با یونش  $E$  کوچک است. با توجه به شرایط خاص برای اتمهای مختلف خواهیم داشت:  $T \ll \frac{E_{\text{ion}}}{k}$  تقریباً برابر با  $10^4$  تا  $10^5 \text{K}$ . در این دماها تعداد اتمهای یونیزه شده گاز قابل توجه نیست. همین امر در مورد اتمهایی که در حالت‌های برانگیخته قرار دارند نیز صادق است، زیرا بطور کلی جدا شدن هریک از حالت‌های برانگیخته از حالت پایه اتم، در همان مرتبه بزرگی انرژی یونش است. از این رو می‌توان گفت همه اتمهای گاز در حالت پایه (الکترونی) خود قرار دارند.

در اینجا گروه ویژه‌ای از اتمها، مثل  $\text{He}$ ،  $\text{Ne}$ ،  $\text{Ar}$  و... وجود دارند که در حالت پایه خود اندازه حرکت زاویه‌ای مداری و اسپینی ندارند ( $L = S = 0$ ). حالت پایه (الکترونی) آنها بوضوح یگانه است:  $g_e = 1$ . به هر حال، هسته‌ها دارای تبهگنی‌ای هستند که ناشی از امکان جهتگیری مختلف اسپین هسته‌ای است.<sup>[۴]</sup> اگر مقدار این اسپین  $S_n$  باشد، ضریب تبهگنی مربوطه برابر با  $g_n = 2S_n + 1$  خواهد بود. به علاوه، یک ملکول تک اتمی نمی‌تواند هیچ حالت ارتعاشی یا دورانی داشته باشد. در نتیجه، تابع پارش درونی (۳ الف) چنین ملکولی با رابطه زیر به دست می‌آید

$$j(T) = (g)_{\text{gr.st.}} = g_e \cdot g_n = 2S_n + 1. \quad (9)$$

با توجه به این مطلب، معادلات (۴) تا (۸) بیانگر این نکته خواهند بود که حرکت‌های درونی در این موارد فقط در خصوصیتی از قبیل پتانسیل شیمیایی و آنتروپی گاز سهمیم هستند و در انرژی درونی و گرمای ویژه نقشی ایفا نمی‌کنند.

از سوی دیگر اگر حالت پایه، اندازه حرکت زاویه‌ای مداری نداشته باشد اما دارای اندازه حرکت زاویه‌ای اسپینی باشد ( $S \neq 0$ ،  $L = 0$ ، مثلاً اتمهای قلیایی)، آنگاه حالت پایه همچنان فاقد ساختار ریز است؛ اما به هر حال یک تبهگنی به اندازه  $g_e = 2S + 1$  خواهد داشت. براین اساس، تابع پارش درونی  $j(T)$  در ضریب  $(2S + 1)$  ضرب خواهد شد و در نتیجه خصوصیتی مانند پتانسیل شیمیایی و آنتروپی گاز نیز تغییر خواهند کرد.

در حالت‌های دیگر، حالت پایه اتم می‌تواند هم اندازه حرکت زاویه‌ای مداری داشته باشد و هم اندازه حرکت اسپینی ( $S \neq 0$ ،  $L \neq 0$ )؛ در این صورت حالت پایه دارای ساختاری بسیار مشخص خواهد بود. بازه‌های این ساختار بطور کلی با  $kT$  قابل مقایسه هستند؛ در نتیجه، در ارزیابی تابع پارش ناچار خواهیم بود انرژی‌های مؤلفه‌های مختلف ساختار ریز را به حساب آوریم. از آنجا که مقدار اندازه حرکت زاویه‌ای کل  $J$  این مؤلفه‌ها در هر کدام با دیگری متفاوت است، می‌توان تابع پارش مربوطه را به این صورت نوشت

$$j_{\text{elec}}(T) = \sum_J (2J + 1) e^{-\frac{\epsilon_J}{kT}}. \quad (10)$$

عبارت بالا در شرایط حدی زیر بطور قابل ملاحظه‌ای ساده می‌شود:

(یک) همه  $\epsilon_r$  ها  $\gg kT$ ؛ در نتیجه

$$j_{\text{elec}}(T) \simeq \sum_J (\nu J + 1) = (\nu L + 1)(\nu S + 1). \quad (10 \text{ الف})$$

(دو) همه  $\epsilon_r$  ها  $\ll kT$ ؛ آنگاه

$$j_{\text{elec}}(T) \simeq (\nu J_0 + 1) e^{-\frac{\epsilon_0}{kT}} \quad (10 \text{ ب})$$

که در آن  $J_0$  اندازه حرکت زاویه‌ای کل و  $\epsilon_0$  انرژی اتم در پایین‌ترین حالت است. در هریک از این دو حالت، حرکت الکترونی هیچ سهمی در گرمای ویژه گاز ندارد. البته، در دماهای متوسط در مورد این خصوصیت، سهمی به دست خواهیم آورد. با در نظر گرفتن این حقیقت که هم در دماهای بالا و هم در دماهای پایین، گرمای ویژه به سوی برابر شدن با مقدار انتقالی  $\frac{3}{2}Nk$  گرایش دارد، پس گرمای ویژه باید در دمایی قابل مقایسه با جدایی ترازهای ساختار ریز از مقدار ماکسیممی عبور کند.<sup>[۵]</sup> واضح است که ضریب  $(\nu S_0 + 1)$  - که با اسپین هسته‌ای به وجود آمده - باید در هر حالت مورد نظر قرار گیرد.

### (ب) ملکولهای دو اتمی

اکنون گازهای دو اتمی را در دماهایی بررسی می‌کنیم که  $kT$  در مقایسه با انرژی تفکیک، کوچک باشد؛ برای ملکولهای مختلف، مجدداً این به معنی شرط  $10^4 - 10^5 \text{ K} \approx E_{\text{diss}}/k \ll T$  است. در این دماها، تعداد ملکولهای تفکیک‌شده گاز اندکند. همچنین در اکثر موارد، در شرایط فوق عملاً هیچ ملکولی در حالت برانگیخته موجود نخواهد بود، زیرا تفکیک هر کدام از این حالات از حالت پایه ملکولها، عموماً با خود انرژی تفکیک قابل مقایسه است.<sup>[۶]</sup> از این رو در ارزیابی  $j(T)$ ، تنها باید پایین‌ترین حالت الکترونی ملکول به حساب آید.

در اکثر موارد، پایین‌ترین حالت الکترونی تبهگن نیست:  $g_e = 1$ . بنابراین، نیازی نیست مسأله سهم حالت الکترونی در خواص ترمودینامیکی گاز را بیشتر بررسی کنیم. به هر حال، ملکولهای مشخص (اگر چه به تعداد نه چندان زیاد) در پایین‌ترین حالت الکترونی، دارای (یک) تکانه زاویه‌ای مداری ناصفر ( $\Lambda \neq 0$ ) یا (دو) اسپین ناصفر یا (سه) هر دو مورد هستند. در مورد (یک) حالت الکترونی، براساس دو جهت ممکن تکانه زاویه‌ای مداری نسبت به محور ملکولی، یک تبهگنی دوگانه به خود می‌گیرد؛<sup>[۷]</sup> در نتیجه،  $g_e = 2$ . در مورد (دو) حالت، براساس کوانتش فضایی اسپین، تبهگنی  $\nu S + 1$  به خود می‌گیرد.<sup>[۸]</sup> پتانسیل شیمیایی و آنتروپی گاز در هر کدام از این دو حالت، با ضریب حالت الکترونی اصلاح می‌شود، در حالی که انرژی و گرمای ویژه بدون تغییر باقی می‌مانند. در مورد (سه)، با یک ساختار ریز مواجهیم که نیازمند بررسی مفصل‌تری است، زیرا به لحاظ اندازه عموماً فواصل این ساختار با  $kT$  هم مرتبه هستند، بویژه برای جمله‌های ساختار ریز دوگانه همانند آنچه که در ملکول NO اتفاق می‌افتد

$\Pi_{1/2,3/2}$  با جدایی  $178\text{ K}$  که مؤلفه‌ها خودشان  $\Lambda$  دوتایی هستند). برای تابع پارش الکترونی داریم

$$j_{\text{elec}}(T) = g_0 + g_1 e^{-\Delta/kT} \quad (11)$$

که در آن  $g_0$  و  $g_1$  ضرایب تبهگنی این دو مؤلفه هستند، درحالی‌که  $\Delta$  انرژی تفکیک آنهاست. سهم معادله (۱۱) در خواص ترمودینامیکی گوناگون یک گاز را می‌توان به کمک فرمولهای (۴) تا (۸) محاسبه کرد. بویژه، سهم آن در گرمای ویژه عبارت است از

$$(C_V)_{\text{elec}} = Nk \frac{(\Delta/kT)^2}{[1 + (g_0/g_1)e^{\Delta/kT}][1 + (g_1/g_0)e^{-\Delta/kT}]} \quad (12)$$

ملاحظه می‌شود که این سهم به ازای  $T \gg \Delta/k$  و  $T \ll \Delta/k$  صفر شده و به ازای یک دمای معین تقریبی  $\Delta/k$  بیشینه می‌گردد؛ این وضعیت را با وضعیت متناظر در ملکولهای تک اتمی مقایسه کنید.

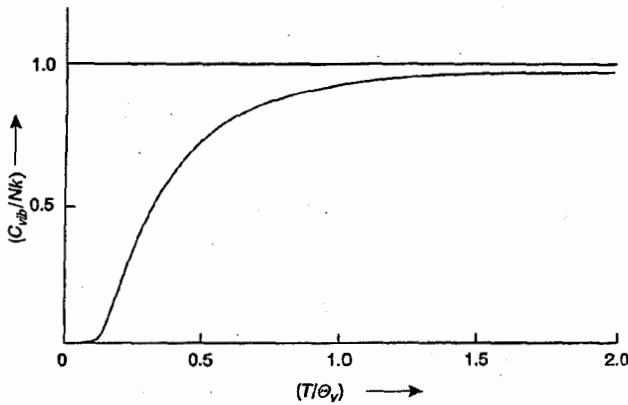
اکنون به مطالعه تأثیر حالت‌های ارتعاشی ملکولها در خواص ترمودینامیکی گازها می‌پردازیم. برای داشتن تصویری در رابطه با گستره دماهایی که در آن این اثر قابل توجه می‌شود، ملاحظه می‌کنیم که اندازه کوانتوم انرژی متناظر یعنی  $\hbar\omega$ ، برای گازهای دو اتمی مختلف، از مرتبه  $10^3\text{ K}$  یا بیشتر است؛ بنابراین، ما سهمهای کاملی (سازگار با قضیه همپاری) در دماهای در مرتبه  $10^4\text{ K}$  یا بیشتر خواهیم داشت و عملاً هیچ سهمی در دماهایی از مرتبه  $10^2\text{ K}$  یا کمتر نخواهیم داشت. همچنین، فرض می‌کنیم که دما آنچنان بالا نباشد که حالت‌های ارتعاشی انرژی بالا را برانگیخته کند؛ بنابراین، دامنه نوسانهای هسته‌ها کوچک می‌ماند و از این رو نوسان هماهنگ است. پس، سطوح انرژی برای مدی با فرکانس  $\omega$  با عبارت آشنای  $\hbar\omega(n + \frac{1}{2})$  داده می‌شوند.<sup>[۹]</sup> ارزیابی تابع پارش ارتعاشی  $j_{\text{vib}}(T)$  کاملاً ابتدایی است؛ بخش ۸.۳ را ببینید. با توجه به همگرایی تند سریهای مربوطه، جمع‌زنی را می‌توان بطور صوری تا  $n = \infty$  ادامه داد. بنابراین، سهمهای متناظر در خواص ترمودینامیکی گوناگون سیستم با معادلات (۱۶.۸.۳) تا (۲۱.۸.۳) داده می‌شوند. بویژه

$$(C_V)_{\text{vib}} = Nk \left( \frac{\Theta_v}{T} \right)^2 \frac{e^{\Theta_v/T}}{(e^{\Theta_v/T} - 1)^2}; \quad \Theta_v = \frac{\hbar\omega}{k} \quad (13)$$

ملاحظه می‌کنیم که گرمای ویژه ارتعاشی، به ازای  $T \gg \Theta_v$  خیلی به مقدار همپاری  $Nk$  نزدیک می‌شود؛ در غیر این حالت، همیشه از  $Nk$  کوچکتر است. خصوصاً به ازای  $T \ll \Theta_v$  گرمای ویژه به صفر میل می‌کند؛ شکل ۴.۶ را ببینید. بنابراین، گفته می‌شود درجه آزادی ارتعاشی «فریز» شده است.

در دماهای به اندازه کافی بالا، هنگامی که ارتعاشهایی با  $n$  بزرگ هم تحریک شوند، اثرات ناهماهنگی و برهمکش بین مدهای ارتعاشی و دورانی می‌توانند مهم باشند.<sup>[۱۰]</sup> به هر حال، از آنجا که این اثر فقط در دماهای بالا رخ می‌دهد، می‌توان تصحیح مربوط به کمیتهای ترمودینامیکی مختلف را بطور

کلاسیکی تعیین کرد؛ مسأله‌های ۲۹.۳ و ۳۰.۳ را ببینید. می‌توان دید که تصحیح مرتبه - اول در  $C_{vib}$  ، مستقیماً با دمای گاز متناسب است.



■ شکل ۴.۶. گرمای ویژه ارتعاشی گازی با ملکولهای دو اتمی. در دمای  $T = \Theta_v$  گرمای ویژه تقریباً حدود ۹۳ درصد مقدار همپاری است.

سرانجام، به بررسی تأثیر (یک) حالت‌های هسته و (دو) حالت‌های دورانی ملکول می‌پردازیم. در صورت لزوم، باید برهمکنش متقابل بین این مدها را هم به حساب آوریم. این برهمکنش در مورد ملکولهای با هسته‌های مختلف مثل  $AB$  ، اهمیتی ندارد ولی در مورد ملکولهای هم هسته مثل  $AA$  ، با اهمیت است. بنابراین، این دو حالت را جداگانه بررسی می‌کنیم.

می‌توان حالت‌های هسته در وضعیت هسته‌های مختلف را مستقل از حالت‌های دورانی ملکول مورد بررسی قرار داد. بر مبنای همان روش ملکولهای تک اتمی، نتیجه می‌گیریم که تأثیر حالت‌های هسته، با ضریب تبهگنی  $g_n$  وارد می‌شود. اگر اسپین دو هسته را با  $S_A$  و  $S_B$  نشان دهیم، داریم

$$g_n = (2S_A + 1)(2S_B + 1). \quad (14)$$

همانند قبل، سهمی متناهی در پتانسیل شیمیایی و آنتروپی گاز به دست می‌آید، اما هیچ سهمی در انرژی داخلی و گرمای ویژه نخواهیم داشت.

اکنون، سطوح دورانی یک دوران کننده «صلب» خطی، با دو درجه آزادی (برای محور دوران) و گشتاور لختی دورانی اصلی  $(I, I, 0)$  عبارتند از

$$\epsilon_{rot} = l(l+1) \hbar^2 / 2I, \quad l = 0, 1, 2, \dots; \quad (15)$$

در اینجا  $I = \mu r^2$  است که در آن  $\mu = [m_1 m_2 / (m_1 + m_2)]$ ، جرم کاهش یافته هسته و  $r$  فاصله تعادل بین آنهاست. تابع پارش دورانی ملکولها عبارت است از

$$\begin{aligned}
 j_{\text{rot}}(T) &= \sum_{l=0}^{\infty} (2l+1) \exp \left\{ -l(l+1) \frac{\hbar^2}{2IkT} \right\} \\
 &= \sum_{l=0}^{\infty} (2l+1) \exp \left\{ -l(l+1) \frac{\Theta_r}{T} \right\}; \quad \Theta_r = \frac{\hbar^2}{2Ik}
 \end{aligned} \quad (16)$$

مقادیر  $\Theta_r$  برای همه گازها بجز ایزوتوپهای  $H$  و  $D$ ، خیلی پایین تر از دمای اتاق است. برای مثال، مقدار  $\Theta_r$  برای  $\text{HCl}$  در حدود  $15 \text{ K}$  و برای  $\text{N}_2$ ،  $\text{O}_2$  و  $\text{NO}$  بین  $2$  تا  $3$  درجه کلوین است، در حالی که برای  $\text{Cl}_2$  در حدود یک سوم درجه است. از طرف دیگر، مقادیر  $\Theta_r$  برای  $\text{H}_2$ ،  $\text{D}_2$  و  $\text{HD}$  به ترتیب عبارتند از  $85 \text{ K}$ ،  $43 \text{ K}$  و  $64 \text{ K}$ . این اعداد به ما تصویری می دهند از یک گستره دمایی نسبی که در آن اثرات ناشی از گسستگی حالت‌های دورانی پر اهمیت هستند.

به ازای  $T \gg \Theta_r$ ، طیف حالت‌های دورانی را می توان پیوسته فرض کرد. بنابراین، جمع‌زنی موجود در (۱۶) با انتگرالگیری جایگزین می شود:

$$j_{\text{rot}}(T) \approx \int_0^{\infty} (2l+1) \exp \left\{ -l(l+1) \frac{\Theta_r}{T} \right\} dl = \frac{T}{\Theta_r} \quad (17)$$

بنابراین، گرمای ویژه دورانی توسط

$$(C_V)_{\text{rot}} = Nk \quad (18)$$

داده می شود که با قضیه همپاری سازگار است.

جمع موجود در (۱۶) را می توان به کمک فرمول اولیبر - ماکلورن<sup>۱</sup> یعنی

$$\sum_{n=0}^{\infty} f(n) = \int_0^{\infty} f(x) dx + \frac{1}{2} f(0) - \frac{1}{12} f'(0) + \frac{1}{720} f'''(0) - \frac{1}{30240} f^{(5)}(0) + \dots \quad (19)$$

بهتر ارزیابی کرد. با نوشتن

$$f(x) = (2x+1) \exp \left\{ -x(x+1) \frac{\Theta_r}{T} \right\}$$

خواهیم داشت

$$j_{\text{rot}}(T) = \frac{T}{\Theta_r} + \frac{1}{2} + \frac{1}{15} \frac{\Theta_r}{T} + \frac{1}{315} \left( \frac{\Theta_r}{T} \right)^2 + \dots \quad (20)$$

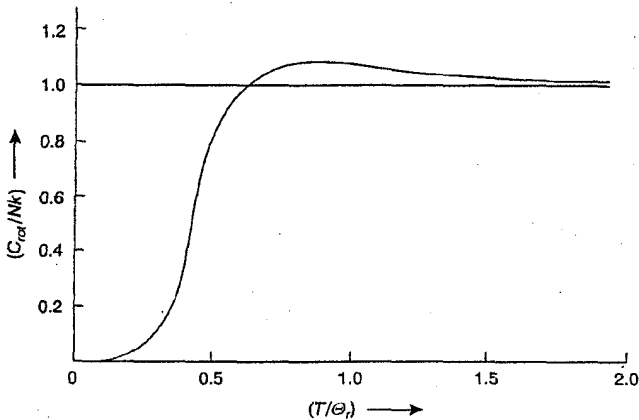
که فرمول مول هولند<sup>۲</sup> نامیده می شود؛ همان طور که انتظار می رفت جمله اصلی این رابطه با تابع پارش کلاسیکی (۱۷) مساوی است. نتیجه متناظر برای گرمای ویژه عبارت است از

$$(C_V)_{\text{rot}} = Nk \left\{ 1 + \frac{1}{45} \left( \frac{\Theta_r}{T} \right)^2 + \frac{16}{945} \left( \frac{\Theta_r}{T} \right)^3 + \dots \right\} \quad (21)$$

که نشان می‌دهد گرمای ویژه دورانی در دماهای بالا با کاهش دما می‌باید و نهایتاً به سمت مقدار کلاسیکی  $Nk$  میل می‌کند. بنابراین، در دماهای بالا (اما متناهی)، گرمای ویژه دورانی گازهای دو اتمی از مقدار کلاسیکی آن بزرگتر است. از طرف دیگر، گرمای ویژه باید به‌ازای  $T \rightarrow 0$ ، به سمت صفر میل کند. پس، نتیجه می‌شود که باید حداقل از یک بیشینه بگذرد. مطالعات عددی نشان می‌دهند که فقط یک بیشینه موجود است که در دمایی حدود  $\Theta_r$  ۸ره ظاهر می‌شود و مقدارش در حدود  $1.1 Nk$  است؛ شکل ۵.۶ را ببینید.

در حالت حدی دیگر، هنگامی که  $T \ll \Theta_r$ ، می‌توانیم فقط چند جمله نخست جمع (۱۶) را نگاه داریم؛ بنابراین

$$j_{\text{rot}}(T) = 1 + \frac{1}{3} e^{-2\Theta_r/T} + \frac{1}{5} e^{-6\Theta_r/T} + \dots \quad (22)$$



■ شکل ۵.۶. گرمای ویژه دورانی گازی با ملکولهای دو اتمی با هسته‌های مختلف.

که به‌ازای پایین‌ترین تقریب داریم

$$(C_V)_{\text{rot}} \approx 1.2 Nk \left( \frac{\Theta_r}{T} \right)^2 e^{-2\Theta_r/T} \quad (23)$$

بنابراین، هنگامی که  $T \rightarrow 0$ ، گرمای ویژه به‌صورت نمایی به سمت صفر نزول می‌کند؛ مجدداً شکل ۵.۶ را ببینید. پس، نتیجه می‌شود که در دماهای به‌اندازه کافی پایین، درجه‌های آزادی دورانی ملکولها هم، «فریز» شده است.



در این مرحله تذکار می‌دهیم، با توجه به اینکه حرکت‌های داخلی ملکولها سهمی در فشار گاز ندارند ( $A_{int}$  مستقل از  $V$  است)، کمیت  $(C_p - C_v)$  برای ملکولهای دو اتمی همانند ملکولهای تک اتمی خواهد بود. علاوه بر این، بر مبنای فرضی که در ابتدای این فصل ارائه کردیم، مقدار این کمیت در همه دماهای مورد نظر، با مقدار کلاسیکی  $Nk$  برابر است. بنابراین، در دماهای به اندازه کافی پایین (هنگامی که درجه‌های آزادی ارتعاشی و دورانی ملکولها «فریز» شده‌اند)، به دلیل اینکه حرکت صرفاً ترابری است، خواهیم داشت

$$C_v = \frac{3}{2} Nk, \quad C_p = \frac{5}{2} Nk; \quad \gamma = \frac{5}{3}. \quad (24)$$

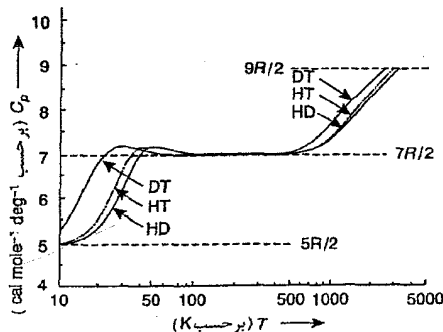
همچنان که دما بالا می‌رود، درجه‌های آزادی دورانی شروع به «آزاد شدن» می‌کنند تا وقتی که به دماهایی برسیم که خیلی بزرگتر از  $\Theta_r$  ولی بسیار کوچکتر از  $\Theta_v$  باشند، بنابراین، درجه‌های آزادی دورانی، کاملاً برانگیخته می‌شوند، حال آنکه درجه‌های آزادی ارتعاشی هنوز «فریز» شده‌اند. از این رو به ازای  $\Theta_r \ll T \ll \Theta_v$  داریم

$$C_v = \frac{5}{2} Nk, \quad C_p = \frac{7}{2} Nk; \quad \gamma = \frac{7}{5}. \quad (25)$$

اگر دما باز هم افزایش یابد، درجه‌های آزادی ارتعاشی هم شروع به «آزاد شدن» می‌کنند تا وقتی که به دماهایی برسیم که خیلی بزرگتر از  $\Theta_v$  باشند. در این صورت درجه‌های آزادی ارتعاشی هم کاملاً برانگیخته می‌شوند و خواهیم داشت

$$C_v = \frac{7}{2} Nk, \quad C_p = \frac{9}{2} Nk; \quad \gamma = \frac{9}{7}. \quad (26)$$

این ویژگی در شکل ۶.۶ نمایش داده شده است. در این شکل، نتایج تجربی  $C_p$  برای سه گاز HT، HD، و DT ترسیم شده‌اند. ملاحظه می‌شود که با توجه به تفاوت فاحش بین  $\Theta_r$  و  $\Theta_v$ ، وضعیت ارائه شده با رابطه (۲۵) در گستره وسیعی از دماها معتبر است. در ادامه اشاره می‌شود که برای اکثر گازهای دو اتمی، وضعیت در دمای اتاق با آنچه که در رابطه (۲۵) نشان داده شده است، مطابقت دارد.



■ شکل ۶.۶. گرمای ویژه ارتعاشی - دورانی ( $C_p$ ) گازهای دو اتمی HT، HD و DT.

اکنون به بررسی ملکولهای هم هسته نظیر AA می پردازیم. برای شروع، حالت حدی دماهای بالا را بررسی می کنیم که در آن، تقریب کلاسیکی معتبر است. حرکت دورانی ملکول را می توان به صورت دوران محور ملکولی (خطی که دو هسته را به هم متصل می کند) حول «محور دوران» که بر محور ملکولی عمود است و از مرکز جرم ملکول می گذرد در نظر گرفت. بنابراین، دو موضع متقابل محور ملکول، متناظر با زوایای سمتی  $\phi$  و  $\phi + \pi$ ، صرفاً در جابه جایی دو هسته مشابه با هم فرق دارند و از این رو تنها با یک حالت مجزای ملکول توصیف می شوند. بنابراین در ارزیابی تابع پارش، گستره زاویه  $\phi$  به جای بازه معمول  $(0, 2\pi)$ ، بازه  $(0, \pi)$  اختیار می شود. علاوه بر این، از آنجایی که انرژی حرکت دورانی به زاویه  $\phi$  وابسته نیست، تنها تأثیر آن روی تابع پارش مولکول، کاهش آن با یک ضریب ۲ است. بنابراین در تقریب کلاسیک داریم<sup>[۱۱]</sup>

$$j_{\text{nuc-rot}}(T) = (2S_A + 1)^2 \frac{T}{2\Theta_r} \quad (27)$$

واضح است که ضریب ۲ روی گرمای ویژه گاز اثر نخواهد داشت؛ بنابراین، در تقریب کلاسیک، گرمای ویژه گازی متشکل از ملکولهای هم هسته با گرمای ویژه گازی متشکل از ملکولهای ناهم هسته یکی است. در مقابل، تغییرات محسوسی در دماهای نسبتاً پایین - جایی که حالات دورانی حرکت گسسته اند - اتفاق می افتد. این تغییرات از آمیزش حالت های دورانی و هسته ای که خود ناشی از خصوصیت تقارنی تابع موج دورانی - هسته ای است، ناشی می شود. همان طور که در بخش ۴.۵ بحث شد، تابع موج کل یک حالت فیزیکی باید نسبت به جابه جایی دو ذره همسان، متقارن یا پادمقارن (بسته به آماری که این ذرات از آن پیروی می کنند) باشد. اکنون، تابع موج دورانی یک مولکول دو اتمی، با توجه به زوج یا فرد بودن عدد کوانتومی  $l$  متقارن یا پادمقارن است. از طرف دیگر، تابع موج هسته ای، شامل ترکیبی خطی از توابع اسپینی این دو هسته است و مشخصه تقارنی آن به روشی که آنها با هم ترکیب می شوند، بستگی دارد. بسادگی می توان دید که از  $(2S_A + 1)^2$  ترکیب مختلفی که ساخته می شود، دقیقاً  $(2S_A + 1)(S_A + 1)$  ترکیب نسبت به جابه جایی هسته متقارن و  $S_A(2S_A + 1)$  ترکیب باقیمانده پادمقارن هستند.<sup>[۱۲]</sup> در ساخت تابع موج کلی به صورت حاصلضرب توابع موج دورانی و هسته ای به صورت زیر عمل می کنیم:

(یک) اگر هسته ها فرمیون باشند  $(S_A = \frac{1}{2}, \frac{3}{2}, \dots)$ ، همانند ملکول  $H_2$ ، تابع موج کلی باید پادمقارن باشد. برای این کار، هر کدام از  $S_A(2S_A + 1)$  تابع موج هسته ای پادمقارن را با هر کدام از توابع موجی دورانی  $l$  - زوج، یا هر کدام از  $(S_A + 1)(2S_A + 1)$  تابع موج هسته ای متقارن را با هر کدام از توابع موج دورانی  $l$  - فرد وابسته می کنیم. بنابراین، تابع پارش دورانی - هسته ای چنین ملکولی عبارت است از

$$J_{\text{nuc-rot}}^{(F.D.)}(T) = S_A (\gamma S_A + 1) r_{\text{even}} + (S_A + 1) (\gamma S_A + 1) r_{\text{odd}} \quad (28)$$

که در آن

$$r_{\text{even}} = \sum_{l=0, 2, \dots}^{\infty} (\gamma l + 1) \exp \{-l(l+1) \Theta_r / T\} \quad (29)$$

$$r_{\text{odd}} = \sum_{l=1, 3, \dots}^{\infty} (\gamma l + 1) \exp \{-l(l+1) \Theta_r / T\}. \quad (30)$$

(دو) اگر هسته‌ها بوزون باشند ( $S_A = 0, 1, 2, \dots$ )، همانند ملکول  $D_2$ ، تابع موج کلی باید متقارن باشد. برای این کار، هر کدام از  $(S_A + 1) (\gamma S_A + 1)$  تابع موج هسته‌ای متقارن را با هر کدام از توابع موج دورانی  $l$ -زوج، یا هر کدام از  $S_A (\gamma S_A + 1)$  تابع موج هسته‌ای پادمقارن را با هر کدام از توابع موج دورانی  $l$ -فرد وابسته می‌کنیم. بنابراین، خواهیم داشت

$$j_{\text{nuc-rot}}^{(B.E.)}(T) = (S_A + 1) (\gamma S_A + 1) r_{\text{even}} + S_A (\gamma S_A + 1) r_{\text{odd}}. \quad (31)$$

در دماهای بالا، این مقادیر بزرگ  $l$  هستند که سهم مهمی در جمعهای (۲۹) و (۳۰) دارند. تفاوت بین این دو جمع کاملاً قابل چشم‌پوشی است و داریم

$$r_{\text{even}} \simeq r_{\text{odd}} \simeq \frac{1}{\gamma} j_{\text{rot}}(T) = T / \gamma \Theta_r; \quad (32)$$

معادلات (۱۶) و (۱۷) را ببینید. در نتیجه

$$j_{\text{nuc-rot}}^{(B.E.)} \simeq j_{\text{nuc-rot}}^{(F.D.)} = (\gamma S_A + 1)^2 T / \gamma \Theta_r \quad (33)$$

که در تطابق با نتیجه (۲۷) است. تحت این شرایط، آماری که بر هسته حاکم است، تفاوت محسوسی را در رفتار ترمودینامیکی گاز ایجاد نمی‌کند.

هنگامی که دمای گاز در محدوده‌ای قابل مقایسه با مقدار  $\Theta_r$  باشد، همه چیز عوض می‌شود. در این حالت منطقی‌تر است که گاز را به صورت مخلوط دو مؤلفه که عموماً اورتو<sup>۱</sup> و پارا<sup>۲</sup> خوانده می‌شوند در نظر بگیریم. تراکم نسبی این دو مؤلفه در تعادل، بسته به مورد، توسط دامنه‌های نسبی دو جمله تابع پارش (۲۸) یا (۳۱) تعیین می‌شود. مرسوم است نام اورتو به مؤلفه‌ای که وزن آماری بزرگتری را حمل می‌کند، داده شود. بنابراین، در مورد فرمیونها (مانند  $H_2$ )، نسبت اورتو به پارا توسط

$$n(\text{F.D.}) = \frac{(S_A + 1)r_{\text{odd}}}{S_A r_{\text{even}}} \quad (34)$$

داده می‌شود. در حالی که در مورد بوزونها (مانند  $D_p$ )، نسبت متناظر عبارت است از

$$n(\text{B.E.}) = \frac{(S_A + 1)r_{\text{even}}}{S_A r_{\text{odd}}} \quad (35)$$

با افزایش دما ضریب  $\frac{r_{\text{odd}}}{r_{\text{even}}}$  به سمت واحد میل کرده و در هر دو حالت، نسبت  $n$  به مقدار مستقل از دمای  $(S_A + 1)/S_A$  میل می‌کند. در مورد  $H_p$  این مقدار حدی برابر ۳ است (زیرا  $S_A = \frac{1}{4}$ )، در حالی که در مورد  $D_p$  برابر ۲ است (زیرا  $S_A = 1$ ). در دماهای به اندازه کافی پایین می‌توان فقط جمله‌های اصلی جمعهای (۲۹) و (۳۰) را نگه داشت. پس

$$\frac{r_{\text{odd}}}{r_{\text{even}}} \simeq 3 \exp\left(-\frac{2\Theta_r}{T}\right) \quad (T \ll \Theta_r) \quad (36)$$

که وقتی  $T \rightarrow 0$ ، این نسبت هم به صفر میل می‌کند. سپس نسبت  $n$  در مورد فرمیونها به سمت صفر و در مورد بوزونها به سمت بی‌نهایت میل می‌کند. بنابراین، هنگامی که  $T \rightarrow 0$  میل می‌کند، گاز هیدروژن کاملاً پارا است درحالی که دوتریوم کاملاً اورتو است. البته در هر دو حالت ملکولها در حالت دورانی  $l = 0$  می‌نشینند.

در دماهای متوسط، برای محاسبه خواص ترمودینامیکی گاز باید با نسبت تعادلی (۳۴) یا (۳۵) و تابع پارش ترکیبی (۲۸) یا (۳۱) کار کنیم. به هر حال نتایج نظری که به این روش به دست می‌آیند، عموماً با نتایج تجربی توافق ندارند. این مغایرت توسط دنیسون<sup>۱</sup> (۱۹۲۷) رفع گردید. او متذکر شد نمونه‌های هیدروژن یا دوتریومی که بطور معمول مورد آزمایش قرار می‌گیرند، در تعادل حرارتی، به گونه‌ای که از اندازه نسبی اورتو و پارا پیروی کنند، نیستند. این نمونه‌ها بطور معمولی تهیه می‌شوند و در دمای اتاق که به اندازه کافی بالاتر از  $\Theta_r$  است، نگهداشته می‌شوند. نتیجه این است که نسبت اورتو به پارا در اینها خیلی به مقدار حدی  $(S_A + 1)S_A$  نزدیک است. اکنون اگر دما کاهش یابد، انتظار می‌رود که نسبت، مطابق معادله (۳۴) یا (۳۵) تغییر کند. به هر حال به دلیلی که در ادامه بیان می‌شود، این اتفاق نمی‌افتد. از آنجا که گذار ملکول از شکلی به شکل دیگر با چرخش اسپین یکی از هسته‌های آن همراه است، احتمال گذار این فرایند کاملاً کوچک است. در واقع دوره تناوب این عمل در حدود یک سال است. پیداست که در زمانهای کوتاه، نسبت تعادلی  $n$  قابل حصول نیست. در نتیجه حتی در دماهای پایین‌تر، آنچه عموماً داریم مخلوط نامتعادلی از دو ماده مستقل است که تراکم نسبی آنها از قبل معلوم است. بنابراین، توابع پارش

(۲۸) و (۳۱) به این صورتی که هستند به کار نمی آیند، بلکه به جای آن مستقیماً برای گرمای ویژه داریم

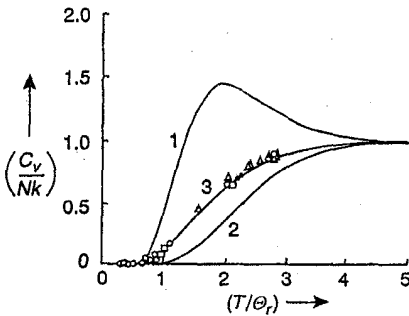
$$C^{(F.D.)} = \frac{S_A}{2S_A + 1} C_{\text{even}} + \frac{S_A + 1}{2S_A + 1} C_{\text{odd}} \quad (۳۷)$$

$$C^{(B.E.)} = \frac{S_A + 1}{2S_A + 1} C_{\text{even}} + \frac{S_A}{2S_A + 1} C_{\text{odd}} \quad (۳۸)$$

و

$$C_{\text{even/odd}} = Nk \frac{\partial}{\partial T} \left\{ T^2 \left( \frac{\partial}{\partial T} \ln r_{\text{even/odd}} \right) \right\} \quad (۳۹)$$

بنابراین، باید  $C_{\text{even}}$  و  $C_{\text{odd}}$  را بطور مستقل محاسبه کنیم. سپس، در هر مورد خاص، مقدار خالص گرمای ویژه دورانی را به کمک فرمول (۳۷) یا (۳۸) به دست آوریم. شکل ۷.۶ نتایج مربوط به هیدروژن را نشان می دهد. منحنیهای ۱ و ۲ به ترتیب با پارا- هیدروژن ( $C_{\text{even}}$ ) و اورتو- هیدروژن ( $C_{\text{odd}}$ ) متناظر هستند، درحالی که منحنی ۳ - همان گونه که با معادله (۳۷) داده شده - میانگین وزنی را نشان می دهد. نتایج تجربی هم در شکل نشان داده شده اند؛ توافق بین نظریه و آزمایش آشکارا خوب است.



■ شکل ۷.۶. گرمای ویژه نظری یک مخلوط ۱:۳ پارا هیدروژن و اورتو هیدروژن. نقاط تجربی گرفته شده از منابع مختلف در وانیر<sup>۱</sup> (۱۹۶۶) فهرست شده اند.

با انجام آزمایشهایی با مخلوطهای اورتو- پارا با تراکم نسبی مختلف، می توان شواهد بیشتری را به نفع توضیح دینسون به دست آورد. این کار را می توان با تسریع تبدیل اورتو- پارا به روش عبور هیدروژن از ذغال فعال انجام داد. با انجام این عمل در دماهای گوناگون و سپس برداشتن کاتالیزور، می توان به نسبت  $n$  در هر مقدار دلخواهی دست یافت. پس، گرمای ویژه از منحنی ای که از تلفیق  $C_{\text{even}}$  و  $C_{\text{odd}}$  با ضرایب وزنی مناسب به دست می آید، پیروی می کند. به علاوه، اگر نتیجه اندازه گیری گرمای ویژه به گونه ای باشد که نسبت  $n$  در هر دمای  $T$  واقعاً از فرمول (۳۴) پیروی نماید، آنگاه گرمای ویژه از منحنی به دست آمده از رابطه (۲۸) برای تابع پارش پیروی می کند.

## (پ) ملکولهای چند اتمی

یک بار دیگر باید تذکار دهیم که درجه‌های آزادی ترابری ملکولها سهم معمولی خود یعنی  $\frac{3}{2}k$  را به ازای هر ملکول در جهت گرمای ویژه گاز ایفا می‌کنند. در اکثر موارد، پایین‌ترین حالت الکترونی به مراتب پایین‌تر از حالت‌های برانگیختگی است، مع‌ذلک این حالت دارای یک چندگانگی (بسته به اندازه حرکت‌های زاویه‌ای مداری و اسپینی حالت) است که به وسیله ضریب تبهگنی  $g_e$  به حساب آورده می‌شود. در مورد حالت‌های دورانی باید گفت، با آنها می‌توان کلاسیکی رفتار کرد، زیرا مقادیر بزرگ گشتاورهای لختی دورانی ملکولهای چند اتمی، باعث می‌شود که کوانتوم انرژی دورانی  $2I\hbar^2$  عملاً در اکثر دماهای مورد نظر، کمتر از انرژی حرارتی  $kT$  باشد. بنابراین، برهمکنش بین حالت‌های دورانی و حالت‌های هسته‌ای را می‌توان به صورت کلاسیکی بررسی کرد. به‌عنوان یک نتیجه، تابع پارش دورانی - هسته‌ای، از حاصلضرب توابع پارش متناظر تقسیم بر عدد تقارن  $\gamma$  به‌دست می‌آید.  $\gamma$  تعداد ساختارهای فیزیکی تمیزناپذیری است که طی یک دوران کامل ملکول پدیدار می‌شوند<sup>[۱۳]</sup>

$$j_{\text{non-rot}}(T) = \frac{g_{\text{nuc}} j_{\text{rot}}^C(T)}{\gamma}; \quad (40)$$

با معادله (۲۷) مقایسه کنید. در اینجا  $j_{\text{rot}}^C(T)$  تابع پارش دورانی ملکول است که از تقریب کلاسیکی (بدون توجه به حضور هسته‌های همانند، در صورت وجود) به‌دست می‌آید:

$$j_{\text{rot}}^C(T) = \pi^{1/2} \left( \frac{2I_1 kT}{\hbar^2} \right)^{1/2} \left( \frac{2I_2 kT}{\hbar^2} \right)^{1/2} \left( \frac{2I_3 kT}{\hbar^2} \right)^{1/2} \quad (41)$$

که در آن  $I_1$ ،  $I_2$ ،  $I_3$  لختیهای دورانی اصلی ملکول هستند؛ مسأله ۲۶.۶ را ببینید.<sup>[۱۴]</sup> بنابراین، گرمای ویژه دورانی از

$$C_{\text{rot}} = Nk \frac{\partial}{\partial T} \left\{ T^2 \frac{\partial}{\partial T} \ln j_{\text{rot}}^C(T) \right\} = \frac{3}{2} Nk \quad (42)$$

به‌دست می‌آید که با قضیه همپاری سازگار است.

در مورد حالت‌های ارتعاشی نخست توجه می‌کنیم که برخلاف ملکولهای دو اتمی، یک ملکول چند اتمی نه یک درجه آزادی، بلکه چند درجه آزادی ارتعاشی دارد. بویژه، یک ملکول ناهم‌راستا<sup>۱</sup> شامل  $n$  اتم، دارای  $6 - 3n$  درجه آزادی ارتعاشی است؛ شش درجه آزادی به دلیل حرکات دورانی و ترابری از مقدار کلی  $3n$  کم شده‌اند. از طرف دیگر، یک ملکول هم‌خط شامل  $5 - 3n$  درجه آزادی ارتعاشی

است. زیرا حرکت دورانی در این حالت فقط دو درجه آزادی دارد، نه سه تا. درجه‌های آزادی ارتعاشی، متناظر هستند با مجموعه‌ای از مدهای طبیعی که با مجموعه فرکانسهای  $\omega_i$  مشخص می‌شود. ممکن است برخی از این فرکانسها با هم برابر باشند که در این صورت آنها را فرکانسهای تبهگن می‌نامیم.<sup>[۱۵]</sup> در تقریب هماهنگ، هر کدام از این مدهای طبیعی را می‌توان مستقل از دیگری بررسی کرد. بنابراین، تابع پارش ارتعاشی ملکول با حاصلضرب توابع پارش متناظر با هر کدام از این مدهای طبیعی منفرد به‌دست می‌آید، یعنی

$$j_{\text{vib}}(T) = \prod_i \frac{e^{-\Theta_i/\sqrt{T}}}{1 - e^{-\Theta_i/T}}; \quad \Theta_i = \frac{\hbar\omega_i}{k} \quad (۴۳)$$

و گرمای ویژه ارتعاشی از جمع سهم هر کدام از این مدهای منفرد به‌دست می‌آید

$$C_{\text{vib}} = Nk \sum_i \left\{ \left( \frac{\Theta_i}{T} \right)^2 \frac{e^{\Theta_i/T}}{(e^{\Theta_i/T} - 1)^2} \right\}. \quad (۴۴)$$

عموماً  $\Theta_i$  های گوناگون از مرتبه  $10^3 \text{ K}$  هستند. مثلاً در مورد  $\text{CO}_2$  که در یادداشت ۱۵ ذکر شده،  $\Theta_1 = \Theta_2 = 960 \text{ K}$ ،  $\Theta_3 = 1990 \text{ K}$  و  $\Theta_4 = 3510 \text{ K}$  است.

در دماهایی که در مقایسه با همه  $\Theta_i$  ها بزرگ باشند، گرمای ویژه با مقدار همپاری یعنی  $Nk$  برای هر کدام از مدهای طبیعی، داده می‌شود. به‌هر حال، در عمل این مقدار حدی خیلی بندرت تحقق می‌یابد زیرا اولاً ملکولهای چند اتمی عموماً قبل از رسیدن به این دما شکسته می‌شوند و ثانیاً فرکانسهای مختلف  $\omega_i$  یک مولکول چند اتمی اغلب در بازه وسیعی از مقادیر گسترده شده‌اند. در نتیجه با افزایش دما، مدهای مختلف ارتعاشی بطور تدریجی در فرایند «لحاظ» می‌شوند؛ طی این «لحاظ» شدنها گرمای ویژه گاز ممکن است روی گستره وسیعی از دما ثابت بماند.

## مسائل

۱.۶ نشان دهید آنتروپی یک گاز ایده‌آل در تعادل حرارتی، در حالت بوزونی از فرمول

$$S = k \sum_g [\langle n_g + 1 \rangle \ln \langle n_g + 1 \rangle - \langle n_g \rangle \ln \langle n_g \rangle]$$

و در حالت فرمیونی از فرمول

$$S = k \sum_g [-\langle 1 - n_g \rangle \ln \langle 1 - n_g \rangle - \langle n_g \rangle \ln \langle n_g \rangle]$$

به‌دست می‌آید. تحقیق کنید این نتایج با فرمول عمومی

$$S = -k \left\{ \sum_{\varepsilon} p_{\varepsilon}(n) \ln p_{\varepsilon}(n) \right\}$$

۲.۶ سازگار هستند. در این فرمول  $p_{\varepsilon}(n)$  احتمال این است که دقیقاً  $n$  ذره در حالت انرژی  $\varepsilon$  یافت شوند. برای هر سه آمار، عبارتهای مناسبی را برای کمیت  $\langle n_{\varepsilon} \rangle^2 - \langle n_{\varepsilon} \rangle$  از احتمال متناظر  $p_{\varepsilon}(n)$  به دست آورید. نشان دهید که در حالت کلی داریم:

$$\langle n_{\varepsilon}^2 \rangle - \langle n_{\varepsilon} \rangle^2 = kT \left( \frac{\partial \langle n_{\varepsilon} \rangle}{\partial \mu} \right)_T;$$

این نتیجه را با نتیجه متناظر (۳.۵.۴) برای دستگاهی محاط در یک هنگرد بندادی بزرگ مقایسه کنید.

۳.۶ با مراجعه به بخش ۲.۶ نشان دهید که اگر عدد اشغال  $n_{\varepsilon}$  یک تراز انرژی  $\varepsilon$  به مقادیر  $1, 0, \dots, l$  محدود شود، آنگاه عدد اشغال میانگین این تراز برابر است با

$$\langle n_{\varepsilon} \rangle = \frac{1}{z^{-1} e^{\beta \varepsilon} - 1} - \frac{l+1}{(z^{-1} e^{\beta \varepsilon})^{l+1} - 1}.$$

بررسی کنید که اگر  $l = 1$ ، این رابطه به  $\langle n_{\varepsilon} \rangle_{F.D}$  منجر می شود، و اگر  $l \rightarrow \infty$  به  $\langle n_{\varepsilon} \rangle_{B.E}$ .

۴.۶ انرژی پتانسیل سیستمی از ذرات باردار با بار  $e$  و چگالی تعداد  $n(r)$  برابر است با

$$U = \frac{e^2}{\gamma} \int \frac{n(r)n(r')}{|r-r'|} dr dr' + e \int n(r) \phi_{\text{ext}}(r) dr$$

که در آن  $\phi_{\text{ext}}(r)$  پتانسیل میدان الکتریکی خارجی است. فرض کنید آنتروپی سیستم، جدا از یک ثابت جمعی با رابطه

$$S = -k \int n(r) \ln n(r) dr$$

داده می شود. با فرمول (۱۳.۳.۳) مقایسه شود. با استفاده از این عبارات، معادلات تعادلی که چگالی تعداد  $n(r)$  و پتانسیل کلی  $\phi(r)$  در آن صدق می کنند را به دست آورید. آخری عبارت است از

$$\phi_{\text{ext}}(r) + e \int \frac{n(r')}{|r-r'|} dr'.$$

۵.۶ نشان دهید که انحراف جذر میانگین مربعی انرژی ملکولی  $\varepsilon$  در سیستمی که از توزیع ماکسول - بولتزمن پیروی می کند،  $\sqrt{\frac{\gamma}{\mu}}$  برابر میانگین انرژی ملکول  $\bar{\varepsilon}$  است. این نتیجه را با مقدار مسأله ۱۸.۳ مقایسه کنید.

۶.۶ نشان دهید برای هر قانونی از توزیع سرعتهای ملکولی داریم



$$\left\{ \langle u \rangle \left\langle \frac{1}{u} \right\rangle \right\} \geq 1.$$

بررسی کنید مقدار این کمیت برای توزیع ماکسولی برابر  $\frac{4}{\pi}$  است.

۷.۶ از درون روزنه کوچک کوره‌ای که شامل گازی در دمای بالای  $T$  است، می‌توان خطوط طیفی گسیل شده از ملکولهای گاز را مشاهده کرد. به دلیل حرکات ملکولی، هر خط طیف، پهن شدگی دوپلری از خود نشان می‌دهد. نشان دهید تغییرات شدت نسبی  $I(\lambda)$  نسبت به طول موج  $\lambda$  در یک خط توسط رابطه

$$I(\lambda) \propto \exp \left\{ - \frac{mc^2 (\lambda - \lambda_0)^2}{2\lambda_0^2 kT} \right\}$$

داده می‌شود که در آن  $m$  جرم ملکولی،  $c$  سرعت نور و  $\lambda_0$  طول موج متوسط خط است.

۸.۶ گاز ایده آلی شامل  $N$  ذره، هر یک به جرم  $m$ ، محبوس در استوانه قائمی به ارتفاع  $L$  در حال تعادل گرمایی است و در معرض میدان گرانشی یکنواختی (با شتاب گرانش  $g$ ) قرار دارد. فرض کنید  $N$  و  $L$  به سمت بی نهایت میل کنند. با ارزیابی تابع پارش گاز عبارتهایی را برای کمیت‌های ترمودینامیکی اصلی سیستم بیابید. توضیح دهید چرا گرمای ویژه این سیستم بزرگتر از مقدار به دست آمده از سیستم متناظر در فضای آزاد است.

۹.۶ (آ) نشان دهید اگر دما یکنواخت باشد، فشار یک گاز کلاسیکی مستقر در یک میدان گرانشی یکنواخت نسبت به ارتفاع مطابق با فرمول جوسنچی زیر کاهش می‌یابد

$$P(z) = P(0) \exp \{ -mgz/kT \}$$

که در آن نمادهای مختلف معانی متعارف خودشان را دارند. [۱۶]

(ب) فرمول مشابهی را برای جو بی‌دررو به دست آورید. در جو بی‌دررو به جای  $(PV)$ ،

$(PV)^\gamma$  ثابت است. همچنین تغییرات جو را با ارتفاع، دمای  $T$  و چگالی  $n$  جو بررسی کنید.

۱۰.۶ (آ) نشان دهید توزیع تکانه ذرات در یک گاز بولتزمن نسبی با  $\varepsilon = c(p^2 + m^2 c^2)^{1/2}$

برابر است با

$$f(p) dp = C e^{-\beta c(p^2 + m^2 c^2)^{1/2}} p^2 dp$$

که در آن ثابت بهنجارش عبارت است از

$$C = \frac{\beta}{m^3 c K_2(\beta m c^2)};$$

در اینجا  $K_2(z)$  تابع بسل اصلاح شده است.

(ب) بررسی کنید که در حد نانسیستی ( $kT \ll m c^2$ ) توزیع ماکسولی این گونه نوشته می‌شود

$$f(p) dp = \left( \frac{\beta}{\sqrt{2\pi m_0}} \right)^{3/2} e^{-\beta p^2 / 2m_0} (\sqrt{2\pi} p^2 dp)$$

درحالی که در حد فرین نسیتی ( $kT \gg m_0 c^2$ ) داریم

$$f(p) dp = \frac{(\beta c)^2}{\lambda \pi} e^{-\beta pc} (\sqrt{2\pi} p^2 dp).$$

(پ) در حالت کلی، رابطه زیر را تحقیق کنید

$$\langle pu \rangle = 3kT.$$

۱۱.۶ (آ) با بررسی اتلاف انرژی انتقالی که ملکولهای یک گاز در اثر انعکاس از دیواره‌های پس‌زننده متحمل می‌شوند، برای انبساط بی‌دررو شبه ایستای یک گاز ایده‌آل ناسیستی، رابطه آشنای زیر را استخراج کنید

$$PV^\gamma = \text{ثابت}$$

که در آن  $\gamma = (3a + 2) / 3a$  و  $a$  نسبت انرژی کل به انرژی انتقالی گاز است.

(ب) نشان دهید در حالت گاز ایده‌آل فرین نسیتی،  $\gamma = (3a + 1) / 3a$  است.

۱۲.۶ (آ) تعداد برخوردهای ملکولهای یک گاز به واحد سطح دیواره در واحد زمان هنگامی که زاویه برخورد بین  $\theta$  و  $\theta + d\theta$  باشد را تعیین کنید.

(ب) تعداد برخوردهای ملکولهای یک گاز به واحد سطح دیواره در واحد زمان هنگامی که سرعت ملکولها بین  $u$  و  $u + du$  باشد را تعیین کنید.

(پ) ملکول  $AB$  هنگامی که با سطح یک کاتالیزور صلب با انرژی انتقالی بزرگتر از  $10^{-19} \text{ J}$  برخورد می‌کند، می‌شکند. نشان دهید نرخ واکنش تفکیک  $AB \rightarrow A + B$  هنگامی که دمای گاز از  $300 \text{ K}$  به  $310 \text{ K}$  افزایش یابد، بیش از دو برابر خواهد شد.

۱۳.۶ برون‌پخشی ملکولهای یک گاز ماکسولی از ناحیه‌ی بازی به مساحت  $a$  در دیواره‌ی محفظه‌ای به حجم  $V$  را در نظر بگیرید.

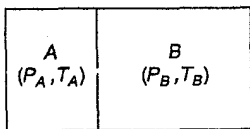
(آ) نشان دهید در حالی که ملکولهای داخل محفظه دارای انرژی جنبشی میانگین  $\frac{3}{2} kT$  هستند، ملکولهای برون‌پخشی، انرژی جنبشی میانگین  $2kT$  دارند که  $T$  دمای تعادل شبه-ایستای گاز است.

(ب) فرض کنید برون‌پخشی چنان آهسته باشد که بتوان گاز درون محفظه را همیشه در حالت تعادل شبه-ایستا فرض کرد؛ روشی که در آن چگالی، دما و فشار گاز با زمان تغییر می‌کنند را تعیین کنید.

۱۴.۶ یک بالون پلی اتیلنی در ارتفاع  $30,000 \text{ m}$  با گاز هلیوم به فشار  $10^{-2} \text{ atm}$  و دمای  $300 \text{ K}$  پر شده است. قطر بالون  $10 \text{ m}$  بوده و دارای سوراخهای زیادی هرکدام به قطر  $10^{-5} \text{ m}$  است. چند

سوراخ بر واحد سطح باید موجود باشند تا در یک ساعت یک درصد گاز نشت کند؟  
 ۱۵.۶ دو گاز بولتزمنی  $A$  و  $B$  با فشار  $P_A$  و  $P_B$  و دمای  $T_A$  و  $T_B$  داخل دو ناحیه که از طریق یک روزنه بسیار باریک به هم مربوطند، محبوس شده‌اند. شکل ۸.۶ را ببینید. نشان دهید تعادل دینامیکی ناشی از برون‌پخشی متقابل این دو نوع ملکول، به جای  $P_A = P_B$  (که در تعادل ناشی از جریان هیدرودینامیکی برقرار است)، در شرط زیر صدق می‌کند

$$P_A/P_B = (T_A/T_B)^{1/2}.$$



■ شکل ۸.۶. ملکولهای گازهای  $A$  و  $B$  متحمل برون‌پخشی دو طرفه می‌شوند.

۱۶.۶ یک کره کوچک با دمای اولیه  $T$  را در داخل یک گاز بولتزمنی ایده آل به دمای  $T$  قرار می‌دهیم. با فرض اینکه ملکولهایی که به کره برخورد می‌کنند ابتدا جذب و سپس با دمای کره بازگسیل شوند، تغییرات دمای کره با زمان را تعیین کنید.

[راهنمایی: شعاع کره را می‌توان خیلی کوچکتر از مسافت آزاد میانگین ملکولها فرض کرد.]

۱۷.۶ نشان دهید که مقدار میانگین سرعت نسبی دو ملکول در یک گاز ماکسولی،  $\sqrt{2}$  برابر سرعت میانگین ملکولها نسبت به دیواره‌های محفظه است.

[توجه کنید که تحت شرایط کاملاً کلی نتیجه مشابهی نیز برای سرعتهای ریشه میانگین مربعی (به جای سرعتهای میانگین) برقرار است.]

۱۸.۶ احتمال اینکه دو ملکول که به صورت تصادفی از یک گاز ماکسولی بیرون کشیده می‌شوند دارای انرژی کلی بین  $E$  و  $E + dE$  باشند چقدر است؟ تحقیق کنید  $\langle E \rangle = 3kT$ .

۱۹.۶ اختلاف انرژی میان پایین‌ترین حالت الکترونی  $1s$  و اولین حالت برانگیخته  $2s$  اتم هلیوم  $10^8 \text{ eV}$  است. در یک نمونه از گاز هلیومی کسر نسبی اتمهای برانگیخته در دمای  $6000 \text{ K}$  را محاسبه کنید.

۲۰.۶ اگر دما چنان بزرگ شود که به کارگیری تقریب کلاسیکی برای حرکت دورانی ملکولها مجاز باشد، عبارتی را برای ثابت تعادل  $K(T)$  واکنش  $2 \text{ HD} \leftrightarrow \text{H}_2 + \text{D}_2$  بیابید. نشان دهید  $K(\infty) = 4$ .

[راهنمایی: برای تعریف ثابت تعادل، مسأله ۱۴.۳ را ببینید.]

۲۱.۶ با استفاده از فرمول اوایلر - ماکلورن (۱۹.۵.۶) بسطهای دما بالا برای  $r_{\text{odd}}$  و  $r_{\text{even}}$  تعریف شده در معادلات (۲۹.۵.۶) و (۳۰.۵.۶) را استخراج کرده و بسطهای مشابهی را برای  $C_{\text{even}}$  و  $C_{\text{odd}}$  تعریف شده در (۳۹.۵.۶) پیدا کنید. روند ریاضی این نتایج را با طبیعت منحنیهای متناظر در شکل ۷.۶ مقایسه کنید. همچنین، رفتار دو گرمای ویژه دمای پایین را مورد مطالعه قرار دهید. دوباره نتایجتان را با قسمتهای مربوط در منحنیهای مذکور مقایسه کنید.

۲۲.۶ انرژی پتانسیل بین اتمهای ملکول هیدروژن توسط پتانسیل (نیمه تجربی) مورس<sup>۱</sup>

$$V(r) = V_0 \{ e^{-2(r-r_0)/a} - 2e^{-(r-r_0)/a} \}$$

داده می شود که در آن  $V_0 = 7 \times 10^{-12}$  erg و  $r_0 = 8 \times 10^{-9}$  cm و  $a = 5 \times 10^{-9}$  cm است. کوانتومهای دورانی و ارتعاشی انرژی را محاسبه کنید. دماهایی که مدهای دورانی و ارتعاشی شروع به سهیم شدن در گرمای ویژه گاز هیدروژنی می کنند را تخمین بزنید.

۲۳.۶ نشان دهید تغییر نسبی مقدار تعادلی فاصله بین هسته ای یک ملکول دو اتمی در نتیجه دوران توسط

$$\frac{\Delta r_0}{r_0} \approx \left( \frac{\hbar}{\mu r_0^2 \omega} \right) J(J+1) = 4 \left( \frac{\Theta_r}{\Theta_v} \right) J(J+1)$$

داده می شود. در اینجا  $\omega$  فرکانس زاویه ای حالت ارتعاشی ای است که ملکول احتمالاً در آن است. مقدار عددی نوعی این کسر را در یک مورد نوعی برآورد کنید.

۲۴.۶ حالت پایه یک اتم اکسیژن، یک حالت سه گانه، با ساختار ریز زیر است:

$$\varepsilon_{J=2} = \varepsilon_{J=1} - 15885 \text{ cm}^{-1} = \varepsilon_{J=0} - 22685 \text{ cm}^{-1}.$$

در یک نمونه از اکسیژن اتمی در دمای ۳۰۰ K کسرهای نسبی اتمهایی را محاسبه کنید که ترازهای  $J$  مختلفی را اشغال می کنند.

۲۵.۶ در دمای ۵۰۰۰ K، سهم نخستین حالت الکترونی برانگیخته (یعنی  $\Delta$  با  $g_e = 2$ ) ملکول  $O_2$  را در انرژی آزاد هلمهولتز و گرمای ویژه گاز اکسیژن محاسبه کنید؛ فاصله این حالت از حالت پایه (یعنی  $\Sigma$  با  $g_e = 3$ ) عبارت است از  $7824 \text{ cm}^{-1}$ . اگر در این دو حالت الکترونی، پارامترهای  $\Theta_r$  و  $\Theta_v$  ملکول  $O_2$  دارای مقادیر متفاوتی باشند، این نتایج چه تغییری می کنند؟

۲۶.۶ انرژی جنبشی دورانی یک دوران کننده با سه درجه آزادی را می توان به صورت

$$\varepsilon_{\text{rot}} = \frac{M_{\xi}^2}{2I_{\xi}} + \frac{M_{\eta}^2}{2I_{\eta}} + \frac{M_{\zeta}^2}{2I_{\zeta}}$$

نوشت که در آن ( $\xi, \eta, \zeta$ ) مختصات در چارچوب دواری است که محورهایش بر محورهای اصلی دوران کننده بوده و ( $M_{\xi}, M_{\eta}, M_{\zeta}$ ) مؤلفه‌های تکانه زاویه‌ای متناظر هستند. با انتگرالگیری در فضای فاز دوران کننده، عبارت (۴۱.۵۶) را برای تابع پارش  $I_{\text{rot}}(T)$  در تقریب کلاسیک، استخراج کنید.

۲۷.۶ در N.T.P، سهم تراپی، دورانی و ارتعاشی را در آنترپی مولی و گرمای ویژه مولی دی اکسید کربن تعیین کنید. فرضهای مسأله عبارتند از: فرمول گاز - کامل، وزن ملکولی  $M = 44.01$ ، لختی دورانی  $I$  ملکول  $\text{CO}_2$  برابر با  $1.0^{-40} \text{ g cm}^2$ ، و اعداد موج مدهای گوناگون ارتعاشی، یعنی  $\bar{\nu}_1 = \bar{\nu}_2 = 667.3 \text{ cm}^{-1}$ ،  $\bar{\nu}_3 = 1383.3 \text{ cm}^{-1}$  و  $\bar{\nu}_4 = 2439.3 \text{ cm}^{-1}$ .

۲۸.۶ گرمای ویژه مولی آمونیاک را در  $300 \text{ K}$  تعیین کنید. فرمول گاز ایده آل را دانسته فرض کرده و از داده‌های زیر استفاده کنید: لختی دورانی اصلی  $I_1 = 4.44 \times 10^{-40} \text{ g cm}^2$  و  $I_2 = I_3 = 2.816 \times 10^{-40} \text{ g cm}^2$ ؛ اعداد موج مدهای گوناگون ارتعاشی:  $\bar{\nu}_1 = \bar{\nu}_2 = 3336 \text{ cm}^{-1}$  و  $\bar{\nu}_3 = \bar{\nu}_4 = 950 \text{ cm}^{-1}$ ؛  $\bar{\nu}_5 = 3414 \text{ cm}^{-1}$  و  $\bar{\nu}_6 = 1627 \text{ cm}^{-1}$ .

## یادداشتها

- [۱] برای نقدی بر این نتایج، لندزبرگ (۱۹۶۱ و ۱۹۵۴) را ببینید.
- [۲] حالت خاص افت و خیزها و خیز در عدد اشغال حالت پایه ( $n_0$ ) دستگاه بوز- انیشتین توسط ورگلند (۱۹۶۹) و فوجیوارا<sup>۱</sup>، ترهار و ورگلند (۱۹۷۰) بحث شده است.
- [۳] بدیهی است، فقط سرعتهایی مطرحند که  $u_z > 0$ .
- [۴] همان طور که می‌دانیم، آنچه ساختار فوق ریز در حالات الکترونی نامیده می‌شود، ناشی از حضور اسپین هسته است. به هر حال، برای همه دماهای عملی مورد توجه فاصله این ساختار به گونه‌ای است که در مقایسه با  $kT$  کوچک است؛ بطور مشخص، این فواصل متناظر با دماهای از مرتبه  $10^{-1}$  تا  $10^0 \text{ K}$  هستند. بر همین اساس، در ارزیابی تابع پارش  $I(T)$ ، می‌توانیم از شکافت فوق ریز حالت الکترونی چشم‌پوشی کنیم لیکن عاملی که توسط اسپین هسته ایجاد شده است را باید با ضریب تبهگنی وارد نماییم.

- [۵] مقادیر  $\Delta \varepsilon_r/k$  برای مؤلفه‌های سه گانه طبیعی اکسیژن  $230\text{ K}$  و  $320\text{ K}$  هستند، درحالی که جمله پنج گانه طبیعی آهن در محدوده  $600\text{ K}$  تا  $1400\text{ K}$  قرار دارد.
- [۶] مورد عجیبی در اکسیژن اتفاق می افتد. درحالی که انرژی تفکیک در حدود  $55,000\text{ K}$  بوده، فاصله بین جمله طبیعی  $\sum^3$  و نخستین حالت برانگیخته آن  $\Delta^1$  در حدود  $11,250\text{ K}$  است. بنابراین، حتی وقتی که ضریب  $e^{-E_{\text{diss}}/kT}$  برای مثلاً دمای  $2000\text{ K}$  تا  $6000\text{ K}$  بی اهمیت است، ضریب  $e^{-\varepsilon_1/kT}$  کاملاً مهم است.
- [۷] به بیان صریح، جمله داخل مسأله به دو تراز شکافته می شود، یعنی آنچه که معمولاً دوتایی  $\Lambda$  نام دارد. به هر حال فاصله ترازها چنان است که با اطمینان می توان از آن چشم پوشید.
- [۸] از نظر ترمودینامیکی، فاصله ترازهای حاصل، مجدداً قابل چشم پوشی است؛ برای مثال، می توان جمله سه گانه خیلی باریک  $O_p$  را نام برد.
- [۹] اشاره می کنیم که حرکت ارتعاشی ملکول تحت تأثیر نیروی گریز از مرکز ناشی از دوران ملکول قرار می گیرد و این موجب برهمکش میان مدهای دورانی و ارتعاشی می شود. به هر حال بجز در دماهای خیلی بالا، از این برهمکش می توان چشم پوشید و با هر کدام بطور مستقل رفتار کرد.
- [۱۰] در اصل این دو اثر هم مرتبه هستند.
- [۱۱] استخراج کلاسیکی تابع پارش دورانی که آن را به اجمال می آوریم بسیار آموزنده است: دوران ملکول را با زاویه های  $(\theta, \phi)$  و تکانه متناظر را با  $(p_\theta, p_\phi)$  مشخص می کنیم، آنگاه انرژی جنبشی به شکل

$$\varepsilon_{\text{rot}} = \frac{1}{2I} p_\theta^2 + \frac{1}{2I \sin^2 \theta} p_\phi^2$$

در می آید که در آن

$$j_{\text{rot}}(T) = \frac{1}{h^2} \int e^{-\varepsilon_{\text{rot}}/kT} (dp_\theta dp_\phi d\theta d\phi) = \frac{IkT}{\pi h^2} \int_0^{\phi_{\text{max}}} d\phi.$$

برای ملکولهای با هسته های مختلف،  $\phi_{\text{max}} = 2\pi$  است در حالی که برای هم هسته ها  $\phi_{\text{max}} = \pi$ .

[۱۲] برای مثال به شیف<sup>۱</sup> (۱۹۶۸) مراجعه کنید.

[۱۳] برای مثال عدد تقارنی  $\gamma$  برای  $H_2O$  (مثلث متساوی الساقین) ۲، برای  $NH_3$  (هرم مثلثی منتظم) ۳،

و برای  $CH_4$  (چهار وجهی) و  $C_2H_6$  (شش ضلعی منتظم) ۱۲ است. برای ملکولهای با هسته های

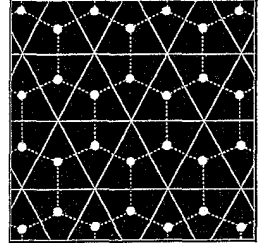
مختلف عدد تقارنی واحد است.

[۱۴] در مورد ملکول هم‌خطی مثل  $N_2O$  و  $CO_2$  تنها دو درجه آزادی دورانی موجود است. در نتیجه،  $J_{rot}^C(T)$  توسط  $(2IkT/h^2)$  داده می‌شود که در آن  $I$  مقدار (مشترک) دو لختی دورانی ملکول است؛ معادله (۱۷) را ببینید. البته، باید عدد تقارنی  $\gamma$  را هم به حساب آوریم. در مثالی که در اینجا ذکر شده، ملکول  $N_2O$  که از نظر فضایی نامتقارن بوده (NNO)، دارای عدد تقارن ۱ است؛ در حالی که ملکول  $CO_2$  که متقارن بوده (OCO)، دارای عدد تقارنی ۲ است.

[۱۵] برای مثال، از چهار فرکانسی که مدهای طبیعی ارتعاشی ملکول هم‌خط OCO را مشخص می‌کنند، دوتایی که متناظر با مدهای خم‌کننده (مقاطع) هستند، یعنی  $O \overset{\uparrow}{C} O$ ، مساویند. درحالی‌که مدهای دیگر که متناظر با نوسانات (طولی) در طول محور ملکول هستند، یعنی  $O \leftarrow O \rightarrow$  و  $O \rightarrow O \leftarrow$  متفاوتند؛ مسأله ۲۷.۶ را ببینید.

[۱۶] این فرمول نخستین بار توسط بولترمن (۱۸۷۹) ارائه شد. برای مطالعه دقیق این استنتاجها والتون (۱۹۶۹) را ببینید.

## فصل ۷



### سیستمهای ایده آل بوزی

اکنون، در ادامه بخشهای ۱.۶ تا ۳.۶، جزئیات رفتار فیزیکی دسته‌ای از سیستمها را مورد بررسی قرار می‌دهیم که در آنها با آنکه برهمکنشهای بین‌ملکولی قابل چشم‌پوشی است، اما اثرات آمار کوانتومی (ناشی از تمیزناپذیری ذرات) هنوز هم عهده‌دار ایفای نقش مهم هستند. این مطلب به این معنی است که دمای  $T$  و چگالی ذرات  $n$  دستگاه، دیگر از شرط

$$n\lambda^3 \equiv \frac{nh^3}{(2\pi mkT)^{3/2}} \ll 1 \quad (5.2.6)$$

پیروی نمی‌کنند. در رابطه بالا  $\lambda \{ \equiv h / (2\pi mkT)^{1/2} \}$  میانگین طول موج حرارتی ذرات است. در حقیقت، کمیت  $(n\lambda^3)$  پارامتر بسیار مناسبی است که بر حسب آن می‌توان خواص فیزیکی گوناگون سیستم را بیان کرد. در حد  $(n\lambda^3) \rightarrow 0$ ، همه خواص فیزیکی بطور هموار به همتهای کلاسیکی خود میل می‌کنند. برای مقادیر کوچک، اما غیر قابل چشم‌پوشی  $(n\lambda^3)$ ، می‌توان کمتهای گوناگون متعلق به سیستم را به صورت بسط سری توانی این پارامتر نوشت. از این بسط، دیدی مقدماتی از شیوه‌ای که در آن انحراف از رفتار کلاسیکی شروع می‌شود، به دست می‌آید. هنگامی که  $(n\lambda^3)$  از مرتبه واحد شود، رفتار سیستم بطور فاحشی با وضعیت کلاسیکی متفاوت شده و توسط چند اثر کوانتومی نوعی مشخص می‌شود. مطالعه سیستم تحت این شرایط، ما را با مجموعه‌ای از پدیده‌هایی ناآشنا در آمار کلاسیکی روبرو می‌کند. روشن است، هنگامی که سیستم در دمای نسبتاً پایینی بوده یا دما را چگالی ذرات نسبتاً بالایی است، تأثیرگذاری رفتار کوانتومی محتمل‌تر است.<sup>[۱]</sup> افزون بر این، هرچه جرم ذره کمتر باشد تأثیرات کوانتومی بیشتر می‌شوند.

اکنون، هرگاه  $(n\lambda^3)$  از مرتبه واحد باشد، آنگاه نه فقط رفتار سیستم، فاصله چشمگیری از رفتار کلاسیکی نوعی می‌گیرد، بلکه از نوع آمار حاکم بر ذرات (بوز-اینشتین یا فرمی - دیراک) نیز اثر



می پذیرد. تحت این شرایط، خواص این دو نوع سیستم، خود خیلی متفاوتند. در فصل حاضر در نظر داریم سیستمهای متعلق به دسته اول را مطالعه کنیم؛ در فصل بعد به سیستمهای متعلق به دسته دوم می پردازیم.

### ۱.۷ رفتار ترمودینامیکی گاز بوزی ایده آل

در بخشهای ۱.۶ و ۲.۶ فرمولهای زیر را برای یک گاز بوزی ایده آل به دست آوردیم

$$\frac{PV}{kT} \equiv \ln \mathcal{L} = - \sum_{\varepsilon} \ln(1 - ze^{-\beta\varepsilon}) \quad (1)$$

و

$$N \equiv \sum_{\varepsilon} \langle n_{\varepsilon} \rangle = \sum_{\varepsilon} \frac{1}{z^{-1} e^{\beta\varepsilon} - 1} \quad (2)$$

که در آن  $\beta = 1/kT$  و  $z$  فوگاسیتی گاز است که با پتانسیل شیمیایی  $\mu$  از طریق فرمول

$$z \equiv \exp(\mu/kT) \quad (3)$$

رابطه دارد. همان طور که پیشتر ذکر شد به ازای همه  $\varepsilon$ ها،  $ze^{-\beta\varepsilon}$  از واحد کمتر است. با توجه به این حقیقت که به ازای  $V$ های بزرگ، طیف حالت‌های تک ذره‌ای تقریباً پیوسته است، جمع‌زنی در سمت راست معادلات (۱) و (۲) را می توان با انتگرالگیری جایگزین کرد. در انجام این کار، برای چگالی حالت  $a(\varepsilon)$  در مجاورت انرژی مفروض  $\varepsilon$  از بسط مجانبی (۷.۴.۲) استفاده می کنیم، یعنی [۲]

$$a(\varepsilon) d\varepsilon = (2\pi V/h^3) (2m)^{3/2} \varepsilon^{1/2} d\varepsilon. \quad (4)$$

به حال، با جایگذاری این عبارت در انتگرالمان، ناخواسته به تراز انرژی  $\varepsilon = 0$ ، وزن صفر می دهیم. این کار اشتباه است زیرا در روش مکانیک کوانتومی باید به هر حالت تک ذره‌ای ناتبه‌گن در سیستم، وزن آماری واحد نسبت داد. بنابراین، درست تر این است که قبل از انتگرالگیری، این حالت خاص را از جمع مورد نظر خارج کنیم. پس، خواهیم داشت

$$\frac{P}{kT} = - \frac{2\pi}{h^3} (2m)^{3/2} \int_0^{\infty} \varepsilon^{1/2} \ln(1 - ze^{-\beta\varepsilon}) d\varepsilon - \frac{1}{V} \ln(1 - z) \quad (5)$$

و

$$\frac{N}{V} = \frac{2\pi}{h^3} (2m)^{3/2} \int_0^{\infty} \frac{\varepsilon^{1/2} d\varepsilon}{z^{-1} e^{\beta\varepsilon} - 1} + \frac{1}{V} \frac{z}{1 - z}; \quad (6)$$

البته، حد پایین انتگرالها را می توان همچنان صفر گرفت، زیرا حالت  $\varepsilon = 0$  هیچ سهمی در انتگرال نخواهد داشت.

اینک قبل از آنکه بیشتر پیش برویم، مطلبی را در مورد اهمیت جمله های آخر معادلات (۵) و (۶) ارائه می کنیم. به ازای  $1 \ll z$  که متناظر با وضعیتهایی است که چندان از حد کلاسیکی دور نیستند - هر کدام از این جمله ها از مرتبه  $\frac{1}{N}$  هستند و بنابراین می توان از آنها صرف نظر کرد. به هر حال، وقتی  $z$  افزایش می یابد و به واحد نزدیک می شود، جمله  $z/(1-z)V$  در (۶) که متحداً مساوی  $N_0/V$  است ( $N_0$  مقدار ذرات در حالت پایه  $\varepsilon = 0$  است) کسر قابل توجهی از کمیت  $\frac{N_0}{V}$  را تشکیل می دهد؛ این تجمع کسر ماکروسکوپی ذرات داده شده به سمت تکمی  $\varepsilon = 0$ ، به پدیده چگالش بوز-انیشتمین منجر می شود. بنا وجود این، از آنجایی که  $z/(1-z) = N_0$  و بنابراین  $z = N_0/(N_0 + 1)$  جمله  $\{-V^{-1} \ln(1-z)\}$  در (۵) مساوی  $\{V^{-1} \ln(N_0 + 1)\}$  بوده که حداکثر از مرتبه  $N^{-1} \ln N$  است؛ بنابراین، این جمله برای همه مقادیر  $z$  قابل صرف نظر کردن است و می توان آن را کلاً حذف کرد. اکنون با جایگذاری  $x = p^2/(2mkT) = \beta\varepsilon$  در معادلات (۵) و (۶) خواهیم داشت

$$\frac{p}{kT} = - \frac{\sqrt{2\pi}(2mkT)^{\frac{3}{2}}}{h^3} \int_0^{\infty} x^{\frac{1}{2}} \ln(1 - ze^{-x}) dx = \frac{1}{\lambda^3} g_{\frac{5}{2}}(z) \quad (7)$$

$$\frac{N - N_0}{V} = \frac{\sqrt{2\pi}(2mkT)^{\frac{3}{2}}}{h^3} \int_0^{\infty} \frac{x^{\frac{1}{2}} dx}{z^{-1}e^x - 1} = \frac{1}{\lambda^3} g_{\frac{3}{2}}(z) \quad (8)$$

که در آن

$$\lambda = h / (\sqrt{2\pi mkT})^{\frac{1}{2}} \quad (9)$$

و  $g_\nu(z)$  ها توابع بوز-انیشتمین هستند، بیوست (ت) را ببینید،

$$g_\nu(z) = \frac{1}{\Gamma(\nu)} \int_0^{\infty} \frac{x^{\nu-1} dx}{z^{-1}e^x - 1} = z + \frac{z^2}{2^\nu} + \frac{z^3}{3^\nu} + \dots; \quad (10)$$

توجه کنید در نوشتن (۷) بر حسب تابع  $g_{5/2}(z)$  از انتگرالگیری جزء به جزء استفاده کردیم. معادلات (۷) و (۸) نتایج اصلی ما هستند؛ با حذف  $z$  بین آنها معادله حالت سیستم به دست می آید.

انرژی داخلی این سیستم توسط

$$U \equiv - \left( \frac{\partial}{\partial \beta} \ln \mathcal{L} \right)_{z,V} = kT^2 \left\{ \frac{\partial}{\partial T} \left( \frac{PV}{kT} \right) \right\}_{z,V}$$

$$= kT^{\frac{3}{2}} V g_{\frac{3}{2}}(z) \left\{ \frac{d}{dT} \left( \frac{1}{\lambda^3} \right) \right\} = \frac{3}{2} kT \frac{V}{\lambda^3} g_{\frac{3}{2}}(z) \quad (11)$$

داده می شود. در اینجا از معادله (۷) و این حقیقت که  $\lambda \propto T^{-\frac{1}{2}}$  استفاده شده است. بنابراین، بطور کلی، سیستم در رابطه زیر صدق می کند

$$P = \frac{2}{3} (U/V). \quad (12)$$

برای مقادیر کوچک  $z$ ، می توان از بسط (۱۰) استفاده کرد؛ در عین حال، می توان از  $N_0$  در مقایسه با  $N$  صرف نظر کرد. برای حذف  $z$  بین معادلات (۷) و (۸)، می توانیم نخست سری (۸) را وارون کنیم تا  $z$  را بر حسب سری توانی ( $n\lambda^3$ ) به دست آوریم و سپس این بسط را در سری ای که در (۷) ظاهر می شود، جایگذاری کنیم. با این کار معادله حالت به صورت بسط ویریال در می آید

$$\frac{PV}{NkT} = \sum_{l=1}^{\infty} a_l \left( \frac{\lambda^3}{v} \right)^{l-1} \quad (13)$$

که در آن  $v$  ( $\equiv 1/n$ ) حجم اشغالی هر ذره است؛ ضرایب  $a_l$  که به ضرایب ویریال سیستم معروفند عبارتند از

$$\left. \begin{aligned} a_1 &= 1 \\ a_2 &= -\frac{1}{4\sqrt{2}} = -0,17678 \\ a_3 &= -\left( \frac{2}{9\sqrt{3}} - \frac{1}{8} \right) = -0,00330 \\ a_4 &= -\left( \frac{3}{32} + \frac{5}{32\sqrt{2}} - \frac{1}{2\sqrt{6}} \right) = -0,00011 \end{aligned} \right\} \quad (14)$$

و الی آخر. برای گرمای ویژه گاز خواهیم داشت

$$\begin{aligned} \frac{C_V}{Nk} &\equiv \frac{1}{Nk} \left( \frac{\partial U}{\partial T} \right)_{N,V} = \frac{3}{2} \left\{ \frac{\partial}{\partial T} \left( \frac{PV}{Nk} \right) \right\}_v \\ &= \frac{3}{2} \sum_{l=1}^{\infty} \frac{5-3l}{2} a_l \left( \frac{\lambda^3}{v} \right)^{l-1} \\ &= \frac{3}{2} \left[ 1 + 0,0884 \left( \frac{\lambda^3}{v} \right) + 0,0066 \left( \frac{\lambda^3}{v} \right)^2 + 0,0004 \left( \frac{\lambda^3}{v} \right)^3 + \dots \right]. \quad (15) \end{aligned}$$

وقتی  $T \rightarrow \infty$  (و از این رو  $\lambda \rightarrow 0$ ) هم فشار و هم گرمای ویژه گاز به مقادیر کلاسیکی خود یعنی به ترتیب به  $nkT$  و  $\frac{3}{2}Nk$  میل می کنند. همچنین، توجه می کنیم برای مقادیر دمایی محدود اما بزرگ، گرمای ویژه گاز از مقدار حدی خود بزرگتر است؛ به عبارت دیگر منحنی  $(C_{V,T})$  در دمای بالا دارای شیب منفی است. از طرف دیگر، با  $T \rightarrow 0$ ، گرمای ویژه باید به صفر میل کند، بنابراین باید در جایی از بیشینه عبور نماید. همان طور که بعداً خواهیم دید، این بیشینه نقطه عطف است که در دمای بحرانی  $T_c$  اتفاق می افتد؛ یعنی مشتق گرمای ویژه در این دما، ناپیوسته است (شکل ۴.۷ را ببینید).

با فرو افت دمای سیستم (و در نتیجه رشد پارامتر  $\lambda^3/v$ ) بسطهایی مانند (۱۳) و (۱۵) دیگر مفید نیستند و بنابراین باید با فرمولهای (۷) و (۸) و همچنین (۱۱) کار کنیم. اکنون مقدار دقیق  $z$  از معادله (۸) که می توان آن را به صورت زیر بازنویسی کرد، به دست می آید

$$N_e = V \frac{(\sqrt{2\pi mkT})^3}{h^3} g_{\frac{3}{2}}(z) \quad (16)$$

که  $N_e$  تعداد ذرات موجود در حالت‌های برانگیخته ( $\epsilon \neq 0$ ) است؛  $N_e$  بجز برای  $z$ های خیلی نزدیک به واحد تقریباً برابر  $N$  است.<sup>[۳]</sup> روشن است برای  $0 \leq z \leq 1$ ، تابع  $g_{\frac{3}{2}}(z)$  بطور یکنواخت با  $z$  صعود می کند و کراندار است و بیشترین مقدار آن عبارت است از

$$g_{\frac{3}{2}}(1) = 1 + \frac{1}{2^{\frac{3}{2}}} + \frac{1}{3^{\frac{3}{2}}} + \dots \equiv \zeta\left(\frac{3}{2}\right) \approx 2.612; \quad (17)$$

معادله (۵) پیوست (ت) را ببینید. بنابراین، برای همه  $z$ های مورد نظر،

$$g_{\frac{3}{2}}(z) \leq \zeta\left(\frac{3}{2}\right). \quad (18)$$

در نتیجه برای  $V$  و  $T$  مفروض، تعداد کل ذرات (در حال تعادل) در همه حالت‌های برانگیخته نیز کراندار است، یعنی

$$N_e \leq V \frac{(\sqrt{2\pi mkT})^3}{h^3} \zeta\left(\frac{3}{2}\right). \quad (19)$$

حال، مادامی که تعداد واقعی ذرات موجود در سیستم از این مقدار حدی کوچکتر باشد، همه چیز خوب پیش می رود؛ عملاً همه ذرات سیستم روی حالت‌های برانگیخته توزیع شده اند و مقدار دقیق  $z$  از معادله (۱۶) تعیین می شود (با  $N_e \approx N$ ). به هر حال اگر تعداد واقعی ذرات از این مقدار حدی بیشتر شود، آنگاه طبیعی است که حالت‌های برانگیخته تا جایی که می توانند ذره دریافت کنند، یعنی به تعداد

$$N_e = V \frac{(\sqrt{2\pi mkT})^3}{h^3} \zeta\left(\frac{3}{2}\right). \quad (20)$$

در حالی که مابقی باید به سمت حالت پایه  $\varepsilon = 0$  (که ظرفیتش در همه حال نامحدود است) جمع شوند

$$N_0 = N - \left\{ V \frac{(\sqrt[3]{2\pi mkT})^{3/2}}{h^3} \zeta\left(\frac{3}{2}\right) \right\}. \quad (21)$$

انکون، مقدار دقیق  $z$  توسط فرمول

$$z = \frac{N_0}{N_0 + 1} \approx 1 - \frac{1}{N_0} \quad (22)$$

تعیین می شود که برای همه مقاصد عملی، واحد است. پدیده جالب توجه تجمع تعداد زیادی (زیاد از نظر ماکروسکوپی) از ذرات در یک حالت کوانتومی ( $\varepsilon = 0$ ) را معمولاً چگالش بوز-انیشترین می نامند. این پدیده، از یک جهت، شبیه به فرایند آشنای چگالش بخار به حالت مایع است که در فضای فیزیکی معمولی رخ می دهد. به هر حال این دو فرایند مفهوم کاملاً متفاوتی دارند. اولاً پدیده چگالش بوز-انیشترین، کاملاً کوانتومی است (که حتی در غیاب نیروهای بین ملکولی هم اتفاق می افتد)، ثانیاً این پدیده نه در فضای مختصات بلکه در فضای تکانه رخ می دهد. [۴]

شرط شروع پدیده چگالش بوز - انیشترین عبارت است از

$$N > VT^{3/2} \frac{(\sqrt[3]{2\pi mk})^{3/2}}{h^3} \zeta\left(\frac{3}{2}\right) \quad (23)$$

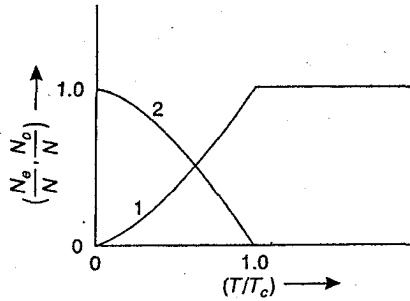
یا اگر  $N$  و  $V$  ثابت باشند و  $T$  تغییر کند

$$T < T_c = \frac{h^3}{\sqrt[3]{2\pi mk}} \left\{ \frac{N}{V \zeta\left(\frac{3}{2}\right)} \right\}^{2/3}; \quad (24) \quad |5|$$

در اینجا،  $T_c$  نمایانگر دمای ویژه ای است که به جرم ذره  $m$  و چگالی ذرات سیستم  $N/V$  بستگی دارد. بر اساس آن، به ازای  $T < T_c$ ، سیستم را می توان شامل دو «فاز» انگاشت: (یک) فاز طبیعی، شامل  $N_e = \{N(T/T_c)^{3/2}\}$  ذره که در حالت های برانگیخته ( $\varepsilon \neq 0$ ) توزیع شده اند و

(دو) فاز چگالیده، شامل  $N_0 = \{N - N_e\}$  ذره که در حالت پایه ( $\varepsilon = 0$ ) انبار شده اند.

شکل ۱.۷ شیوه ای که در آن کسرهای مکملی  $(N_e/N)$  و  $(N_0/N)$  با  $T$  تغییر می کنند را نشان می دهد. به ازای  $T > T_c$ ، فاز، طبیعی است؛ تعداد ذرات در حالت پایه یعنی  $z/(1-z)$ ،  $O(1)$  است که در مقایسه با تعداد کل  $N$  قابل صرف نظر کردن است. روشن است در  $T = T_c$  وضعیت، تکینه است. برای ارجاعات بعدی، اشاره می کنیم که وقتی  $T$  از سمت چپ به  $T_c$  میل می کند، کسر چگالیده به صورت زیر صفر می شود



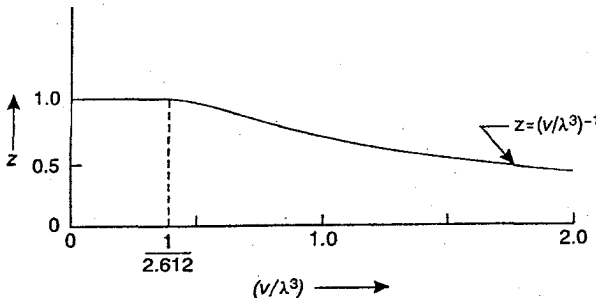
■ شکل ۱.۷. کسرهای فاز طبیعی و فاز چگالیده در یک گاز بوزی ایده‌آل به‌عنوان تابعی از پارامتر دما  $(T/T_c)$ .

$$\frac{N_0}{N} = 1 - \left(\frac{T}{T_c}\right)^{3/2} \approx \frac{3}{2} \frac{T_c - T}{T_c} \quad (25)$$

در اینجا اطلاع داشتن از تغییرات  $z$  برحسب  $T$  نیز جالب است. با این حال، ساده‌تر است تغییرات  $z$  با  $(v/\lambda^3)$  را بررسی کنیم، زیرا این آخری متناسب با  $T^{3/2}$  است. به‌ازای  $(2.612)^{-1} \leq (v/\lambda^3) \leq 0$  که متناظر با شرط  $0 \leq T \leq T_c$  است، پارامتر  $z$  تقریباً برابر با ۱ است ( $z \approx 1$ )؛ معادله (۲۲) را ببینید. به‌ازای  $(v/\lambda^3) > (2.612)^{-1}$ ، پارامتر  $z$  از واحد کوچکتر است و از رابطه زیر تعیین می‌شود

$$g_{3/2}(z) = (\lambda^3/v) < 2.612 \quad (26)$$

معادله (۸) را ببینید. به‌ازای  $1 \ll (v/\lambda^3)$ ، داریم:  $g_{3/2}(z) \ll 1$  و از این رو  $z \ll 1$ . تحت این شرایط  $z \approx g_{3/2}(z)$ ؛ معادله (۱۰) را ببینید. بنابراین، در این ناحیه،  $z \approx (v/\lambda^3)^{-1}$  که در توافق با مورد کلاسیکی است. شکل ۲.۷ تغییرات  $z$  برحسب  $(v/\lambda^3)$  را نشان می‌دهد.



■ شکل ۲.۷. فوگاسیتی یک گاز بوزی ایده‌آل به‌عنوان تابعی از  $(v/\lambda^3)$ .

سپس، نمودار  $(P, T)$  این سیستم را امتحان می‌کنیم، یعنی تغییرات  $P$  نسبت به  $T$  وقتی  $v$  ثابت است. حالا، به‌ازای  $T < T_c$ ، فشار از معادله (۷) به‌دست می‌آید که به‌جای  $z$  باید واحد را قرار دهیم،

$$P(T) = \frac{kT}{\lambda^3} \xi\left(\frac{5}{2}\right) \quad (27)$$

که متناسب با  $T^{\frac{5}{2}}$  بوده و مستقل از  $v$  است (که تراکمپذیری بی نهایت را ایجاد می کند). در نقطه گذار، مقدار فشار عبارت است از

$$P(T_c) = \left(\frac{\sqrt{2\pi m}}{h^{\frac{3}{2}}}\right)^{\frac{3}{2}} (kT_c)^{\frac{5}{2}} \xi\left(\frac{5}{2}\right) \quad (28)$$

که با استفاده از معادله (۲۴) به صورت زیر نوشته می شود

$$P(T_c) = \frac{\xi\left(\frac{5}{2}\right)}{\xi\left(\frac{3}{2}\right)} \left(\frac{N}{V}kT_c\right) \approx 0.5134 \left(\frac{N}{V}kT_c\right). \quad (29)$$

پس، فشار (اعمال شده از طرف ذرات) یک گاز ایده آل بوزی در دمای گذار  $T_c$  حدود نصف فشار (اعمالی از طرف ذرات) گاز بولترمنی معادل است.<sup>[۱]</sup> به ازای  $T > T_c$  فشار توسط

$$P = \frac{N}{V} kT \frac{g_{\frac{5}{2}}(z)}{g_{\frac{3}{2}}(z)} \quad (30)$$

داده می شود که  $z(T)$  از رابطه ضمنی زیر تعیین می شود

$$g_{3/2}(z) = \frac{\lambda^3}{v} = \frac{N}{V} \frac{h^3}{(2\pi mkT)^{3/2}}. \quad (الف 26)$$

بجز برای  $T$  های بسیار بزرگ، عبارت  $P$  را نمی توان به صورت ساده تری بیان کرد؛ البته، به ازای  $T \gg T_c$  می توان از بسط ویریا (۱۳) استفاده نمود. هنگامی که  $T \rightarrow \infty$  فشار به مقدار کلاسیکی  $NkT/V$  میل می کند. همه این ویژگیها در شکل ۳.۷ نشان داده شده اند. در شکل، خط گذار، معادله (۲۷) را تصویر می کند. منحنی  $(P, T)$  واقعی از  $T = 0$  تا  $T = T_c$  از این خط پیروی می کند و سپس، از آن فاصله گرفته و بطور مجانبی به حد کلاسیکی میل می نماید. اشاره می کنیم که ناحیه سمت راست خط گذار، صرفاً متعلق به فاز طبیعی است - خود خط متعلق به فاز مخلوط است - درحالی که ناحیه سمت چپ برای سیستم، دسترس ناپذیر است.

با توجه به رابطه مستقیم بین انرژی داخلی گاز و فشار آن (معادله (۱۲) را ببینید) شکل ۳.۷ بخوبی تغییرات  $U$  با  $T$  (البته با  $v$  ثابت) را نشان می دهد. بنابراین، شیب آن باید اندازه ای از گرمای ویژه  $C_V(T)$  گاز باشد. سهولت مشاهده می کنیم در دماهای پایین، گرمای ویژه تقریباً صفر است و با  $T$  افزایش می یابد تا در  $T = T_c$  به ماکزیمم خود می رسد و بعد از آن کاهش یافته و بطور مجانبی به مقدار کلاسیکی ثابتی میل می کند. به ازای  $T \leq T_c$ ، بطور تحلیلی به عبارت زیر می رسمیم [معادلات (۱۵) و

(۲۷) را ببینید]

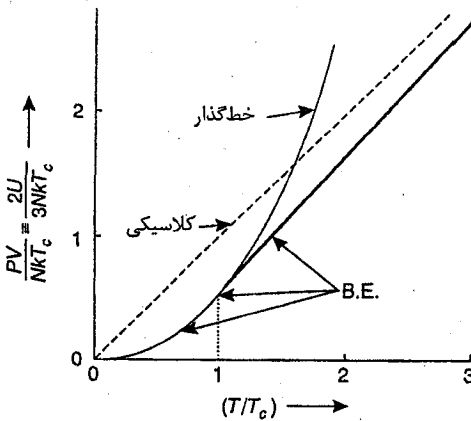
$$\frac{C_V}{Nk} = \frac{3}{2} \frac{V}{N} \xi\left(\frac{5}{2}\right) \frac{d}{dT} \left(\frac{T}{\lambda^3}\right) = \frac{15}{4} \xi\left(\frac{5}{2}\right) \frac{v}{\lambda^3} \quad (31)$$

که با  $T^{-\frac{3}{2}}$  متناسب است. در  $T = T_c$ ، داریم

$$\frac{C_V(T_c)}{Nk} = \frac{15}{4} \frac{\xi\left(\frac{5}{2}\right)}{\xi\left(\frac{3}{2}\right)} \approx 1.925 \quad (32)$$

که از مقدار کلاسیکی ۱.۵ بطور قابل ملاحظه‌ای بزرگتر است. به‌ازای  $T > T_c$  یک فرمول ضمنی به‌دست می‌آوریم. قبل از هر چیز،

$$\frac{C_V}{Nk} = \left[ \frac{\partial}{\partial T} \left( \frac{3}{2} T \frac{g_{5/2}(z)}{g_{3/2}(z)} \right) \right]_v; \quad (33)$$



■ شکل ۳.۷. فشار و انرژی داخلی یک گاز بوزی ایده‌آل به‌عنوان تابعی از پارامتر دمایی  $(T/T_c)$ .

معادلات (۱۱) و (۲۶) را ببینید. برای انجام مشتقگیری، باید  $(\partial z / \partial T)_v$  را بدانیم که آن را می‌توانیم از معادله (۲۶) به‌کمک رابطه (۱۰) پیوست (ت) به‌دست آوریم. از یک طرف چون  $g_{3/2}(z) \propto T^{-\frac{3}{2}}$  داریم

$$\left[ \frac{\partial}{\partial T} g_{3/2}(z) \right]_v = -\frac{3}{2T} g_{3/2}(z); \quad (34)$$

از طرف دیگر

$$z \frac{\partial}{\partial z} g_{3/2}(z) = g_{1/2}(z). \quad (35)$$

با ترکیب این دو نتیجه، داریم

$$\frac{1}{z} \left( \frac{\partial z}{\partial T} \right)_v = -\frac{3}{2T} \frac{g_{3/2}(z)}{g_{1/2}(z)}. \quad (36)$$



اکنون معادله (۳۳)، معادله زیر را به دست می دهد

$$\frac{C_V}{Nk} = \frac{15}{4} \frac{g_{5/2}(z)}{g_{3/2}(z)} - \frac{9}{4} \frac{g_{3/2}(z)}{g_{1/2}(z)}; \quad (37)$$

دوباره، مقدار  $z$  به عنوان تابعی از  $T$  باید از معادله (۲۶) تعیین شود. در حد  $z \rightarrow 1$ ، جمله دوم (۳۷) به دلیل واگرایی  $g_{1/2}(z)$  صفر می شود، در حالی که جمله نخست، همان نتیجه ای که در (۳۲) آمده است را به دست می دهد. بنابراین، گرمای ویژه در نقطه گذار پیوسته است. با این حال، مشتق آن ناپیوسته بوده و بزرگی ناپیوستگی عبارت است از:

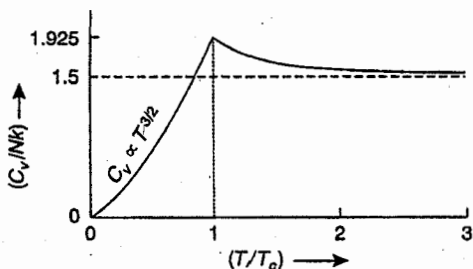
$$\left(\frac{\partial C_V}{\partial T}\right)_{T=T_c-0} - \left(\frac{\partial C_V}{\partial T}\right)_{T=T_c+0} = \frac{27Nk}{16\pi T_c} \left\{ \zeta\left(\frac{3}{2}\right) \right\}^2 \approx 3.665 \frac{Nk}{T_c}; \quad (38)$$

مسئله ۶.۷ را ببینید: به ازای  $T > T_c$ ، گرمای ویژه بطور پایا به مقدار حدی زیر نزول می کند

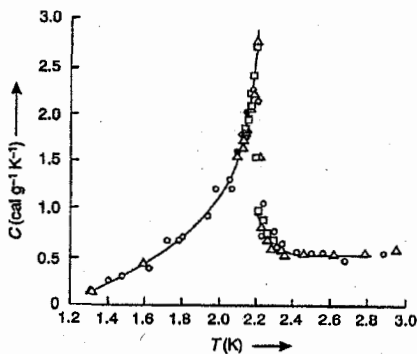
$$\left(\frac{C_V}{Nk}\right)_{z \rightarrow 0} = \frac{15}{4} - \frac{9}{4} = \frac{3}{2}. \quad (39)$$

شکل ۴.۷ همه این خصوصیات رابطه  $(C_V, T)$  را نشان می دهد. اشاره می کنیم که شباهت این منحنی با نتایج تجربی  $\text{He}^4$  مایع (شکل ۵.۷) موجب شد که اف. لندن در سال ۱۹۳۸ اظهار کند که گذار فاز شگفت انگیزی که در  $\text{He}^4$  مایع در دمای  $2.19 \text{ K}$  رخ می دهد، ممکن است نتیجه چگالش بوز-انیشتمینی باشد که در مایع اتفاق می افتد. در واقع اگر در معادله (۲۴) داده های  $\text{He}^4$  مایع، یعنی  $g = 6.65 \times 10^{-24} \text{ g}$  و  $V = 27.6 \text{ cm}^3/\text{mol}$  را قرار دهیم، عددی در حدود  $3.13 \text{ K}$  برای  $T_c$  به دست می آوریم که خیلی با دمای گذار مشاهده شده این مایع تفاوت ندارد. افزون بر این، تعبیر چگالش بوز-انیشتمین برای گذار فاز در  $\text{He}^4$  مایع، پایه نظری مناسبی برای مدل دو-سیال این مایع است. این مدل توسط تیززا<sup>۱</sup> (۱۹۳۸) به منظور شرح رفتار فیزیکی این مایع زیر دمای گذار، بطور تجربی طرح شد. طبق نظر لندن، ذره ای که حالت تک تایی بدون آنتروپی ( $\epsilon = 0$ ) را اشغال می کنند، با «مؤلفه ابرسیال» مایع تعیین می شوند و  $N_0$  ذره ای که حالت های برانگیخته ( $\epsilon \neq 0$ ) را اشغال می کنند، با استفاده از «مؤلفه طبیعی» تعیین می گردند. طبق مدل تیززا، کسر ابر سیال در دمای گذار  $T_c$  ظاهر می شود، و وقتی به  $T = 0$  نزدیک می شویم، با جایگزین شدن آن به جای کسر طبیعی مقدار آن افزایش می یابد تا جایی که در خود  $T = 0$ ، کل سیال به ابر سیال تبدیل می گردد؛ به شکل ۱.۷ مراجعه کنید. البته، وابستگی دمایی واقعی این کسرها و سایر کمیت های فیزیکی مربوط به  $\text{He}^4$  مایع، بطور محسوسی با آنچه مدل ساده ذهنی

گاز ایده آل بوزی پیشنهاد می‌کند، تفاوت دارد. لندن، پیش‌بینی کرده است که با احتساب برهمکنشهای بین ملکولی، این توافق کمی بهبود خواهد یافت. اگرچه این پیش‌بینی تا اندازه‌ای موجه است، اما پیشرفتهای دیگری در این حوزه حاصل شده است که امکان بررسی مسأله هلیوم را از منظر دیگری به دست می‌دهند؛ بخش ۵.۷ را ببینید. با وجود این، خیلی از ویژگیهایی که از تعبیر لندن از این پدیده پدید می‌آیند، با ارزش هستند.



■ شکل ۴.۷. گرمای ویژه یک گاز بوزی ایده آل به صورت تابعی از پارامتر دمایی  $(T/T_c)$ .



■ شکل ۵.۷. گرمای ویژه  $He^4$  مایع تحت فشار بخار خودش (براساس تحقیقات کیسوم و همکارانش).

به لحاظ تاریخی، اندازه‌گیریهای تجربی گرمای ویژه  $He^4$  مایع - که منجر به کشف گذار  $He I$  به  $He II$  شد - در سال ۱۹۲۷ و ۱۹۲۸ توسط کیسوم<sup>۱</sup> انجام گردید. با کشف شکل منحنی  $(C_V, T)$ ، کیسوم این گذار را  $\lambda$ -گذار نامید؛ در نتیجه، جمله دمای گذار (یا نقطه گذار) نیز  $\lambda$ -دما (یا  $\lambda$ -نقطه) نام گرفت.

اکنون گاز بوزی ایده آل را بطور همدما بررسی می‌کنیم، یعنی تغییرات فشار گاز بر حسب حجم آن وقتی  $T$  ثابت است. چگالش بوز - انیشتین در حجم مشخصه  $v_c$  شروع می‌شود که

$$v_c = \lambda^3 / \zeta\left(\frac{3}{2}\right); \quad (40)$$

رابطه (۲۳) را ببینید. می بینیم که  $v_c \propto T^{-3/2}$ . به ازای  $v < v_c$  فشار گاز مستقل از  $v$  است و توسط

$$P_0 = \frac{kT}{\lambda^3} \xi\left(\frac{\Delta}{T}\right) \quad (41)$$

داده می شود؛ رابطه (۲۷) را ببینید. ناحیه فاز مخلوط در نمودار  $(P, v)$  توسط خط مرزی که معادله آن توسط

$$P_0 v_c^{5/3} = \frac{h^2}{2\pi m} \frac{\xi\left(\frac{\Delta}{T}\right)}{\left\{\xi\left(\frac{\Delta}{T}\right)\right\}^{5/3}} = \text{ثابت} \quad (42)$$

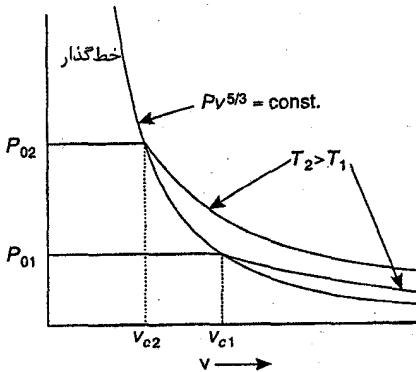
داده می شود، مشخص می گردد؛ شکل ۶.۷ را ببینید؛ به این منحنی خط گذار می گویند. روشن است که ناحیه سمت چپ این خط متعلق به فاز مخلوط است در حالی که ناحیه سمت راست فقط متعلق به فاز طبیعی است.

سرانجام، منحنی بی درروی گاز بوزی ایده آل را می آزماییم. برای انجام این کار به عبارتی برای آنتروپی سیستم نیاز مندیم. با استفاده از رابطه ترمودینامیکی

$$U - TS + PV \equiv N\mu \quad (43)$$

و عبارتی که در بالا برای  $P$  و  $U$  به دست آوردیم، خواهیم داشت

$$\frac{S}{Nk} \equiv \frac{U+PV}{NkT} - \frac{\mu}{kT} = \begin{cases} \frac{\Delta}{T} \frac{g_{5/2}(z)}{g_{3/2}(z)} - \ln z & \text{به ازای } T > T_c \quad (\text{الف } 44) \\ \frac{\Delta}{T} \frac{v}{\lambda^3} \xi\left(\frac{\Delta}{T}\right) & \text{به ازای } T \leq T_c \quad (\text{ب } 44) \end{cases}$$



■ شکل ۶.۷. فرایند بی درروی یک گاز ایده آل بوزی.

دوباره، به ازای  $T > T_c$ ، مقدار  $z(T)$  از معادله (۲۶) به دست می آید. در اینجا، فرایند بی درروی برگشت پذیر، ثابت بودن  $S$  و  $N$  را ایجاب می کند. به ازای  $T > T_c$ ، ثابت بودن  $z$  هم ایجاب می شود که

به نوبه خود با توجه به معادله (۲۶)، ثابت بودن  $(v/\lambda^3)$  را به دنبال دارد. برای  $T \leq T_c$ ، دوباره همان نتایج به دست می آیند. بنابراین، برای سیستمی که متحمل فرایند بی درروی برگشت پذیر می شود، رابطه کاملاً عمومی زیر بین حجم و دمای سیستم برقرار است

$$vT^{3/2} = \text{ثابت}. \quad (۴۵)$$

رابطه متناظر بین فشار و دما عبارت است از

$$P/T^{5/2} = \text{ثابت}; \quad (۴۶)$$

معادلات (۷) و (۲۷) را ببینید. با حذف  $T$ ، معادله

$$Pv^{5/3} = \text{ثابت} \quad (۴۷)$$

را به عنوان معادله منحنی بی درروی گاز بوزی ایده آل به دست می آوریم.

نتایج مذکور، بطور تصادفی دقیقاً همان نتایج گاز کلاسیکی ایده آل هستند. به هر حال تفاوت مهمی بین این دو مورد وجود دارد: در حالی که توان  $\frac{5}{3}$  در فرمول (۴۷) برای گاز کلاسیکی ایده آل مساوی نسبت گرماهای ویژه  $C_p$  و  $C_v$  است، ولی برای گاز بوزی ایده آل این گونه نیست. برای گاز بوزی ایده آل این نسبت برابر است با

$$\gamma \equiv \frac{C_p}{C_v} = 1 + \frac{4}{9} \frac{C_v g_{1/2}(z)}{Nk g_{3/2}(z)} \quad (۴۸ \text{ الف})$$

$$= \frac{5}{3} \frac{g_{5/2}(z) g_{1/2}(z)}{\{g_{3/2}(z)\}^2}; \quad (۴۸ \text{ ب})$$

مسائل ۴.۷ و ۵.۷ را ببینید. فقط به ازای  $T \gg T_c$  است که داریم  $\gamma \simeq \frac{5}{3}$ . به ازای هر دمای محدود،  $\gamma > \frac{5}{3}$  است و وقتی  $T \rightarrow T_c$ ،  $\gamma \rightarrow \infty$ . از طرف دیگر، معادله (۴۷) به ازای همه  $T$ ها برقرار است. در ناحیه فاز مخلوط ( $T < T_c$ )، آنتروپی گاز را می توان به صورت زیر نوشت

$$S = N_e \cdot \frac{5}{2} k \frac{\xi(\frac{5}{2})}{\xi(\frac{3}{2})} \propto N_e; \quad (۴۹)$$

معادلات (۲۰) و (۴۴) را ببینید. همان طور که انتظار داشتیم،  $N_e$  ذره «چگالش» را می سازند) در آنتروپی سیستم سهمی ندارند، درحالی که  $N_e$  ذره (که قسمت طبیعی را می سازند) دارای سهمی به اندازه  $\xi(\frac{3}{2}) / \xi(\frac{5}{2})$  بر ذره هستند.

## ۲.۷. ترمودینامیک تابش جسم سیاه

یکی از مهمترین کاربردهای آمار بوز- اینشتین، تحقیق در رابطه با خواص تعادلی تابش جسم سیاه است. یک کاواک تابشی به حجم  $V$  را در دمای  $T$  در نظر می‌گیریم. از نظر تاریخی، این سیستم از دو دیدگاه - به لحاظ عملی یکسان ولی به لحاظ مفهومی متفاوت - بررسی شده است:

(یک) به صورت اجتماعی از نوسانگرهای هماهنگ با انرژیهای کوانتیده  $\hbar\omega_s$  ( $n_s + \frac{1}{2}$ ) که در آن  $n_s = 0, 1, 2, \dots$  و  $\omega_s$  فرکانس (زاویه‌ای) هر نوسانگر است؛  
(دو) به صورت گازی از کوانتاهای همانند و تمیزناپذیر به نام فوتون که انرژی هر فوتون (متناظر با فرکانس  $\omega_s$  مد تابشی) برابر با  $\hbar\omega_s$  است.

دیدگاه اول، اساساً همان است که توسط پلانک (۱۹۰۰) مطرح شد، بجز اینکه در اینجا انرژی صفر نوسانگر هم لحاظ شده است. این انرژی تأثیری بر ترمودینامیک تابش ندارد و بطور کلی می‌تواند حذف شود. نوسانگرهایی که از همدیگر (دقیقاً با مقادیر  $\omega_s$ ) تمیزپذیرند، از آمار ماکسول - بولتزمن پیروی می‌کنند؛ به هر حال، عبارتی که برای تابع پارش تک نوسانگر  $Q_1(V, T)$  به کار می‌رود با عبارت کلاسیکی متناظر متفاوت خواهد بود، زیرا اکنون انرژیهای قابل حصول سیستم به جای پیوسته بودن، گسسته‌اند؛ به معادلات (۲.۸.۳) و (۱۴.۸.۳) مراجعه کنید. بنابراین، مقدار انتظاری انرژی نوسانگر پلانک با فرکانس  $\omega_s$  توسط معادله (۲۰.۸.۳) با حذف جمله نقطه - صفر  $\frac{1}{2}\hbar\omega_s$  داده می‌شود:

$$\langle \epsilon_s \rangle = \frac{\hbar\omega_s}{e^{\hbar\omega_s/kT} - 1} \quad (1)$$

اکنون، تعداد مدهای طبیعی ارتعاش بر واحد حجم کاواک در  $(\omega, \omega + d\omega)$ ، توسط عبارت رایلی<sup>۱</sup> داده می‌شود:

$$2 \cdot 4\pi \left(\frac{1}{\lambda}\right)^2 d\left(\frac{1}{\lambda}\right) = \frac{\omega^2 d\omega}{\pi^2 c^3} \quad (2)$$

که ضریب ۲، برای احتساب مدهای عرضی دوتایی وارد شده است.<sup>[۹]</sup> نماد  $c$  سرعت نور را نشان می‌دهد. به کمک معادلات (۱) و (۲) چگالی انرژی وابسته به گستره فرکانسی  $(\omega, \omega + d\omega)$ ، عبارت است از

$$u(\omega)d\omega = \frac{\hbar}{\pi^2 c^3} \frac{\omega^3 d\omega}{e^{\hbar\omega/kT} - 1} \quad (3)$$

که همان فرمول پلانک برای توزیع انرژی روی طیف انرژی جسم سیاه است. با انتگرالگیری از (۳) روی همه مقادیر  $\omega$ ، چگالی انرژی کل داخل کاواک به دست می‌آید.

دیدگاه دوم توسط بوز (۱۹۲۴) و انیشتین (۱۹۲۴ و ۱۹۲۵) ارائه شد. بوز مسأله «توزیع فوتونها روی ترازهای انرژی گوناگون» در سیستم را بررسی کرد؛ او به‌جای درگیر شدن با مسأله توزیع و تخصیص فوتونهای گوناگون در ترازهای انرژی مختلف (که بدخواه می‌تواند انجام شود) روی خود آمار ترازهای انرژی متمرکز شد. وی مسائلی مثل «احتمال اشغال همزمان  $n_s$  فوتون در تراز انرژی  $(\epsilon_s = \hbar\omega_s)$ » و «مقدار میانگین  $n_s$  و  $\epsilon_s$ » و ... را مورد ارزیابی قرار داد. در اینجا، آمار ترازهای انرژی واقعاً بولترمنی است و معلوم شده که مقادیر میانگین  $n_s$  و  $\epsilon_s$  عبارتند از:

$$\langle n_s \rangle = \frac{\sum_{n_s=0}^{\infty} n_s e^{-n_s \hbar\omega_s/kT}}{\sum_{n_s=0}^{\infty} e^{-n_s \hbar\omega_s/kT}} \quad (۴)$$

$$= \frac{1}{e^{\hbar\omega_s/kT} - 1}$$

و بنابراین

$$\langle \epsilon_s \rangle = \hbar\omega_s \langle n_s \rangle = \frac{\hbar\omega_s}{e^{\hbar\omega_s/kT} - 1} \quad (۵)$$

که با نتیجه (۱) هم‌ارز است. بوز برای به‌دست آوردن تعداد حالت‌های فوتونی با تکان‌های بین  $\hbar\omega/c$  و  $\hbar(\omega + d\omega)/c$ ، از ارتباط بین این تعداد و «حجم ناحیهٔ متناظر در فضای فاز» استفاده کرد و نتیجهٔ زیر را به‌دست آورد

$$g(\omega)d\omega \approx 2 \cdot \frac{V}{\hbar^3} \left\{ 4\pi \left( \frac{\hbar\omega}{c} \right)^2 \left( \frac{\hbar d\omega}{c} \right) \right\} = \frac{V\omega^2 d\omega}{\pi^2 c^3}, \quad (۶) [۱۰]$$

که با نتیجه (۲) هم‌ارز است. بدین ترتیب، او سرانجام به فرمول توزیع پلانک رسید. در اینجا اشاره می‌کنیم - اگرچه در جاهای دیگر تأکید می‌کنیم - که گامهای ریاضی‌ای که بوز را به نتیجهٔ نهایی‌اش رساندند، دقیقاً همانهایی هستند که در روش نوسانگری حضور داشتند.

از طرف دیگر، انیشتین عمیقتر به مسأله پرداخت و هم روی آمار فوتون و هم روی آمار ترازهای انرژی متمرکز شد. او (از بررسی بوز) استنباط کرد حقیقت مهمی که در طول فرایند توزیع فوتونها روی ترازهای انرژی مختلف باید به‌ذهن بسپاریم، این است که فوتونها تمیز ناپذیرند (حقیقتی که در روش بوز بطور ضمنی به آن توجه شده بود). استنتاج انیشتین برای توزیع مطلوب، اساساً همان است که در بخش ۱.۶ آمده است؛ البته، با یک اختلاف مهم: به‌دلیل اینکه تعداد کل فوتونها در هر حجم مفروضی نامعلوم است، قید ثابت بودن  $N$  دیگر وجود ندارد. بنابراین، ضریب لاگرانژ  $\alpha$  در بحث وارد نمی‌شود و فرمول نهایی  $\langle n_\epsilon \rangle$  شکل ساده‌تر زیر را به‌خود می‌گیرد: [۱۱]

$$\langle n_\epsilon \rangle = \frac{1}{e^{\epsilon/kT} - 1}; \quad (۷)$$

به معادله (۱۸.۱.۶ الف) یا (۲۲.۲.۶) مراجعه کنید. این نتیجه با فرض  $\varepsilon = \hbar\omega_s$  با (۴) هم‌ارز است. گامهای بعدی در روش انیشتین همانند روش بوز است.

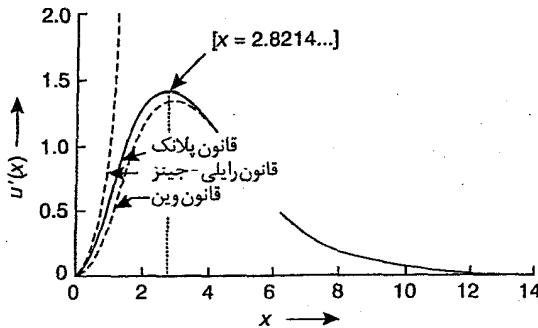
با بازبینی و بررسی این دو روش، متوجه تناظر کامل بین آنها می‌شویم: «یک نوسانگر در ویژه حالت  $n_s$  با انرژی  $\hbar\omega_s (n_s + \frac{1}{2})$  در روش نخست، متناظر است با «اشغال تراز انرژی  $\hbar\omega_s$  توسط  $n_s$  فوتون» در روش دوم، «انرژی متوسط  $\langle \varepsilon_s \rangle$  یک نوسانگر» در روش نخست، متناظر است با «میانگین عدد اشغال  $\langle n_s \rangle$  تراز انرژی متناظر» در روش دوم و الی آخر.

شکل ۷.۷، نموداری از تابع توزیع (۳) را نشان می‌دهد که می‌تواند به صورت بی‌بعد زیر نوشته شود

$$u'(x) dx = \frac{x^3 dx}{e^x - 1} \quad (۸)$$

که در آن

$$u'(x) = \frac{\pi^2 \hbar^3 c^3}{(kT)^3} u(x), \quad x = \frac{\hbar\omega}{kT}. \quad (۹)$$



■ شکل ۷.۷. توزیع طیفی انرژی در تابش جسم سیاه. منحنی غیرخطی فرمول کوانتومی - نظری پلانک را نمایش می‌دهد. تقریب طول موج بلند رایلی - جینز و تقریب طول موج کوتاه وین<sup>۱</sup> نیز نشان داده شده‌اند.

به‌ازای طول موجهای بلند ( $x \ll 1$ ) فرمول (۸) به تقریب کلاسیکی رایلی (۱۹۰۰) و جینز (۱۹۰۵) کاهش می‌یابد، یعنی [۱۲]

$$u'(x) \approx x^2 \quad (۱۰)$$

در حالی که برای طول موجهای کوتاه ( $x \gg 1$ )، فرمول مذکور به فرمول وین (۱۸۹۶) کاهش می‌یابد، یعنی

$$u'(x) \approx x^3 e^{-x}. \quad (۱۱)$$

برای مقایسه، فرمولهای حدی (۱۰) و (۱۱) هم در شکل آورده شده‌اند. توجه می‌کنیم که مساحت زیر منحنی پلانک و منحنی وین به ترتیب (۶۴۹/۱۵)  $\approx \pi^4/15$  و ۶ است. به هر حال منحنی رایلی - جینز به ازای یک طول موج کوتاه با خطایی جدی روبروست!

برای چگالی انرژی کل داخل کاواک، از معادلات (۸) و (۹) به دست می‌آوریم

$$\begin{aligned} \frac{U}{V} &= \int_0^{\infty} u(x) dx = \frac{(kT)^4}{\pi^2 \hbar^3 c^3} \int_0^{\infty} \frac{x^3 dx}{e^x - 1} \\ &= \frac{\pi^2 k^4}{15 \hbar^3 c^3} T^4. \end{aligned} \quad (12) [13]$$

اگر روزنه کوچکی در دیواره کاواک موجود باشد، فوتونها از آن برون پخشی می‌کنند. آهنگ خالص شارش تابش بر واحد سطح روزنه (معادله (۱۲.۴.۶)) را ببینید) عبارت است از

$$\frac{1}{4} \frac{U}{V} c = \frac{\pi^2 k^4}{60 \hbar^3 c^2} T^4 = \sigma T^4 \quad (13)$$

که در آن

$$\sigma = \frac{\pi^2 k^4}{60 \hbar^3 c^2} = 5.670 \times 10^{-8} \text{ W m}^{-2} \text{ K}^{-4}. \quad (14)$$

معادله (۱۳) قانون تابش جسم سیاه استفان - بولتزمن را توصیف می‌کند که  $\sigma$  ثابت استفان است. این قانون از مشاهدات تجربی استفان در سال ۱۸۷۹ نتیجه شد؛ پنج سال بعد، بولتزمن آن را از ملاحظات ترمودینامیکی استنتاج کرد.

برای مطالعه بیشتر ترمودینامیک، تابع پارش بزرگ گاز فوتونی را ارزیابی می‌کنیم. با استفاده از معادله (۱۷.۲.۶) با  $z = 1$  داریم

$$\ln \mathcal{L}(V, T) \equiv \frac{PV}{kT} = - \sum_{\epsilon} \ln(1 - e^{-\epsilon/kT}) \quad (15)$$

با جایگذاری انتگرالگیری به جای جمع‌زنی و استفاده از فرمول فرین نسبتی داریم

$$a(\epsilon) d\epsilon = 2V \frac{4\pi p^3 dp}{h^3} = \frac{8\pi V}{h^3 c^3} \epsilon^2 d\epsilon \quad (16)$$

پس از انتگرالگیری جزء به جزء به دست می‌آوریم

$$\ln \mathcal{L}(V, T) \equiv \frac{PV}{kT} = \frac{8\pi V}{3h^3 c^3} \times \frac{1}{kT} \int_0^{\infty} \frac{\epsilon^3 d\epsilon}{e^{\epsilon/kT} - 1}.$$

با تغییر متغیر خواهیم داشت



$$PV = \frac{\Lambda \pi V}{3 h^3 c^3} (kT)^3 \int_0^{\infty} \frac{x^3 dx}{e^x - 1}$$

$$= \frac{\Lambda \pi^4 V}{15 h^3 c^3} (kT)^3 = \frac{1}{3} U. \quad (17)$$

بنابراین، نتیجه شناخته شده نظریه تابش که بیان می کند فشار تابش مساوی یک سوم چگالی انرژی است، حاصل گردید؛ همچنین، معادلات (۳.۴.۶) و (۴.۴.۶) را ببینید. سپس از آنجا که پتانسیل شیمیایی سیستم صفر است، انرژی آزاد هلمهولتز مساوی  $PV$  - خواهد شد:

$$A = -PV = -\frac{1}{3} U \quad (18)$$

که از آنجا

$$S \equiv \frac{U - A}{T} = \frac{4}{3} \frac{U}{T} \propto VT^3 \quad (19)$$

و

$$C_V = T \left( \frac{\partial S}{\partial T} \right)_V = 3S. \quad (20)$$

اگر تابش، متحمل یک تغییر بی درروی برگشت پذیر شود، قانونی که بر تغییرات  $T$  بر حسب  $V$  حاکم است، عبارت است از

$$VT^3 = \text{ثابت}; \quad (21)$$

رابطه (۱۹) را ببینید. با ترکیب (۲۱) با این حقیقت که  $P \propto T^4$ ، به معادله ای برای فرایندهای بی درروی سیستم دست می یابیم، یعنی

$$PV^{4/3} = \text{ثابت}. \quad (22)$$

به هر حال، باید توجه شود که نسبت  $C_P/C_V$  گاز فوتونی  $4/3$  نیست، بلکه بی نهایت است! سرانجام عبارتی را برای تعداد تعادلی  $\bar{N}$  فوتونها در کاواک تابش استنتاج می کنیم. داریم

$$\bar{N} = \frac{V}{\pi^2 c^3} \int_0^{\infty} \frac{\omega^3 d\omega}{e^{\hbar\omega/kT} - 1}$$

$$= V \frac{2 \zeta(3) (kT)^3}{\pi^2 \hbar^3 c^3} \propto VT^3. \quad (23)$$

فرمول (۲۳) به شکل فوق، قابل استفاده نیست زیرا در مسأله حاضر، دامنه افت و خیزها در متغیر  $N$  که توسط کمیت  $(\partial P / \partial V)^{-1}$  تعیین می شود، بی نهایت بزرگ است؛ معادله (۷.۵.۴) را ببینید.

یک مشکل - که به لحاظ ریاضی شبیه به موردی است که در بخش ۲.۷ بحث شد - به دلیل مدهای ارتعاشی یک جسم ماکروسکوپی، بخصوص یک جامد، پدید می‌آید. همانند حالت تابش جسم سیاه مسأله مدهای ارتعاشی یک جامد را می‌توان بخوبی با فرض اینکه سیستم متشکل از نوسانگرهای هماهنگ است، یا با این فرض که سیستم ناحیه بسته‌ای شامل گازی از کوانتای صوت (فونون) است، مطالعه کرد. برای توضیح این نکته، هامیلتونی یک جامد کلاسیکی متشکل از  $N$  اتم که مختصات مکانی آنها  $(x_1, x_2, \dots, x_{3N})$  است را در نظر می‌گیریم. در حالت کمترین انرژی، مقادیر این مختصات را با  $(\bar{x}_1, \bar{x}_2, \dots, \bar{x}_{3N})$  نشان می‌دهیم. با نمایش جابه‌جایی اتمها از موقعیت تعادلشان  $(x_i - \bar{x}_i)$  به صورت  $\xi_i$  ( $i = 1, 2, \dots, 3N$ )، انرژی جنبشی سیستم در پیکربندی  $(\xi_i)$  توسط

$$K = \frac{1}{2} m \sum_{i=1}^{3N} \dot{x}_i^2 = \frac{1}{2} m \sum_{i=1}^{3N} \dot{\xi}_i^2 \quad (1)$$

و انرژی پتانسیل توسط

$$\begin{aligned} \Phi \equiv \Phi(x_i) &= \Phi(\bar{x}_i) + \sum_i \left( \frac{\partial \Phi}{\partial x_i} \right)_{(x_i) = (\bar{x}_i)} (x_i - \bar{x}_i) \\ &+ \sum_{i,j} \frac{1}{2} \left( \frac{\partial^2 \Phi}{\partial x_i \partial x_j} \right)_{(x_i) = (\bar{x}_i)} (x_i - \bar{x}_i) (x_j - \bar{x}_j) + \dots \quad (2) \end{aligned}$$

داده می‌شود. جمله اصلی این بسط، انرژی (کمینه) جامد را هنگامی که تمام اتمهای آن در موقعیت میانگین  $\bar{x}_i$  قرار دارند، نشان می‌دهد؛ این انرژی را می‌توانیم با نماد  $\Phi_0$  نشان دهیم. مجموعه بعدی جمله‌ها هم‌ارز صفر است، زیرا تابع  $\Phi(x_i)$  دارای کمینه‌ای در  $(x_i) = (\bar{x}_i)$  بوده و بنابراین تمام مشتقهای مرتبه اول آن برابر صفر است. جمله‌های مرتبه دوم بسط، مؤلفه هماهنگ ارتعاشهای اتمها حول موقعیت میانگین را نمایش می‌دهند. اگر فرض کنیم دامنه کل این ارتعاشها خیلی بزرگ نباشد، می‌توانیم فقط جمله‌های هماهنگ بسط را نگه داریم و از جمله‌های بعدی چشم‌پوشیم؛ بنابراین، با آنچه تقریب هماهنگ نامیده می‌شود، کار می‌کنیم. پس، می‌توانیم بنویسیم:

$$H = \Phi_0 + \left\{ \sum_i \frac{1}{2} m \dot{\xi}_i^2 + \sum_{i,j} \alpha_{ij} \xi_i \xi_j \right\} \quad (3)$$

که در آن

$$\alpha_{ij} = \frac{1}{2} \left( \frac{\partial^2 \Phi}{\partial x_i \partial x_j} \right)_{(x_i) = (\bar{x}_i)} \quad (4)$$

اکنون، یک تبدیل خطی از مختصات  $q_i$  به آنچه که مختصات طبیعی  $q_i$  نامیده می‌شود را معرفی کرده و ماتریس تبدیل را به گونه‌ای انتخاب می‌کنیم که عبارت جدید هامیلتونی شامل جمله‌های ضربدری نباشد، یعنی

$$H = \Phi_0 + \sum_i \frac{1}{2} m (\dot{q}_i^2 + \omega_i^2 q_i^2) \quad (5)$$

که در آن  $\omega_i$  ها ( $i = 1, 2, \dots, 3N$ ) فرکانسهای مشخصه مدهای طبیعی سیستم هستند و اساساً از کمیت‌های  $\alpha_{ij}$  یا از ماهیت تابع انرژی پتانسیل  $\Phi(x_i)$  تعیین می‌شوند. عبارت (5) پیشنهاد می‌کند که انرژی جامد - آنهایی که بالاتر از مقدار (کمینه)  $\Phi_0$  هستند - را می‌توان به صورت مجموعه‌ای از  $3N$  نوسانگر هماهنگ یک بعدی بدون برهمکنش در نظر گرفت. فرکانسهای مشخصه این نوسانگرها ( $\omega_i$ ) توسط برهمکنشهای بین اتمی داخل سیستم تعیین می‌شوند.

از نظر کلاسیکی هر یک از  $3N$  مد طبیعی ارتعاش، متناظر با موج اغتشاش شبکه یعنی موج صوتی است. از نظر کوانتومی، به همان شیوه‌ای که مدهای ارتعاشی میدان الکترومغناطیس، فوتون تولید می‌کنند، این مدها سبب کوانتایی به نام فونون نیز می‌شوند. به هر حال، تفاوت مهمی بین این دو وجود دارد، یعنی درحالی‌که تعداد مدهای طبیعی در میدان الکترومغناطیسی نامحدود است، تعداد مدهای طبیعی (یا تعداد ترازهای انرژی فونونها) در مورد جامدها، توسط تعداد جایگاههای شبکه، محدود و ثابت است.<sup>[۱۱۴]</sup> این نکته، موجب تفاوت‌های مهمی در رفتار ترمودینامیکی میدان صوتی در مقایسه با رفتار ترمودینامیکی میدان تابشی می‌شود؛ با این حال، این تفاوتها در دماهای پایین، بی‌اهمیت هستند بطوری‌که به یک تشابه چشمگیر بین این دو دسته از نتایج خواهیم رسید.

اکنون می‌توانیم ترمودینامیک جامد را با ادامه مباحث بخش ۸.۳ مطالعه نماییم. قبل از همه، توجه می‌کنیم که ویژه مقادارهای هامیلتونی (5) عبارتند از

$$E\{n_i\} = \Phi_0 + \sum_i \left(n_i + \frac{1}{2}\right) \hbar \omega_i \quad (6)$$

که در آن اعداد  $n_i$  «حالت‌های برانگیخته» نوسانگرهای مختلف یا بطور معادل، اعداد اشغال ترازهای فونونی مختلف سیستم را نشان می‌دهند. بنابراین، انرژی داخلی سیستم توسط

$$U(T) = \left\{ \Phi_0 + \sum_i \frac{1}{2} \hbar \omega_i \right\} + \sum_i \frac{\hbar \omega_i}{e^{\hbar \omega_i / kT} - 1} \quad (7)$$

داده می‌شود. عبارت داخل آکولاد، انرژی جامد در صفر مطلق را به دست می‌دهد. جمله  $\Phi_0$  منفی است و از نظر اندازه از انرژی کل نقطه - صفر نوسانگرها ( $\sum_i \frac{1}{2} \hbar \omega_i$ ) بزرگتر است؛ اینها با هم، انرژی بستگی شبکه را تعیین می‌کنند. جمله آخر در (7) قسمت وابسته به دمای انرژی را نمایش می‌دهد<sup>[۱۱۵]</sup> که گرمای ویژه جامد را تعیین می‌کند:

$$C_V(T) \equiv \left( \frac{\partial U}{\partial T} \right)_V = k \sum_i \frac{(\hbar \omega_i / kT)^2 e^{\hbar \omega_i / kT}}{(e^{\hbar \omega_i / kT} - 1)^2} \quad (8)$$

برای پیشروی بیشتر، لازم است طیف فرکانس جامد را بدانیم. به دست آوردن این طیف از اصول اولیه کار آسانی نیست. بر این اساس، می توان این طیف را از راه تجربی یا فرضهای موجه خاصی درباره آن به دست آورد. انیشتین که نخستین بار مفهوم کوانتوم را در نظریه جامدات وارد کرد (۱۹۰۷)، برای سادگی فرض نمود که همه فرکانسهای  $\omega_i$  با هم برابرند. با نمایش این مقدار (مشترک) با  $\omega_E$ ، گرمای ویژه جامد توسط

$$C_V(T) = 3NkE(x) \quad (9)$$

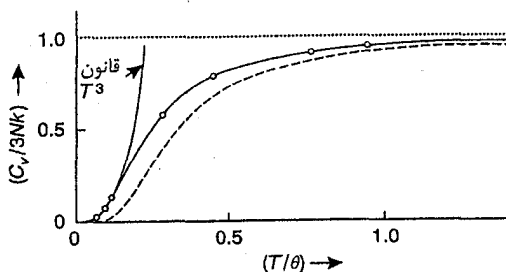
داده می شود که  $E(x)$  تابع انیشتین است:

$$E(x) = \frac{x^2 e^x}{(e^x - 1)^2} \quad (10)$$

و در آن

$$x = \hbar \omega_E / kT = \Theta_E / T. \quad (11)$$

منحنی خط چین در شکل ۸.۷ تغییرات گرمای ویژه با دما را همان طور که توسط فرمول انیشتین (۹) داده می شود، نشان می دهد. در دماهای به اندازه کافی بالا که  $\Theta_E \ll T$  و بنابراین  $x \ll 1$ ، نتایج انیشتین به سمت همتهای کلاسیکی خود یعنی  $3Nk$  میل می کنند.<sup>۱۶</sup> در دماهای به اندازه کافی پایین که  $\Theta_E \gg T$  و بنابراین  $x \gg 1$ ، گرمای ویژه به صورت نمایی کاهش می یابد و وقتی  $T \rightarrow 0$ ، به صفر میل می کند. به هر حال معلوم شده که برآورد نظری آهنگ افت در مقایسه با آهنگ مشاهده شده خیلی تندتر است. با وجود این، رهیافت انیشتین، حداقل، پایه نظری مناسبی را برای فهم انحراف مشاهده شده در گرمای ویژه جامدات از قانون کلاسیکی دولانگ و پتی که در آن  $C_V = 3R$  (برابر با ۵٫۹۶ کالری بر مول بر درجه) به دست می دهد.



■ شکل ۸.۷. منحنی خط چین، گرمای ویژه جامد را مطابق مدل انیشتین نشان می دهد و منحنی پر، مطابق با مدل دبای است. دایره ها نتایج تجربی برای مس را نشان می دهند.

از طرف دیگر، دبای پذیرفت که طیف پیوسته فرکانسها، در حد بالای  $\omega_D$  قطع می شود، بطوری که

تعداد مدهای طبیعی ارتعاش  $3N$  است، پس

$$\int_0^{\omega_D} g(\omega) d\omega = 3N \quad (12)$$

که در آن  $g(\omega) d\omega$  تعداد مدهای طبیعی ارتعاشی با فرکانسی در محدوده  $(\omega, \omega + d\omega)$  است. برای  $g(\omega)$  دمای عبارت رایلی (۲.۲.۷) را به گونه‌ای اصلاح کرد که برای مسأله مورد مطالعه مناسب باشد. با نوشتن  $c_L$  برای سرعت انتشار مدهای طولی و  $c_T$  برای مدهای عرضی (و توجه به این نکته که برای همه فرکانسهای  $\omega$ ، مد عرضی، تبهگنی دوگانه دارد)، معادله (۱۲) به صورت زیر خواهد شد

$$\int_0^{\omega_D} V \left( \frac{\omega^3 d\omega}{2\pi^2 c_L^3} + \frac{\omega^3 d\omega}{\pi^2 c_T^3} \right) = 3N \quad (13)$$

که از آن فرکانس قطع محاسبه می‌شود

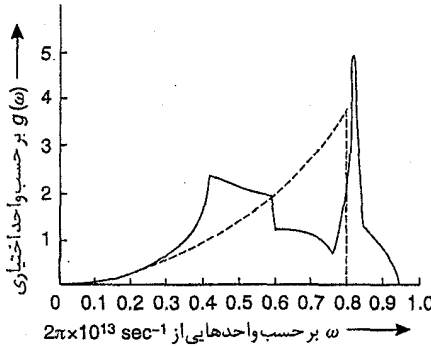
$$\omega_D^3 = 18\pi^2 \frac{N}{V} \left( \frac{1}{c_L^3} + \frac{2}{c_T^3} \right)^{-1} \quad (14)$$

بر این اساس، می‌توانیم طیف دمای را به صورت زیر بنویسیم

$$g(\omega) = \begin{cases} \frac{9N}{\omega_D^3} \omega^2 & \omega \leq \omega_D \\ 0 & \omega > \omega_D \end{cases} \quad (15)$$

قبل از محاسبه گرمای ویژه جامدات براساس طیف دمای، دو تذکر ضروری است: (یک) طیف دمای فقط یک ایده آل‌سازی از وضعیت واقعی مشاهده‌شده در یک جامد است؛ برای مثال، این طیف را می‌توان با طیفی که به صورت نوعی در شکل ۹.۷ نشان داده شده است، مقایسه کرد. با آنکه برای مدهای فرکانس پایین (مدهای آکوستیکی)، تقریب دمای معقول و پذیرفتنی است، اما انحراف جدی‌ای در مدهایی با فرکانس بالا (مدهای اپتیکی) دیده می‌شود. به هر حال برای کمیت‌های «میانگین»، مثل گرمای ویژه، جزئیات دقیق طیف چندان مهم نیست. (دو) مدهای طولی و عرضی جامد، فرکانسهای قطع خودشان را دارند ( $\omega_{D,L}$  و  $\omega_{D,T}$ ) نه مقدار مشترک  $\omega_D$  را (به این دلیل ساده که از میان  $3N$  مد طبیعی شبکه،  $N$  مد طولی و  $2N$  مد عرضی‌اند). بر این اساس، به جای (۱۳) باید داشته باشیم

$$\int_0^{\omega_{D,L}} V \frac{\omega^3 d\omega}{2\pi^2 c_L^3} = N, \quad \int_0^{\omega_{D,T}} V \frac{\omega^3 d\omega}{\pi^2 c_T^3} = 2N. \quad (16)$$



■ شکل ۹.۷. توزیع فرکانس مد طبیعی آلومینیوم. منحنی ساده از اندازه‌گیری پراکندگی پرتو ایکس (واکر، ۱۹۵۶) به دست آمده است، در حالی که منحنی خط‌چین، تقریب دمای متناظر را نشان می‌دهد.

توجه می‌کنیم که دو فرکانس قطع، متناظر با طول موج مشترک  $\{\lambda_{\min} = (\frac{4\pi V}{3N})^{1/3}\}$  هستند که این، قابل مقایسه با فاصله بین اتمی میانگین در جامد است. این موضوع کاملاً منطقی است، زیرا به ازای طول موجهای کوتاهتر از  $\lambda_{\min}$ ، صحبت از موج جابه‌جایی اتمی بی‌معنی است. در تقریب دمای، فرمول (۸) عبارت زیر را به دست می‌دهد

$$C_V(T) = 3NkD(x_0). \quad (17)$$

$D(x)$  که تابع دمای خوانده می‌شود، عبارت است از

$$D(x) = \frac{3}{x^3} \int_0^x \frac{x^x e^x dx}{(e^x - 1)^2} \quad (18)$$

که در آن

$$x_0 = \frac{\hbar\omega_D}{kT} = \frac{\Theta_D}{T}. \quad (19)$$

$\Theta_D$  دمای دمای جامد خوانده می‌شود. با انتگرال‌گیری جزء به جزء، عبارت تابع دمای به صورت زیر خواهد شد

$$D(x_0) = -\frac{3x_0}{e^{x_0} - 1} + \frac{12}{x_0^2} \int_0^{x_0} \frac{x^x dx}{e^x - 1}. \quad (20)$$

به ازای  $T \gg \Theta_D$  که به معنای  $x_0 \ll 1$  است، تابع  $D(x_0)$  را می‌توان به صورت سری توانی بر حسب  $x_0$  نوشت:

$$D(x_0) = 1 - \frac{x_0^2}{2} + \dots \quad (21)$$

بنابراین، وقتی  $T \rightarrow \infty$ ، آنگاه  $C_V \rightarrow 3Nk$ ؛ افزون بر این، مطابق این نظریه، نتایج کلاسیکی، تا تقریب نیم درصد به ازای  $T > 3\Theta_D$  قابل اعمال هستند. به ازای  $T \ll \Theta_D$  که به معنای  $x_0 \gg 1$  است، تابع  $D(x_0)$  را می‌توان به صورت

$$D(x_0) = \frac{12}{x_0^3} \int_0^{\infty} \frac{x^3 dx}{e^x - 1} + O(e^{-x_0})$$

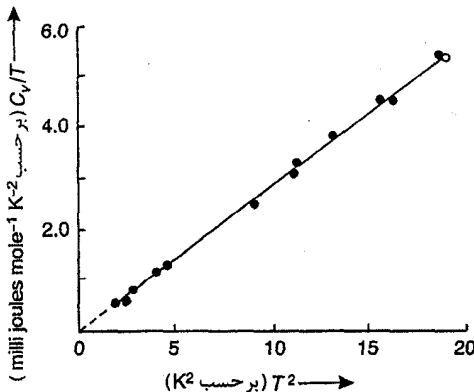
$$\approx \frac{4\pi^2}{5x_0^3} = \frac{4\pi^2}{5} \left( \frac{T}{\Theta_D} \right)^3 \quad (22)$$

نوشت. بنابراین، گرمای ویژه جامد در دماهای پایین، از قانون  $T^3$  دبای پیروی می‌کند:

$$C_V = \frac{12\pi^2}{5} Nk \left( \frac{T}{\Theta_D} \right)^3 = 464.4 \left( \frac{T}{\Theta_D} \right)^3 \text{ cal mole}^{-1} \text{ K}^{-1}. \quad (23)$$

از معادله (۲۳) پیداست که با اندازه‌گیری گرمای ویژه دمای پایین یک جامد نه تنها می‌توان اعتبار قانون  $T^3$  را آزمود، بلکه می‌توان مقدار تجربی دمای دبای  $\Theta_D$  را هم به دست آورد. [۱۷] همچنین، می‌توان با محاسبه فرکانس قطع  $\omega_D$ ، از پارامترهای  $N/V$ ،  $c_L$  و  $c_T$ ، مقدار  $\Theta_D$  را استنتاج کرد؛ معادله‌های (۱۴) و (۱۹) را ببینید. نزدیکی این تخمینها، گواه دیگری است در تأیید نظریه دبای. با دانستن  $\Theta_D$ ، می‌توان گستره کامل دمایی را به صورت نظری با استفاده از مقادیر جدول‌بندی‌شده تابع  $D(x_0)$  پوشش داد. [۱۸] یک نمونه نوعی در شکل ۸.۷ نشان داده شده است. می‌بینیم که تنها قانون  $T^3$  در دماهای پایین معتبر است، بلکه توافق بین نظریه و آزمایش در سرتاسر محدوده مشاهدات نیز رضایت‌بخش است.

در اینجا برای نشان دادن توافق دیگری در ناحیه دمای پایین، شکل دیگری را نشان می‌دهیم. شکل ۱۰.۷ براساس داده‌های به دست آمده از بلور KCl در دماهای زیر ۵ K رسم شده است (کیسوم و پرل من ۱، ۱۹۵۳). در اینجا مقدار مشاهده‌شده  $C_V/T$ ، بر حسب  $T^2$  رسم شده است. روشن است داده‌ها کاملاً بر روی خط راستی قرار دارند که از روی شیب آن می‌توان مقدار  $\Theta_D$  را تعیین کرد. بنابراین، مقدار  $\Theta_D = 233 \pm 3 \text{ K}$  به دست آمده برای KCl، در توافق معقولی با مقادیر ۲۳۰ تا ۲۴۶ K است که این مقادیر از روی تخمینهای مختلف ثابت کشسانی مناسب به دست آمده‌اند.



■ شکل ۱۰.۷. نمودار  $(C_V/T)$  بر حسب  $T^2$  برای KCl. اعتبار قانون  $T^3$  دبای را نشان می‌دهد. نقاط تجربی مربوط به کیسوم و پرل من (۱۹۵۳) هستند.

در جدول ۱.۷، مقادیر  $\Theta_D$  را برای بلورهای مختلف فهرست کرده ایم. این مقادیر بر اساس اندازه گیریهای گرمای ویژه و مقادیر ثابت کشسانی استخراج شده اند.

در حالت کلی، اگر اندازه گیریهای گرمای ویژه یک سیستم مفروض با قانون  $T^3$  مطابقت داشته باشد، می توانیم استنتاج کنیم که عامل تحریکهای (حرارتی) سیستم صرفاً فونونها هستند. انتظار داریم چیزی شبیه به این در مایعات اتفاق بیفتد، البته با دو تفاوت مهم. نخست از آنجا که مایعات نمی توانند در مقابل تنش برشی مقاومت کنند، پس نمی توانند مدهای عرضی ارتعاشی را نگه دارند؛ بنابراین مایعی که از  $N$  اتم تشکیل شده باشد، تنها دارای  $N$  مد (طولی) ارتعاشی خواهد بود. دوم اینکه مدهای طبیعی یک مایع را نمی توان مطلقاً هماهنگ فرض کرد؛ در نتیجه، علاوه بر فونونها، ممکن است انواع دیگری از تحریکها، نظیر شارش گردابی<sup>۱</sup> و آشوب<sup>۲</sup> (یا حتی نوع اصلاح شده<sup>۳</sup> تحریک مثل روتونها در  $\text{He}^4$  مایع) هم وجود داشته باشند.

جدول ۱.۷. مقادیر دمای دبای  $\Theta_D$  برای بلورهای مختلف

Pb	Ag	Zn	Cu	Al	C	NaCl	KCl	MgO	کریستال
88	215	308	345	398	~1850	308	233	~850	$\Theta_D$ از اندازه گیریهای گرمای ویژه
73	214	305	332	402	-	320	240	~950	$\Theta_D$ از ثابتهای الاستیک

اکنون، هلیوم تنها ماده ای است که تا دماهای پایین هم مایع است و می تواند رفتار  $T^3$  از خود نشان دهد. در مورد ایزوتوپهای سبکتر مثل  $\text{He}^3$ ، نتایج شدت تحت تأثیر آمار فرمی - دیراک قرار می گیرند. در نتیجه، گرمای ویژه ای که با توان نخست  $T$  متناسب است، پیروز صحنه خواهد بود (بخش ۱.۸ را ببینید). در مورد ایزوتوپ سنگینتر  $\text{He}^4$ ، وضعیت دما پایین کاملاً توسط فونونها اداره می شود؛ در نتیجه انتظار داریم گرمای ویژه آن توسط معادله زیر داده شود، معادله های (۱۶) و (۲۳) را ببینید،

$$C_V = \frac{3\pi^2}{5} Nk \left( \frac{kT}{\hbar\omega_D} \right)^3 \quad (24)$$

که در آن

$$\omega_D = \left( \frac{6\pi^2 N}{V} \right)^{1/3} c \quad (25)$$

و  $c$  سرعت صوت در مایع است. پس، گرمای ویژه بر واحد جرم مایع برابر است با

$$c_V = \frac{2\pi^2 k^2}{15\rho\hbar^3 c^3} T^3 \quad (26)$$



که در آن  $\rho$  چگالی جرمی است. با جایگذاری  $c = 238 \text{ m/sec}$  و  $\rho = 0.1455 \text{ g/cm}^3$  خواهیم داشت

$$c_{\text{gr}} = 0.0209 T^3 \text{ joule g}^{-1} \text{K}^{-1}. \quad (27)$$

ویس<sup>۱</sup> و همکارانش (۱۹۷۵) در اندازه گیریهای تجربی خود، به ازای  $0 < T < 0.6 \text{ K}$ ، به مقدار

$$c_{\text{gr}} = (0.0204 \pm 0.0004) T^3 \text{ joule g}^{-1} \text{K}^{-1} \quad (28)$$

رسیدند. بوضوح، توافق بین نتیجه نظری و مشاهدات تجربی رضایت بخش است.

#### ۴.۷. چگالی لختی میدان صوتی

برای فهم بیشتر رفتار دمای پایین  $\text{He}^4$  مایع، «جرم لختی» وابسته به گازی از کوانتای صوتی در حال تعادل حرارتی را تعیین می کنیم. برای این منظور، «یک گاز فونونی در حرکت جرمی» را در نظر می گیریم. سپس با تعیین رابطه بین تکانه  $P$  گاز و سرعت حرکت جرم آن  $v$ ، می توان براحتی خاصیت مورد نظر را ارزیابی کرد. اکنون از آنجایی که تعداد کل فونونهای موجود در سیستم نامعلوم است، مسأله ما از قید ثابت بودن  $N$  آزاد است؛ در نتیجه، ضریب نامعین  $\alpha$  را می توان هم ارز با صفر گرفت. به هر حال، اکنون، علاوه بر قید ثابت بودن انرژی کل  $E$ ، یک قید جدید روی سیستم داریم، یعنی ثابت بودن تکانه کل  $P$ . تحت این قیود عدد اشغال میانگین تراز انرژی فونون  $\varepsilon(p)$  برابر است با

$$\langle n(p) \rangle = \frac{1}{\exp(\beta\varepsilon + \gamma \cdot p) - 1}. \quad (1)$$

طبق معمول، پارامتر  $\beta$  مساوی  $1/kT$  است. برای تعیین  $\gamma$  طبیعی به نظر می رسد که سرعت سوق گاز را محاسبه کنیم. با انتخاب محور  $z$  در راستای حرکت جرم، اندازه سرعت سوق  $v$  توسط «مقدار میانگین مؤلفه  $u_z$  سرعت هر فونون منفرد» به دست می آید

$$v = \langle u \cos \theta \rangle \quad (2)$$

اکنون، برای فونونها داریم

$$\varepsilon = pc, \quad u \equiv \frac{d\varepsilon}{dp} = c \quad (3)$$

که در آن  $c$  سرعت صوت در محیط است. از این گذشته، به دلیل تقارن، انتظار داریم بردار نامعلوم  $\gamma$ ،

موازی یا پادموازی جهت حرکت جرم باشد؛ بنابراین، می توان نوشت

$$\gamma \cdot p = \gamma_z p_z = \gamma_z p \cos \theta. \quad (۴)$$

با استفاده از معادله های (۱)، (۳) و (۴)، معادله (۲) به صورت زیر خواهد شد

$$v = \frac{\int_0^\infty \int_0^\pi [\exp \{ \beta p c (1 + (\gamma_z / \beta c) \cos \theta) \} - 1]^{-1} (c \cos \theta) (p^\gamma dp \gamma \pi \sin \theta d\theta)}{\int_0^\infty \int_0^\pi [\exp \{ \beta p c (1 + (\gamma_z / \beta c) \cos \theta) \} - 1]^{-1} (p^\gamma dp \gamma \pi \sin \theta d\theta)}. \quad (۵)$$

با تعویض

$$\cos \theta = \eta, \quad p(1 + (\gamma_z / \beta c) \eta) = p'$$

و حذف انتگرالگیری روی  $p'$  خواهیم داشت

$$v = c \frac{\int_{-1}^1 (1 + (\gamma_z / \beta c) \eta)^{-\gamma} \eta d\eta}{\int_{-1}^1 (1 + (\gamma_z / \beta c) \eta)^{-\gamma} d\eta} = -\gamma_z / \beta$$

که از آن رابطه زیر نتیجه می شود

$$\gamma = -\beta v. \quad (۶)$$

بر این اساس، عبارت عدد اشغال میانگین این گونه است:

$$\langle n(p) \rangle = \frac{1}{\exp \{ \beta (\varepsilon - v \cdot p) \} - 1}. \quad (۷)$$

مقایسه (۷) با نتیجه متناظر در چارچوب گاز، یعنی

$$\langle n_0(p_0) \rangle = \frac{1}{\exp(\beta \varepsilon_0) - 1} \quad (۸)$$

نشان می دهد تغییری که به دلیل اعمال حرکت جرم در سیستم پدید می آید، چیزی نیست جز یک نشانه سراسر تبدیل گالیله بین دو چارچوب مرجع.

معادله (۷) را می توان به صورت

$$\langle n(p) \rangle = \frac{1}{\exp(\beta p' c) - 1} = \frac{1}{\exp \{ \beta p c (1 - (v/c) \cos \theta) \} - 1} \quad (۹)$$

نوشته بدین لحاظ، فرمول (۹) یک محدودیت جدی روی سرعت سوق  $v$  می گذارد: سرعت سوق نباید از  $c$  (سرعت فونونها) بیشتر باشد، در غیر این صورت برخی اعداد اشغال منفی خواهند شد! در واقع

همان طور که در ادامه نشان خواهیم داد، فرمول بندی‌ای که در این بخش گسترش دادیم، هنگامی که  $v$  به سمت  $c$  میل کند با شکست مواجه می‌شود. بنابراین، می‌توانیم سرعت  $c$  را به عنوان یک سرعت بحرانی برای شارش گاز فونونی در نظر بگیریم:

$$(v_c)_{ph} = c. \quad (10)$$

ارتباط این نتیجه با مسأله ابر شارگی در هلیوم مایع II، در بخش بعدی دیده خواهد شد. حالا، تکانه کل  $P$  گاز فونونی را محاسبه می‌کنیم:

$$P = \sum_p \langle n(p) \rangle p. \quad (11)$$

در واقع بردار  $P$  با بردار  $v$  موازی خواهد بود که  $v$  از قبل در راستای محور  $z$  است. بنابراین، فقط باید مؤلفه  $z$  تکانه را محاسبه کرد:

$$\begin{aligned} P &= P_z = \sum_p \langle n(p) \rangle p_z \\ &= \int_0^\infty \int_0^\pi \frac{p \cos \theta}{\exp \{ \beta p c (1 - (v/c) \cos \theta) \} - 1} \left( \frac{V p^3 dp 2\pi \sin \theta d\theta}{h^3} \right) \\ &= \frac{2\pi V}{h^3} \int_0^\infty \frac{p'^3 dp'}{\exp(\beta p' c) - 1} \int_0^\pi \{ 1 - (v/c) \cos \theta \}^{-2} \cos \theta \sin \theta d\theta \\ &= V \frac{16\pi^5}{45 h^3 c^3 \beta^4} \cdot \frac{v/c^2}{(1 - v^2/c^2)^2}. \end{aligned} \quad (12)$$

انرژی کل  $E$  گاز توسط رابطه زیر داده می‌شود:

$$\begin{aligned} E &= \sum_p \langle n(p) \rangle p c \\ &= \frac{2\pi V c}{h^3} \int_0^\infty \frac{p'^3 dp'}{\exp(\beta p' c) - 1} \int_0^\pi \{ 1 - (v/c) \cos \theta \}^{-2} \sin \theta d\theta \\ &= V \frac{4\pi^5}{15 h^3 c^3 \beta^4} \cdot \frac{1 + \frac{1}{3} \frac{v^2}{c^2}}{(1 - \frac{v^2}{c^2})^2}. \end{aligned} \quad (13)$$

اکنون طبیعی است که نسبت  $P/v$  را به صورت «جرم لختی» گاز در نظر بگیریم. بنابراین، چگالی

جرمی متناظر  $\rho$  عبارت است از

$$\rho = \frac{P}{vV} = \frac{16\pi^5 k^2 T^4}{45h^3 c^3} \frac{1}{(1 - \frac{v^2}{c^2})^3} \quad (14)$$

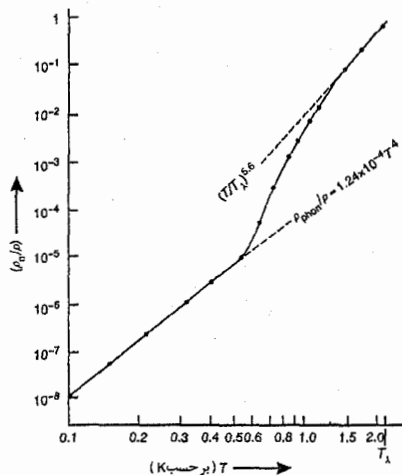
به ازای  $1 \ll (v/c)$  که عموماً درست است، چگالی جرمی گاز فونونی توسط

$$(\rho_0)_{Ph} = \frac{16\pi^5 k^2}{45h^3 c^3} T^4 = \frac{4}{3c^2} (E_0/V) \quad (15)$$

داده می شود. با جایگذاری مقدار  $c$  برای  $He^4$  مایع (در دماهای پایین)، چگالی جرمی فونونی به صورت کسری از چگالی واقعی مایع توسط

$$(\rho_0)_{Ph} / \rho_{He} = 1.22 \times 10^{-4} T^4 \quad (16)$$

داده می شود. بنابراین، برای مثال در  $T = 0.3 \text{ K}$  مقدار این کسر در حدود  $9.9 \times 10^{-7}$  خواهد بود. اکنون در دمایی مثل  $0.3 \text{ K}$ ، فونونها تنها برانگیختگیهای مورد بحث در  $He^4$  مایع هستند؛ بنابراین، نتیجه محاسبه شده باید متناظر با «نسبت چگالی  $\rho_n$  سیال طبیعی در مایع به چگالی کل  $\rho$  مایع» باشد. به لحاظ تجربی تمین مستقیم کسری به این کوچکی ناممکن است؛ به هر حال ارزیابی غیرمستقیم با استفاده از خواص مایع که از لحاظ عملی، قابل ارزیابی هستند، به دست می آید و با نتایج گذشته تطبیق دارد؛ شکل ۱۱.۷ را ببینید.



■ شکل ۱۱.۷. کسر طبیعی  $\rho_n / \rho$  که براساس داده‌های تجربی روی (یک) سرعت صوت دوم و (دو) آنتروپی  $He(II)$  مایع به دست آمده است (براساس تحقیق دکلرک<sup>۱</sup>، هودسون<sup>۲</sup> و پلام<sup>۳</sup>، ۱۹۵۳).

## ۵.۷. برانگیختگیهای بنیادین در هلیوم مایع II

لاندو (۱۹۴۱ تا ۱۹۴۷) طرح نظری ساده‌ای را بسط و گسترش داد که در این طرح رفتار هلیوم مایع II در دماهای پایین - البته نه خیلی نزدیک به نقطه  $\lambda$  - بطور معقول و رضایت بخش توضیح داده می شود. طبق این طرح، مایع به صورت یک سیستم مکانیکی - کوانتومی با برانگیختگی ضعیف تلقی شده است که انحرافها از حالت پایه ( $T = 0 \text{ K}$ ) برحسب «گازی از برانگیختگیهای بنیادین» که بر زمینه‌ای ساکن شناورند، توصیف شده‌اند. گاز برانگیختگیها متناظر با «سیال طبیعی» است، درحالی که زمینه ساکن،

«برشاره» را نشان می‌دهد. در  $T = 0 \text{ K}$  هیچ برانگیختگی‌ای موجود نیست ( $\rho_n = 0$ ) و همه شاره، زمینهٔ ابرشاره را تشکیل می‌دهد ( $\rho_s = \rho_{\text{He}}$ ). در دماهای بالاتر، می‌توانیم بنویسیم

$$\rho_s(T) = \rho_{\text{He}}(T) - \rho_n(T) \quad (1)$$

طوری که در  $T = T_\lambda$ ،  $\rho_n = \rho_{\text{He}}$  و  $\rho_s = 0$ . در  $T > T_\lambda$ ، مایع از همه لحاظ به صورت سیال طبیعی رفتار می‌کند که بطور متداول هلیوم مایع I نامیده می‌شود.

لاندو، همچنین از طریق ملاحظات صرفاً تجربی، یک رابطه انرژی - تکانه  $\varepsilon(p)$  را برای برانگیختگیهای پایه در هلیوم مایع II پیشنهاد کرد. در تکانه پایین، رابطه بین  $\varepsilon$  و  $p$  خطی بود (که خاصیتی از فونونهاست)، در حالی که در تکانه بالاتر یک خاصیت غیر یکنواخت بروز می‌کند. برانگیختگیها، بوزون و در دماهای پایین (موقعی که تعداد آنها چندان زیاد نیست) بدون برهمکنش متقابل فرض شده بودند؛ خواص میکروسکوپی مایع را می‌توان با پیروی از رهیافت سرراست مکانیک آماری محاسبه کرد. معلوم شد که نظریهٔ لاندو می‌تواند خواص مشاهده‌شدهٔ هلیوم مایع II را در محدودهٔ دمایی ۰ تا ۲ K بطور موفقیت‌آمیزی توضیح دهد. به هر حال هنوز باید تحقیق می‌شد که برانگیختگیهای واقعی مایع، حقیقتاً با آنچه که طیف انرژی پیشنهاد می‌کند، توافق دارند یا نه.

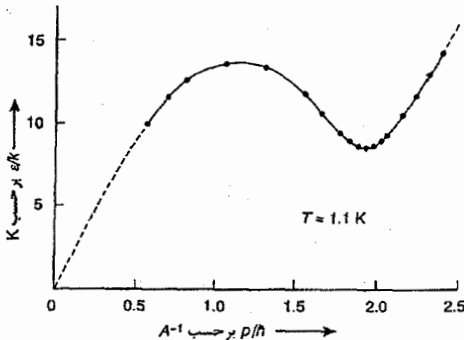
با پیروی از پیشنهاد کوهن<sup>۱</sup> و فاینمن<sup>۲</sup> (۱۹۷۵)، چند کار تجربی برای بررسی طیف برانگیختگیهای هلیوم مایع II انجام شد. این طیف از پراکندگی نوترونهای با طول موج بلند ( $\lambda \geq 4 \text{ \AA}$ ) از مایع به دست آمد. در دماهای زیر ۲ K، مهمترین فرایندها پراکندگی موردی است که یک نوترون، یک تک برانگیختگی در مایع ایجاد می‌کند. با اندازه‌گیری طول موج اصلاح‌شدهٔ  $\lambda_f$  نوترونهای پراکنده‌شده در زاویهٔ  $\phi$ ، انرژی  $\varepsilon$  و تکانهٔ  $p$ ، برانگیختگی ایجادشده در فرایند پراکندگی را می‌توان براساس قوانین پایستاری مربوطه به دست آورد:

$$\varepsilon = h^2(\lambda_i^{-2} - \lambda_f^{-2}) / 2m \quad (2)$$

$$p^2 = h^2(\lambda_i^{-2} + \lambda_f^{-2} - 2\lambda_i^{-1}\lambda_f^{-1}\cos\phi) \quad (3)$$

که در آن  $\lambda_i$  طول موج اولیهٔ نوترونها و  $m$  جرم نوترون است. با تغییر  $\phi$  یا  $\lambda_f$ ، می‌توان شکل طیف برانگیختگیهای کل را ترسیم نمود.

نخستین بررسی جامع در این باره توسط یارنل<sup>۳</sup> و همکارانش انجام شد (۱۹۵۹). نتایج آنان در شکل ۱۲.۷ نشان داده شده است؛ این طیف شباهت قابل توجهی با طیف تجربی پیشنهادی لاندو دارد. مهمترین خواص طیف که در دمای ۱.۸ K به دست می‌آیند، عبارتند از:



■ شکل ۱۲.۷. طیف انرژی برانگیختگیهای پایه در He مایع II در ۱ K (براساس تحقیقات یارنل و همکارانش در سال ۱۹۵۹): قسمت خط چین که از مبدأ شروع می‌شود، دارای شیبی متناسب با سرعت صوت در مایع، یعنی  $(5 \pm 239)$  m/sec است.

(یک) اگر یک طیف فونون گونه خطی ( $\epsilon = pc$ ) را با نقطه‌ای در نزدیکی  $p/\hbar = 0.55 \text{ \AA}^{-1}$  تطبیق دهیم، برای  $c$  مقداری در حدود  $(5 \pm 239)$  m/sec به دست می‌آوریم که در توافق کامل با مقدار اندازه‌گیری شده سرعت صوت در مایع یعنی ۲۳۸ m/sec است. (دو) طیف در  $p/\hbar = (111 \pm 0.2) \text{ \AA}^{-1}$  از مقدار بیشینه  $K = (13792 \pm 0.10)$   $\epsilon/k =$  می‌گذرد.

(سه) این طیف سپس از کمینه‌ای در  $p/\hbar = (192 \pm 0.1) \text{ \AA}^{-1}$  می‌گذرد که در این نزدیکی می‌توان منحنی را به صورت طیف روتونی لاندو نشان داد:

$$\epsilon(p) = \Delta + \frac{(p-p_0)^2}{2\mu} \quad (4)$$

با

$$\Delta/k = (865 \pm 0.04) \text{ K}$$

$$p_0/\hbar = (192 \pm 0.1) \text{ \AA}^{-1} \quad (5)$$

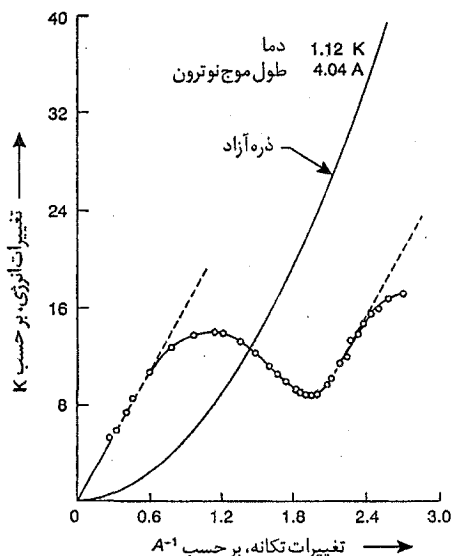
و

$$\mu = (0.16 \pm 0.01) m_{\text{He}}.$$

(چهار) بالای  $218 \text{ \AA}^{-1} \approx p/\hbar$ ، طیف دوباره با شیبی برابر  $c$ ، به صورت خطی صعود می‌کند. براساس داده‌هایی که در دماهای ۱۶ K و ۱۸ K به دست آمده‌اند، طیف حاصل با طیف عمومی در دمای ۱ K هم شکل است؛ تنها، مقدار  $\Delta$  قدری پایین‌تر است.

در بررسیهای بعدی، هن شاو<sup>۱</sup> و وودز<sup>۲</sup> (۱۹۶۱) محدوده مشاهده را از دو سر طیف گسترش دادند. نتایج آنها در شکل ۱۳.۷ نشان داده شده است. در طرف پایین‌تر، آنان اندازه‌گیری‌هایی، تا حد پایین

$P/\hbar = 0.26 \text{ \AA}^{-1}$  انجام دادند و پی بردند که واقعاً نقاط تجربی روی خط راست (با شیب  $237 \text{ m/sec}$ ) قرار دارند. در طرف بالاتر، اندازه گیریهای تا حد بالای  $P/\hbar = 2.68 \text{ \AA}^{-1}$  انجام دادند و فهمیدند که پس از عبور از کمینه‌ای در  $1.91 \text{ \AA}^{-1}$ ، منحنی تا نقطه‌ای در حدود  $2.4 \text{ \AA}^{-1}$  با شیب افزایشی صعود می‌کند، اما در این نقطه ( $2.4 \text{ \AA}^{-1}$ ) مشتق دوم  $\frac{\partial^2 \varepsilon}{\partial p^2}$  تغییر علامت می‌دهد و رفتار بعدی منحنی وجود یک بیشینهٔ دوم در طیف را پیشنهاد می‌کند! [۲۰]



■ شکل ۱۳.۷. طیف انرژی برانگیختگیهای پایه در He مایع II در  $1.12 \text{ K}$  (براساس تحقیقات هن‌شاو و وودز، ۱۹۶۱)؛ خطوط مستقیم خطچین دارای شیب مشترکی متناسب با سرعت صوت در مایع، یعنی  $237 \text{ m/sec}$  هستند. منحنی سهمی که از مبدأ شروع می‌شود، معرف طیف انرژی، یعنی  $\varepsilon(p) = p^2/2m$  اتمهای هلیوم آزاد است.

برای ارزیابی ترمودینامیک هلیوم مایع II، ابتدا توجه می‌کنیم که در دماهای به‌اندازهٔ کافی پایین، فقط برانگیختگیهای پایین داریم، یعنی فونونها. بنابراین، رفتار ترمودینامیکی مایع از فرمولهای به دست آمده در بخش ۳.۷ و ۴.۷ پیروی می‌کند. در دماهای بالاتر از  $5 \text{ K}$ ، گروه دوم برانگیختگیها، یعنی روتونها (با تکانه‌ای در حدود  $p$ ) نمایان می‌شوند. بین  $5 \text{ K}$  و حدود  $1 \text{ K}$ ، رفتار مایع توسط فوتونها و روتونها با همدیگر کنترل می‌شود. به هر حال بالای  $1 \text{ K}$ ، سهم فونونها در خواص ترمودینامیکی مختلف مایع بی‌اهمیت‌تر از پیش می‌شود، بطوری که تنها لازم است برانگیختگیهای روتونها را بررسی نماییم.

اکنون بستگی دمایی سهم روتونها را در خواص ترمودینامیکی گوناگون مایع بررسی می‌کنیم. به دلیل پیوستگی طیف انرژی، طبیعی به نظر می‌رسد که انتظار داشته باشیم روتونها هم مثل فوتونها از آمار بوز-اینشتین پیروی کنند. علاوه بر این، تعداد کل آنها  $N$  در سیستم، کاملاً نامعلوم است؛ در نتیجه، پتانسیل شیمیایی آنها  $\mu$  برابر صفر است. بنابراین، میانگین عدد اشغال روتونها برابر است با

$$\langle n(p) \rangle = \frac{1}{\exp\{\beta\varepsilon(p)\} - 1} \quad (6)$$

که در آن  $\varepsilon(p)$  توسط معادله‌های (۴) و (۵) داده می‌شود. اکنون در همه دماهای مورد نظر (یعنی  $T \leq 2K$ ) مقدار کمیته جمله  $\{\exp\{\beta\varepsilon(p)\}$ ، یعنی  $\exp\{\Delta/kT\}$ ، بطور محسوسی از واحد بیشتر است. بنابراین، می‌توان نوشت

$$\langle n(p) \rangle \simeq \exp\{-\beta\varepsilon(p)\}. \quad (۷)$$

پس، پتانسیل کامل سیستم روتونی توسط

$$q(V, T) \equiv \frac{PV}{kT} = - \sum_p \ln[1 - \exp\{-\beta\varepsilon(p)\}] \simeq \sum_p \exp\{-\beta\varepsilon(p)\} \simeq \bar{N} \quad (۸)$$

داده می‌شود که در آن  $\bar{N}$  تعداد «تعادلی» روتونهای سیستم است. جمع‌زنی روی  $p$  را می‌توان با انتگرالگیری جایگزین کرد که نتیجه عبارت است از

$$\frac{PV}{kT} = \bar{N} = \frac{V}{h^3} \int_0^\infty e^{-\left\{\Delta + \frac{(p-p_0)^2}{2\mu}\right\}/kT} (4\pi p^2 dp). \quad (۹)$$

با جایگذاری  $p = p_0 + (2\mu kT)^{1/2} x$  داریم

$$\frac{PV}{kT} = \bar{N} = \frac{4\pi p_0^2 V}{h^3} e^{-\Delta/kT} (2\mu kT)^{1/2} \int e^{-x^2} \left\{1 + \frac{(2\mu kT)^{1/2}}{p_0} x\right\}^2 dx. \quad (۱۰)$$

محدوده مناسب متغیر  $x$  - یعنی محدوده‌ایی که سهم مهمی در انتگرالگیری دارد - حول مقدار  $x = 0$  کاملاً متقارن است؛ در نتیجه، اثر خالص جمله خطی در انتگرالگیری بسیار کوچک است. جمله مرتبه دوم هم به دلیل ضریب آن  $1 \ll (2\mu kT)/p_0^2$ ، بی‌اهمیت است. پس، تمام آن چیزی که باید بررسی شود انتگرال  $\exp(-x^2)$  است. اکنون بسادگی می‌توان دید که حدود انتگرال، بدون تأثیر جدی روی نتیجه انتگرال می‌تواند از  $-\infty$  تا  $+\infty$  اختیار شود؛ در این صورت مقدار انتگرال برابر با  $\pi^{1/2}$  است. پس، خواهیم داشت

$$\frac{PV}{kT} = \bar{N} = \frac{4\pi p_0^2 V}{h^3} (2\pi\mu kT)^{1/2} e^{-\Delta/kT}. \quad (۱۱)$$

انرژی آزاد گاز روتونی توسط رابطه

$$A = -PV = -\bar{N}kT \propto T^{3/2} e^{-\Delta/kT} \quad (۱۲)$$

داده می‌شود (زیرا  $\mu = 0$ ) که از آنجا

$$S = - \left( \frac{\partial A}{\partial T} \right)_V = -A \left\{ \frac{3}{2T} + \frac{\Delta}{kT^2} \right\} = \bar{N} k \left\{ \frac{3}{2} + \frac{\Delta}{kT} \right\} \quad (۱۳)$$



$$U = A + TS = \bar{N} \left( \Delta + \frac{1}{\gamma} kT \right) \quad (14)$$

و

$$C_V = \left( \frac{\partial U}{\partial T} \right)_V = \bar{N} k \left\{ \frac{\gamma}{\gamma} + \frac{\Delta}{kT} + \left( \frac{\Delta}{kT} \right)^2 \right\}. \quad (15)$$

واضح است که وقتی  $T \rightarrow 0$ ، تمام این نتایج به صفر میل می‌کنند (اساساً بطور نمایی).

اکنون لختی گاز روتونی را تعیین می‌کنیم. با ادامه همان روش بخش ۴.۷، برای گازی از

برانگیختگیها با طیف انرژی  $\varepsilon(p)$  داریم

$$\rho_0 = \frac{M_0}{V} = \lim_{v \rightarrow 0} \frac{1}{v} \int n(\varepsilon - v \cdot p) p \frac{d^3 p}{h^3} \quad (16)$$

در اینجا  $n(\varepsilon - v \cdot p)$  میانگین عدد اشغال حالت  $\varepsilon(p)$  است که از چارچوب مرجع  $K$  که در آن گاز در حرکت جرمی با سرعت انتقالی  $v$  است مشاهده شده است.<sup>[۱۳]</sup> برای  $v$  کوچک، تابع  $n(\varepsilon - v \cdot p)$  را می‌توان به صورت سری تیلور بر حسب  $v$  بسط داد و تنها جمله‌های  $\frac{\partial n(\varepsilon)}{\partial \varepsilon} - (v \cdot p)$  را نگه داشت. انتگرالگیری از جمله نخست، چگالی تکانه سیستم را نشان می‌دهد که البته از چارچوب ساکن  $K_0$  مشاهده شده و مساوی صفر است. بنابراین، تنها جمله زیر باقی می‌ماند

$$\begin{aligned} \rho_0 &= -\frac{1}{h^3} \int p^2 \cos^2 \theta \frac{\partial n(\varepsilon)}{\partial \varepsilon} (p^2 dp \, 2\pi \sin \theta d\theta) \\ &= -\frac{4\pi}{3h^3} \int_0^\infty \frac{\partial n(\varepsilon)}{\partial \varepsilon} p^4 dp \end{aligned} \quad (17)$$

که برای هر طیف انرژی و هر آماری درست است. بویژه، برای فونونها داریم

$$\begin{aligned} (\rho_0)_{ph} &= -\frac{4\pi}{3h^3 c^3} \int_0^\infty \frac{dn(p)}{dp} p^4 dp \\ &= -\frac{4\pi}{3h^3 c^3} \left[ n(p) \cdot p^4 \Big|_0^\infty - \int_0^\infty n(p) \cdot 4p^3 dp \right] \\ &= \frac{4}{3c^3} \int_0^\infty n(p) \cdot pc \left( \frac{4\pi p^3 dp}{h^3} \right) = \frac{4}{3c^3} (E_0)_{ph}/V \end{aligned} \quad (18)$$

که با نتیجه (۱۵.۴.۷) برابر است.

برای روتونها داریم  $n(\varepsilon) \simeq \exp(-\beta\varepsilon)$ ؛ بدین لحاظ  $\partial n(\varepsilon)/\partial \varepsilon \simeq -\beta n(\varepsilon)$ . بر این اساس،

$$\begin{aligned}
 (\rho_0)_{\text{rot}} &= \frac{4\pi\beta}{3h^3} \int n(\varepsilon) p^3 dp \\
 &= \frac{\beta}{3} \langle p^3 \rangle \frac{\bar{N}}{V} \approx \frac{p_0^3}{3kT} \frac{\bar{N}}{V}
 \end{aligned} \tag{۱۹}$$

$$= \frac{4\pi p_0^3}{3h^3} \left( \frac{4\pi\mu}{kT} \right)^{1/2} e^{-\Delta/kT}; \tag{۲۰}$$

در دماهای خیلی پایین ( $T < ۰.۳ \text{ K}$ )، می‌توان از سهم روتونی در لختی سیال در مقایسه با سهم فوتونی چشم پوشید. از طرف دیگر، در دماهای بالاتر ( $T \sim ۰.۶ \text{ K}$ ) این دو سهم قابل مقایسه‌اند. در دماهای بالاتر از  $۱ \text{ K}$ ، سهم روتونی بر سهم فوتونی غالب مطلق است؛ در چنین دماهایی، چگالی روتونی بتنهایی برای محاسبه چگالی  $\rho_n$  سیال طبیعی به حساب می‌آید.

تعیین دمای بحرانی  $T_c$  آموزنده است. دمای بحرانی، دمایی است که در آن مقدار نظری چگالی  $\rho_n$  با چگالی واقعی  $\rho_{\text{He}}$  مایع مساوی می‌شود؛ این مستلزم محو شدن مؤلفه ابرشاره از مایع است (و از این رو، گذار از He مایع II به He مایع I). از این رهگذر، به مقدار  $T_c \approx ۲.۱۵ \text{ K}$  می‌رسیم که در مقابل مقدار تجربی  $T_g$  یعنی مقدار تقریبی  $۲.۱۹ \text{ K}$  قرار دارد. مقایسه، چندان بد نیست، البته با توجه به این حقیقت که در محاسبات حاضر گاز روتونی را تا - دقیقاً - نقطه گذار به صورت سیستمی بدون پرهمنگنش فرض کردیم؛ در حقیقت به دلیل حضور - فزاینده - تعداد زیاد برانگیختگیها در دماهای بالا این فرض دیگر معتبر باقی نمی‌ماند.

معادله (۱۹) پیشنهاد می‌کند که برانگیختگی روتونی دارای جرم موثر  $p_0^3/3kT$  است. از نظر عددی، این مقدار در حدود  $۱۰$  تا  $۱۵$  برابر جرم یک اتم هلیوم (و از این رو، مرتبه دامنه بزرگتر از پارامتر  $\mu$  طیف روتونی) است. به هر حال، مهمترین خاصیت جرم مؤثر روتونی این است که بطور معکوس با دمای گاز روتونی متناسب است! از نظر تاریخی، این خاصیت نخستین بار بطور تجربی توسط لاندو (۱۹۴۷) کشف شد. مبنای کار او داده‌های آزمایشگاهی سرعت صوت در هلیوم مایع II و گرمای ویژه آن بود. از آنجا که جرم مؤثر یک برانگیختگی عموماً توسط کمیت  $\langle p^3 \rangle / 3kT$  تعیین می‌شود، لاندو نتیجه گرفت که کمیت  $\langle p^3 \rangle$  برانگیختگیهای درگیر در مایع باید مستقل از دما باشد. پس، هنگامی که دمای مایع افزایش می‌یابد، مقدار متوسط  $p^2$  (ی برانگیختگیها) باید ثابت بماند؛ این مقدار را با  $p^2$  نشان می‌دهیم. از طرف دیگر، مقدار متوسط  $\varepsilon$ ، باید با دما افزایش یابد. تنها راه آشتی دادن این دو، توسل به طیف غیریکتواخت<sup>۱</sup> با کمینه‌ای در  $p = p_0$  است.

سرانجام به مسأله سرعت بحرانی ابر شاره می پردازیم. برای این کار جرم  $M$  ابرشاره بدون برانگیختگی در حرکت جرمی را در نظر می گیریم؛ انرژی جنبشی  $E$  و تکانه  $P$  آن به ترتیب توسط روابط  $Mv$  و  $\frac{1}{2}Mv^2$  داده می شوند. تغییرات در این کمیتها، توسط رابطه زیر به هم مربوط می شوند:

$$\delta E = (v \cdot \delta P) \quad (21)$$

با فرض اینکه این تغییرات از ایجاد یک برانگیختگی  $\varepsilon(p)$  در سیال می آیند، باید از اصل پایستگی داشته باشیم

$$\delta E = -\varepsilon, \quad \delta P = -p. \quad (22)$$

معادله های (۲۱) و (۲۲) به نتیجه زیر منجر می شوند

$$\varepsilon = (v \cdot p) \leq vp. \quad (23)$$

بنابراین، ایجاد یک برانگیختگی  $\varepsilon(p)$  در سیال محال است، مگر اینکه سرعت سوق  $v$  سیال بزرگتر یا حداقل مساوی با کمیت  $(\varepsilon/p)$  باشد. بر این اساس، اگر  $v$  حتی کوچکتر از کمترین مقدار  $\varepsilon/p$  باشد، هیچ برانگیختگی ای نمی تواند در سیال پدید آید و از این روی، سیال خاصیت ابرشارگی خود را حفظ خواهد کرد. بنابراین، به یک شرط برای حفظ ابرشارگی می رسیم، یعنی

$$v < v_c = (\varepsilon/p)_{\min} \quad (24)$$

که به معیار لاندو برای ابرسیال معروف است. سرعت  $v_c$  سرعت بحرانی ابرسیال نامیده می شود؛ این عدد، یک حد بالا برای سرعتهای شارشی است که در آن سیال از خود رفتار ابرشارگی بروز می دهد. بزرگی مشاهده شده سرعت بحرانی بشدت با هندسه کانال به کار رفته تغییر می کند؛ به عنوان یک قاعده، کانال باریکتر، یعنی سرعت بحرانی بزرگتر. مقادیر مشاهده شده  $v_c$  در گستره ای از حدود  $0.1 \text{ cm/sec}$  تا حدود  $70 \text{ cm/sec}$  قرار دارند.

تخمین نظری  $v_c$  بسیار جالب است. از یک طرف می دانیم که اگر برانگیختگیها از روابط گاز ایده آل یعنی  $\varepsilon = p^2/2m$  پیروی کنند، آنگاه سرعت بحرانی دقیقاً مساوی صفر می شود. در این صورت هر سرعتی از سرعت بحرانی بزرگتر است و در نتیجه هیچ ابرشارگی ای در کار نخواهد بود. این نتیجه بسیار مهم، حاکی از آن است که برهمکنشهای بین اتمی در مایع موجب ایجاد یک طیف برانگیختگی متفاوت با گاز ایده آل می شوند. این نتیجه نقش مهمی را در پدیده ابرشارگی بازی می کند. بنابراین، هنگامی که یک گاز بوزی ایده آل متحمل چگالش بوز- انیشتین می شود، نمی تواند در جهت پدیده ابرشارگی عمل کند. از طرف دیگر، می دانیم که (یک) برای فونونها  $v_c = c \approx 2.4 \times 10^4 \text{ cm/sec}$  و (دو) برای روتونها،

مشاهده شده  $v_c$  بسیار بالا هستند. در حقیقت، نوع دیگری از برانگیختگیهای جمعی موجود است که می تواند در هلیوم مایع II اتفاق بیفتد: حلقه های گردابی کوانتیده<sup>۱</sup> با رابطه انرژی - تکانه ای به صورت  $\varepsilon \propto p^{1/2}$ . از نظر عددی، سرعت بحرانی برای ایجاد این حلقه ها با داده های تجربی سازگار است؛ به علاوه، وابستگی  $v_c$  به هندسه کانال را نیز می توان برحسب اندازه حلقه های ایجاد شده فهمید. برای مروری بر این مباحث، بخصوص سهم فاینمن در این کارها، مهرا<sup>۲</sup> و پاتریا (۱۹۹۴) را ببینید.

### مسائل

- ۱.۷ با بررسی مرتبه بزرگی اعداد اشغال  $\langle n_c \rangle$ ، نشان دهید که نتیجه نهایی بخش ۱.۷ خواه با ترکیب تعداد مستثنای از جمله های  $\varepsilon \neq 0$  در جمع (۲.۱.۷) با قسمت  $\varepsilon = 0$  معادله (۶.۱.۷)، و خواه با انتگرالگیری روی  $\varepsilon$  تفاوتی نمی کند.
- ۲.۷ بسط ویریا (۱۳.۱.۷) را از معادله های (۷.۱.۷) و (۸.۱.۷) نتیجه بگیرید و درستی مقادیر ذکر شده ضریبهای ویریا را تأیید کنید.
- ۳.۷ با ترکیب معادله های (۲۴.۱.۷) و (۲۶.۱.۷) و استفاده از دو جمله اول فرمول (۹) پیوست (ت) نشان دهید هنگامی که  $T$  از بالا به  $T_c$  نزدیک می شود، پارامتر  $\alpha (= -\ln z)$  گاز بوزی ایده آل مقدار زیر را به خود می گیرد:

$$\alpha \approx \frac{1}{\pi} \left( \frac{3 \zeta(3/2)}{4} \right)^2 \left( \frac{T - T_c}{T_c} \right)^2.$$

۴.۷ نشان دهید که برای گاز بوزی ایده آل داریم:

$$\frac{1}{z} \left( \frac{\partial z}{\partial T} \right)_P = - \frac{5}{2T} \frac{g_{5/2}(z)}{g_{3/2}(z)};$$

به معادله (۳۶.۱.۷) مراجعه کنید. نشان دهید

$$\gamma \equiv \frac{C_P}{C_V} = \frac{(\partial z / \partial T)_P}{(\partial z / \partial T)_V} = \frac{5}{3} \frac{g_{5/2}(z) g_{1/2}(z)}{\{g_{3/2}(z)\}^2}$$

که در معادله (۴۸.۱.۷) هم آمده است. تحقیق کنید وقتی  $T$  از بالا به  $T_c$  میل می کند، هم  $\gamma$  و هم  $C_P$  به صورت  $(T - T_c)^{-1}$  واگرا می شوند.

۵.۷ (آ) نشان دهید تراکم پذیری همدمای  $\kappa_T$  و تراکم پذیری بی درروی  $\kappa_p$  یک گازی بوزی ایده آل توسط روابط

$$\kappa_T = \frac{1}{nkT} \frac{g_{1/2}(z)}{g_{3/2}(z)}, \quad \kappa_S = \frac{3}{5nkT} \frac{g_{3/2}(z)}{g_{5/2}(z)}$$

داده می‌شوند که در آنها  $n (= N/V)$  چگالی ذرات در داخل گاز است. توجه کنید وقتی  $z \rightarrow 0$ ،  $\kappa_T$  و  $\kappa_S$  به سمت مقادیر متناظر کلاسیکی خود یعنی  $1/P$  و  $1/\gamma P$  میل می‌کنند.

وقتی  $z \rightarrow 1$  چگونه است؟

(ب) با استفاده از رابطه ترمودینامیکی

$$C_P - C_V = T \left( \frac{\partial P}{\partial T} \right)_V \left( \frac{\partial V}{\partial T} \right)_P = TV \kappa_T \left( \frac{\partial P}{\partial T} \right)_V^2$$

و

$$C_P / C_V = \kappa_T / \kappa_S$$

معادله‌های (۴۸.۱.۷ الف) و (۴۸.۱.۷ ب) را استخراج کنید.

۶.۷ نشان دهید که برای یک گاز بوزی ایده‌آل، مشتق دمایی گرمای ویژه  $C_V$  توسط

$$\frac{1}{Nk} \left( \frac{\partial C_V}{\partial T} \right)_V = \begin{cases} \frac{1}{T} \left[ \frac{45}{8} \frac{g_{5/2}(z)}{g_{3/2}(z)} - \frac{9}{4} \frac{g_{3/2}(z)}{g_{1/2}(z)} - \frac{27}{8} \frac{\{g_{3/2}(z)\}^2 g_{-1/2}(z)}{\{g_{1/2}(z)\}^3} \right] & T > T_c \text{ به‌ازای} \\ \frac{45}{8} \frac{v}{T\lambda^3} \zeta \left( \frac{5}{2} \right) & T < T_c \text{ به‌ازای} \end{cases}$$

داده می‌شوند. با استفاده از این نتایج و جمله اصلی فرمول (۹) پیوست (ت)، معادله (۳۸.۱.۷) را تأیید کنید.

۷.۷ کمیتهای  $\left( \partial^2 P / \partial T^2 \right)_V$ ،  $\left( \partial^2 \mu / \partial T^2 \right)_V$  و  $\left( \partial^2 \mu / \partial T^2 \right)_P$  را برای گاز بوزی ایده‌آل ارزیابی کرده و تحقیق کنید که نتایجتان در روابط ترمودینامیکی زیر صدق می‌کنند:

$$C_V = VT \left( \frac{\partial^2 P}{\partial T^2} \right)_V - NT \left( \frac{\partial^2 \mu}{\partial T^2} \right)_V$$

و

$$C_P = -NT \left( \frac{\partial^2 \mu}{\partial T^2} \right)_P$$

رفتار این کمیتهای را وقتی  $T$  از بالا و از پایین به  $T_c$  نزدیک می‌شود امتحان کنید.

۸.۷ سرعت صوت در یک سیال توسط فرمول

$$w = \sqrt{(\partial P / \partial \rho)_S}$$

داده می شود که در آن  $\rho$  چگالی جرمی سیال است. برای یک گاز بوزی ایده آل نشان دهید

$$w^2 = \frac{5kT}{3m} \frac{g_{5/2}(z)}{g_{3/2}(z)} = \frac{5}{9} \langle u^2 \rangle$$

که در آن  $\langle u^2 \rangle$  عبارت است از سرعت مربعی میانگین ذرات داخل گاز.

۹.۷ نشان دهید که برای یک گاز بوزی ایده آل داریم

$$\langle u \rangle \left\langle \frac{1}{u} \right\rangle = \frac{4}{\pi} \frac{g_1(z)g_2(z)}{\{g_{3/2}(z)\}^2}$$

که  $u$  سرعت یک ذره است. حالت‌های حدی  $z \rightarrow 1$  و  $z \rightarrow 0$  را امتحان و تعبیر کنید. به مسأله ۶.۶ مراجعه نمایید.

۱۰.۷ یک گاز بوزی ایده آل را در یک میدان گرانشی یکنواخت (با شتاب  $g$ ) در نظر بگیرید. نشان دهید

پدیده چگالش بوز - انبساط در دمای  $T_c$  شروع می شود که برای  $T_c$  داریم

$$T_c \simeq T_c^0 \left[ 1 + \frac{\lambda}{9} \frac{1}{\xi\left(\frac{3}{2}\right)} \left( \frac{\pi mgL}{kT_c^0} \right)^{1/2} \right]$$

در اینجا  $L$  ارتفاع ظرف است و  $mgL \ll kT_c^0$ . همچنین، نشان دهید که چگالش با یک ناپوستگی در گرمای ویژه  $C_V$  گاز انجام می شود:

$$(\Delta C_V)_{T=T_c} \simeq -\frac{9}{8\pi} \xi\left(\frac{3}{2}\right) Nk \left( \frac{\pi mgL}{kT_c^0} \right)^{1/2};$$

ایزن شیتز<sup>۱</sup> را ببینید (۱۹۵۸).

۱۱.۷ گاز بوزی ایده آلی شامل ملکولهایی با درجه آزادی داخلی را در نظر بگیرید. با فرض اینکه جدا از

حالت پایه  $\epsilon_0 = 0$ ، فقط نخستین حالت برانگیخته  $\epsilon_1$  طیف داخلی را باید لحاظ کنیم، دمای چگالش

گاز را به صورت تابعی از  $\epsilon_1$  تعیین کنید. نشان دهید که به ازای  $1 \gg (\epsilon_1/kT_c^0)$  داریم

$$\frac{T_c}{T_c^0} \simeq 1 - \frac{\frac{2}{3}}{\xi\left(\frac{3}{2}\right)} e^{-\epsilon_1/kT_c^0}$$

در حالی که به ازای  $1 \ll (\epsilon_1/kT_c^0)$  داریم

$$\frac{T_c}{T_c^0} \simeq \left(\frac{1}{2}\right)^{2/3} \left[ 1 + \frac{2^{2/3}}{3\xi\left(\frac{3}{2}\right)} \left( \frac{\pi\epsilon_1}{kT_c^0} \right)^{1/2} \right]$$

[راهنمایی: برای به دست آوردن نتیجه آخر، از دو جمله نخست فرمول (۹) پیوست (ت) استفاده کنید.]

۱۲.۷ گاز بوزی ایده آلی که در هنگام بندادی بزرگ در نظر گرفته و افت و خیزهای تعداد کل ذرات  $N$  و انرژی کل  $E$  را مورد مطالعه قرار دهید؛ بویژه، در مورد وضعیتی که گاز خیلی تبهگن می شود بحث کنید.

۱۳.۷ گاز بوزی ایده آلی که در ناحیه دو بعدی  $A$  محبوس شده است را در نظر بگیرید. تعداد ذرات در حالت‌های برانگیخته  $N_e$  و تعداد ذرات در حالت پایه  $N_0$  را بر حسب  $T$ ،  $z$  و  $A$  بیان کنید. نشان دهید که سیستم بجز در  $K \rightarrow 0$ ، چگالش بوز-انیشترین را از خود نشان نمی دهد.

سپس، نشان دهید که اگر ناحیه  $A$  و تعداد کل ذرات  $N$  ثابت نگه داشته شوند و الزاماً هم  $N_e$  و هم  $N_0$  از مرتبه  $N$  باشند، هنگامی به چگالش می رسیم که

$$T \sim \frac{h^2}{mkl^2} \frac{1}{\ln N}.$$

در این رابطه،  $l$  فاصله میانگین بین ذره‌ای سیستم است. البته اگر هم  $A$  و هم  $N$  به سمت  $\infty$  میل کنند و  $l$  ثابت باشد، آنگاه  $T$  مطلوب به سمت صفر می رود.

۱۴.۷ گاز بوزی ایده آلی را در نظر بگیرید که طیف انرژی تک ذره آن توسط  $\varepsilon \propto p^s$  داده می شود  $s$  عددی مثبت است. درباره آغاز چگالش بوز-انیشترین این سیستم و بویژه به بستگی آن به اعداد  $n$  و  $s$  بحث کنید. رفتار ترمودینامیکی سیستم را مورد مطالعه قرار داده و نشان دهید بطور کلی داریم

$$P = \frac{s}{n} \frac{U}{V}, \quad C_V(T \rightarrow \infty) = \frac{n}{s} Nk, \quad C_P(T \rightarrow \infty) = \left( \frac{n}{s} + 1 \right) Nk.$$

۱۵.۷ تابع پارش (بندادی) تابش جسم سیاه را می توان به صورت زیر نوشت

$$Q(V, T) = \prod_{\omega} Q_1(\omega, T)$$

بطوری که

$$\ln Q(V, T) = \sum_{\omega} \ln Q_1(\omega, T) \approx \int_0^{\infty} \ln Q_1(\omega, T) g(\omega) d\omega;$$

در اینجا  $Q_1(\omega, T)$ ، تابع پارش تک نوسانگر است که از معادله (۱۴.۸.۳) به دست می آید و  $g(\omega)$  چگالی حالتهاست که توسط معادله (۲.۲.۷) داده می شود. با استفاده از این اطلاعات، انرژی آزاد هلمهولتز و دیگر خواص ترمودینامیکی مثل فشار و چگالی انرژی (حرارتی)  $U/V$  سیستم را ارزیابی کنید. نتایجتان را با آنچه در بخش ۲.۷ از پتانسیل کامل سیستم به دست آمد، مقایسه کنید.

۱۶.۷ نشان دهید که انرژی متوسط بر فوتون در تابش جسم سیاه کاواک خیلی به  $2.7kT$  نزدیک است.

۱۷.۷ با بررسی وابستگی حجمی فرکانسهای  $\omega$  مدهای ارتعاشی میدان تابش، رابطه (۱۷.۲.۷) را بین فشار و چگالی انرژی  $U/V$  ثابت کنید.

۱۸.۷ می توان خورشید را جسم سیاهی با دمای  $K = 5800$  در نظر گرفت که قطر آن در حدود

$1.4 \times 10^9 \text{ m}$  و فاصله آن از زمین در حدود  $1.5 \times 10^{11} \text{ m}$  است.

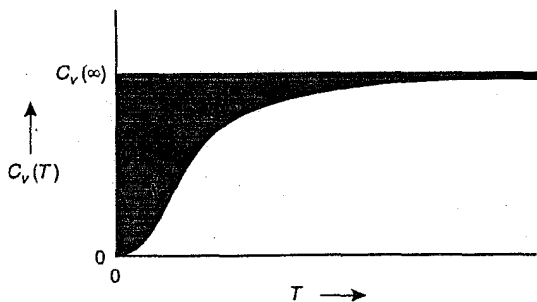
(آ) شدت تابشی کل نور خورشید (بر حسب  $\text{W/m}^2$ ) را در سطح زمین محاسبه کنید.

(ب) این تابش چه فشاری را بر سطح کاملاً جاذبی که بطور قائم بر پرتوهای آن (خورشید) قرار دارد، وارد می‌کند؟

(ج) اگر سطح صاف ماهواره‌ای که به سمت خورشید است، یک جاذب و گسیل‌کننده ایده آل باشد، دمای تعادل نهایی سطح را به دست آورید.

شکل ۱۴.۷ نمودار  $C_V(T)$  بر حسب  $T$  یک جامد است که مقدار حدی  $C_V(\infty)$ ، نتیجه کلاسیکی  $3Nk$  است. نشان دهید که ناحیه سایه زده شکل، یعنی

$$\int_0^{\infty} \{C_V(\infty) - C_V(T)\} dT$$



■ شکل ۱۴.۷

دقیقاً با انرژی نقطه صفر جامد برابر است. نتیجه را تعبیر فیزیکی کنید.

۲۰.۷ نشان دهید انرژی کل نقطه صفر یک جامد دبایی، برابر با  $\frac{9}{8}Nk\Theta_D$  است.

[توجه کنید که این ایجاب می‌کند به ازای هر مد ارتعاشی جامد، یک انرژی متوسط نقطه صفر

$$\bar{\omega} = \frac{3}{4}\omega_D \quad \text{یعنی} \quad \frac{3}{8}k\Theta_D \quad \text{داشته باشیم.}]$$

۲۱.۷ نشان دهید به ازای  $T \ll \Theta_D$ ، کمیت  $(C_P - C_V)$  یک جامد دبای به صورت  $T^3$  تغییر می‌کند و از

$$\text{این رو داریم} \quad 1 \approx (C_P / C_V).$$

۲۲.۷ دمای  $T$  که در آن، نصف نوسانگرهای جامد دبای برانگیخته باشند را بر حسب دمای دبای  $\Theta_D$  تعیین کنید.

۲۳.۷ از نتایج تجربی (۲۸.۳.۷) مقدار پارامتر  $\Theta_D$  مایع  $\text{He}^4$  را تعیین کنید.

۲۴.۷ (آ) «میانگین طولی موج حرارتی»  $\lambda_T$  نوترونها را در دمای اتاق، با «طول موج کمینه»



$\lambda_{\min}$  فوتونهای یک بلور نوعی مقایسه کنید.

(ب) نشان دهید که فرکانس  $\omega_D$  کریستال کلرید سدیم، از مرتبه فرکانس موج الکترومغناطیسی فرو سرخ است.

۲۵.۷ با فرض شرایط (۱۶.۳.۷) به جای (۱۳.۳.۷) نشان دهید که

$$C_V(T) = Nk \{ D(x_{\cdot,L}) + 2D(x_{\cdot,T}) \}$$

که در آن  $x_{\cdot,L} = (\hbar \omega_{D,L} / kT)$  و  $x_{\cdot,T} = (\hbar \omega_{D,T} / kT)$ . این نتیجه را با معادله (۱۷.۳.۷) مقایسه کرده و از آنجا طبیعت و اندازه خطای وارده در دومی را برآورد کنید.

۲۶.۷ سیستمی مکانیکی متشکل از  $n$  جرم همسان (هریک به جرم  $m$ ) که این جرم از طریق فنرهای (به ضریب لختی  $K$ ) به هم متصلند، دارای فرکانسهای ارتعاشی طبیعی

$$\omega_r = 2 \sqrt{\left(\frac{K}{m}\right) \sin\left(\frac{r}{n} \cdot \frac{\pi}{2}\right)}, \quad r = 1, 2, \dots, (n-1)$$

است. متناظر با آن می توان انتظار داشت که یک ملکول خطی متشکل از  $n$  اتم همسان دارای طیف ارتعاشی زیر باشد

$$v_r = v_c \sin\left(\frac{r}{n} \cdot \frac{\pi}{2}\right), \quad r = 1, 2, \dots, (n-1)$$

که در آن  $v_c$  فرکانس ارتعاشی مشخصه ملکول است. نشان دهید این رابطه به گرمای ویژه ارتعاشی بر ملکول منجر می شود که در دماهای پایین به صورت  $T^1$  تغییر کرده و در دماهای بالا به مقدار حدی  $(n-1)k$  میل می کند.

۲۷.۷ با فرض رابطه پاشندگی  $\omega = Ak^s$ ، نشان دهید که سهم مربوط به گرمای ویژه جامد در دماهای پایین متناسب با  $T^{3/s}$  است.  $\omega$  فرکانس زاویه ای و  $k$  عدد موج مدهای ارتعاشی موجود در جامد است.

[توجه داشته باشید درحالی که  $s = 1$  متناظر با حالت امواج کشسان شبکه است،  $s = 2$  به انتشار امواج اسپینی در سیستم فرومغناطیسی مربوط است.]

۲۸.۷ با فرض اینکه برانگیختگیها فونونی باشند ( $\omega = Ak$ )، نشان دهید سهم این برانگیختگیها در گرمای ویژه سیستم دمای  $n$  بعدی، با  $T^n$  متناسب است.

[توجه کنید در بلور عناصر سلیوم و تلوریم زنجیرهای اتمی موازی یکدیگرند، بطوری که به نظر یک بعدی رفتار می کنند؛ بر اساس آن در گستره معینی از دماها، قانون  $T^{-1}$  حفظ می شود. به دلیل مشابه، گرافیت در گستره معینی از دماها، از قانون  $T^{-2}$  پیروی می کند.]

۲۹.۷ هنگامی که تمام اتمهای یک جامد در وضعیت تعادلشان ساکن باشند، می توان انرژی پتانسیل (کمینه)

را با نماد  $\Phi_0(V)$  نمایش داد که در آن حجم جامد است. بطور مشابه فرکانسهای طبیعی ارتعاشی  $\omega_i$  ( $i = 1, 2, \dots, 3N - 6$ ) را می‌توان با نماد  $\omega_i(V)$  نمایش داد. نشان دهید فشار جامد توسط

$$P = - \frac{\partial \Phi_0}{\partial V} + \gamma \frac{U}{V}$$

داده می‌شود که در آن انرژی داخلی ناشی از ارتعاش اتمهاست، در حالی که  $\gamma$  ثابت گرونیسن<sup>۱</sup> است:

$$\gamma = - \frac{\partial \ln \omega}{\partial \ln V} \approx \frac{1}{3}.$$

با فرض اینکه به‌ازای  $V \approx V_0$  داشته باشیم

$$\Phi_0(V) = \frac{(V - V_0)^2}{2 \kappa_0 V_0}$$

(که در آن  $\kappa_0$  و  $V_0$  ثابتند و  $\kappa_0 C_V T \ll V_0$  است) نشان دهید ضریب بسط حرارتی (در فشار ثابت  $P$  تقریباً برابر با صفر) توسط

$$\alpha \equiv \frac{1}{V} \left( \frac{\partial V}{\partial T} \right)_{N,P} = \frac{\gamma \kappa_0 C_V}{V_0}$$

داده می‌شود. همچنین، نشان دهید

$$C_P - C_V = \frac{\gamma^2 \kappa_0 C_V^2 T}{V_0}.$$

۳۰.۷ فرمول عمومی (۳.۴.۶) برای فشار جنبشی گاز یعنی

$$P = \frac{1}{3} n \langle pu \rangle$$

را برای گاز روتونی به‌کار ببرید و تحقیق کنید نتیجه به‌دست آمده با رابطه بولترمنی  $P = nkT$  توافق دارد.

۳۱.۷ نشان دهید انرژی آزاد  $A$  و چگالی داخلی  $\rho$  گاز روتونی در حرکت جرمی توسط

$$A(v) = A(0) \frac{\sinh x}{x}$$

و

$$\rho(v) = \rho(0) \frac{3(x \cosh x - \sinh x)}{x^3}$$

داده می‌شود که در آن  $x = vp_0 / kT$  است.

۳۲.۷ با انتگرالگیری جزء به جزء از (۱۷.۵.۷) نشان دهید که جرم مؤثر یک برانگیختگی که رابطه انرژي - تکانه آن با  $\varepsilon(p)$  نشان داده می شود، از

$$m_{\text{eff}} = \left\langle \frac{1}{\gamma p^2} \left\{ \frac{d}{dp} \left( p^2 \frac{dp}{d\varepsilon} \right) \right\} \right\rangle$$

تعیین می شود. اعتبار این نتیجه را با بررسی مثالهای (یک) ذره یک گاز ایده آل، (دو) یک فوتون و (سه) یک روتون بیازمایید.

### یادداشتها

[۱] در واقع، به جای کمیت‌های مجزای  $n$  و  $T$ ، این کسر  $n/T^{3/2}$  است که درجه تهگنی سیستم مفروض را تعیین می کند. برای مثال، ستارگان کوتوله سفید حتی در دماهایی از مرتبه  $10^7 \text{ K}$  هم سیستمهایی به لحاظ آماری تهگن را تشکیل می دهند؛ بخش ۴.۸ را ببینید.

[۲] نظریه این بخش به سیستمهایی متشکل از ذرات نانسیتی محدود شده است. برای حالت کلی، کوتاری و سینگ<sup>۱</sup> (۱۹۴۱) و لندزبرگ و دایننگ - دیویس<sup>۲</sup> (۱۹۶۵) را ببینید.

[۳] به یاد داشته باشید اساساً بزرگترین مقداری که  $z$  می تواند داشته باشد واحد است. در حقیقت وقتی  $T \rightarrow 0$ ، آنگاه  $N(N+1) \rightarrow N_0 / (N_0 + 1) \rightarrow N(N+1)$  که خیلی نزدیک به واحد است. (البته بطور خاص از سمت راست آن.)

[۴] البته، پیامدهای این پدیده در فضای مختصات چندان عجیب نیست. شاید این مرحله آغازین ابرشارگی باشد؛ یک تجسم کوانتومی در بخش ۵.۷ ارائه شد.

[۵] برای بحث موشکافانه در مورد آغاز چگالش بوز-اینشتین، لندزبرگ (۱۹۵۴) را ببینید که در آن سعی شده است اکثر کارهای منتشره پیشین در این زمینه هم جمع آوری شود. برای بررسی مطالعات اخیر، گرینسپون<sup>۳</sup> و پاتریا (۱۹۷۴) را ببینید.

[۶] رابطه هم ارز عبارت است از  $1 < (T_c/T)^{3/2} = g_{3/2}(z)/g_{3/2}(1)$

[۷] برای گاز کلاسیکی ایده آل، معادله (۱۲.۲.۶) عبارت  $\ln \mathcal{L} = zV/\lambda^3$  را به دست می دهد. مطابق آن  $N \equiv z(\partial \ln \mathcal{L} / \partial z) = z(V/\lambda^3)$  که نتیجه  $z = \lambda^3/v$  را ایجاب می کند.

[۸] در واقع، به ازای هر  $T \leq T_c$  می توان نوشت

$$P(T) = P(T_c) \cdot (T/T_c)^{5/2} \simeq 0.5134 (N_e kT/V)$$

که از آن استنباط می‌شود وقتی ذرات فاز چگالیده هیچ فشاری اعمال نکنند، ذرات حالات برانگیخته تقریباً نصف حالت بولترمنی مؤثرند.

[۹] همان‌طور که می‌دانیم، در حالت تابش، مدهای طولی ظاهر نمی‌شوند.

[۱۰] دلیل وارد شدن ضریب ۲ در این عبارت همان است که باعث ظاهر شدن این ضریب در عبارت رایلی (۲) شد. به هر حال، در متن حاضر، مناسبتر است که آن را به عنوان دو حالت قطبش اسپین فوتونی در نظر بگیریم.

[۱۱] فرمول (۷) در مقایسه با نتیجه استاندارد بوز - انیشتین یعنی معادله (۲۰.۱۰۷)، پیشنهاد می‌دهد که ما اینجا با موردی مواجهیم که  $z$  دقیقاً مساوی یک است. بسادگی می‌بینیم که مورد اخیر ناشی از این حقیقت است که تعداد کل ذرات موجود در این حالت نامعین است. بنابراین، تعداد تعادلی  $\bar{N}$  باید از شرط کمینه بودن انرژی آزاد سیستم یعنی  $\left\{ \left( \frac{\partial A}{\partial N} \right)_{N=\bar{N}} \right\}_{V,T} = 0$  تعیین شود که طبق تعریف به  $\mu = 0$  اشاره دارد و از این رو  $z = 1$  است.

[۱۲] فرمول رایلی - جینز مستقیماً از به کارگیری مقدار همپاری  $kT$  - نه مقدار نظری کوانتومی (۱) - برای  $\langle \varepsilon_i \rangle$  به دست می‌آید.

[۱۳] از اینکه مقدار انتگرال معین برابر  $\pi^2/15 = \zeta(4)$  است، استفاده شده است؛ پیوست (ت) را ببینید.

[۱۴] البته تعداد فونونها خود نامعلوم است. در نتیجه، پتانسیل شیمیایی گاز فونونی نیز صفر است.

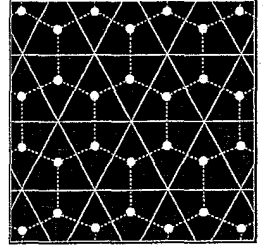
[۱۵] انرژی حرارتی جامد را می‌توان به صورت  $\sum_i \langle n_i \rangle \hbar \omega_i$  نوشت که در آن  $\langle n_i \rangle = (e^{\hbar \omega_i / kT} - 1)^{-1}$  عدد اشغال میانگین ترازهای فونونی  $\varepsilon_i$  است. واضح است که فونونها نیز مانند فوتونها از آمار بوز - انیشتین با  $\mu = 0$  پیروی می‌کنند.

[۱۶] در واقع هنگامی که دما به اندازه کافی بالا باشد، بطوری که تمام  $1 \ll (\hbar \omega_i / kT)$  باشند، آنگاه فرمول عمومی (۸) به فرم کلاسیکی خود تبدیل می‌شود. این با وضعیتی که هر کدام از  $3N$  مد ارتعاشی دارای انرژی  $kT$  هستند، متناظر است.

[۱۷] مطابق این نظریه، می‌توان نشان داد مادامی که  $T < \Theta_D / 10$  باشد، انحراف از قانون  $T^3$  از دو درصد بیشتر نخواهد بود. به هر حال، در مورد فلزات نمی‌توان امیدوار بود که به خوبی گذشته به ناحیه  $T^3$  واقعی برسیم، زیرا اگر مای ویژه گاز الکترونی ممکن است دارای سهم عمده باشد (بخش ۳.۸ را ببینید)؛ فقط در صورت تفکیک این دو سهم می‌توان مقدار تا اندازه‌ای پنهان  $\Theta_D$  را از این مشاهدات به دست آورد.

- [۱۸] برای مثال، صفحه ۱۴۴ کتاب فالر و گوگنهايم<sup>۱</sup> (۱۹۶۰) را ببینید.
- [۱۹] لفظ «روتون» برای این برانگیختگیها، نخستین بار توسط لاندو به کار برده شد. او فکر کرد این برانگیختگیها - به نوعی - اغتشاش محلی ویژگی دورانی مایع را نشان می دهند. به هر حال کارهای نظری بعدی، بویژه کارهای فاینمن (۱۹۵۳ و ۱۹۵۴)، بروکتر<sup>۲</sup> و سوادا<sup>۳</sup> این نظر را تأیید نکردند. با وجود این لفظ «روتون» همچنان باقی مانده است.
- [۲۰] به نظر می رسد این با پیشگویی پیتاوسکی<sup>۴</sup> (۱۹۵۹) مطابقت دارد. براساس این پیشگویی، نقطه انتهایی طیف در مقدار «بحرانی» تکانه برانگیختگی  $p_c$  رخ می دهد که در آن  $\epsilon_c$  مساوی  $2\Delta$  و  $(\partial\epsilon/\partial p)_c$  مساوی صفر است.
- [۲۱] با نگاهی به انتگرال (۹)، آنچه که ما در اینجا انجام دادیم عبارت است از جایگزینی  $p^2$  با مقدار میانگین آن  $\bar{p}$  در انتگرالده و سپس انتگرالگیری روی گستره «کامل» متغیر  $(p - p_c)$ .
- [۲۲] این نتیجه به این موضوع اشاره دارد که برای روتونها تنها یک درجه آزادی واقعی - یعنی اندازه تکانه روتونی - که از نظر حرارتی مؤثر است وجود دارد.
- [۲۳] سرعت سوق  $v$  باید در شرط  $\epsilon \leq (v \cdot p)$  صدق کند، زیرا در غیر این صورت اعداد اشغال منفی خواهند بود. این موضوع به وجود سرعت بحرانی  $v_c$  برای این برانگیختگیها اشاره دارد، بطوری که به ازای  $v$  های بزرگتر از  $v_c$ ، فرمول بندی ارائه شده در اینجا صحیح نخواهد بود. بسادگی می توان نشان داد که سرعت (بحرانی) همانند معادله (۲۴) توسط رابطه  $v_c = (\epsilon/p)_{\min}$  داده می شود.

## فصل ۸



## سیستمهای فرمیونی ایده آل

## ۱.۸. رفتار ترمودینامیکی گاز فرمیونی ایده آل

طبق بخشهای ۱.۶ و ۲.۶، برای گاز فرمیونی ایده آل خواهیم داشت

$$\frac{PV}{kT} \equiv \ln \mathcal{L} = \sum_{\varepsilon} \ln (1 + ze^{-\beta\varepsilon}) \quad (1)$$

و

$$N \equiv \sum_{\varepsilon} \langle n_{\varepsilon} \rangle = \sum_{\varepsilon} \frac{1}{z^{-1} e^{\beta\varepsilon} + 1} \quad (2)$$

که در آن  $\beta = 1/kT$  و  $z = \exp(\mu/kT)$ . پارامتر  $z$  در حالت فرمیونی - برخلاف حالت بوزی - می تواند بدون محدودیت همه مقادیر  $0 \leq z < \infty$  را اختیار کند. افزون بر این از دید اصل طرد پاؤولی، مشکلی از این بابت که تعداد ذرات زیادی قرار است یک تک حالت انرژی را اشغال کنند، وجود ندارد؛ بنابراین، در اینجا با پدیده‌ای شبیه به چگالش بوز-ایشیتین مواجه نیستیم. با این وجود، گاز فرمیونی در دماهای به اندازه کافی پایین از خود رفتار کوانتومی خاصی بروز می دهد که مطالعه آن از اهمیت فیزیکی زیادی برخوردار است.

اگر به جای جمع‌زنی روی  $\varepsilon$ ، انتگرالگیری کنیم، معادله‌های (۱) و (۲) به صورت زیر خواهند شد:

$$\frac{P}{kT} = \frac{g}{\lambda^3} f_{5/2}(z) \quad (3)$$

و

$$\frac{N}{V} = \frac{g}{\lambda^3} f_{3/2}(z) \quad (4)$$

که در آن  $g$  ضریب وزنی ناشی از «ساختار داخلی» ذرات (مثل اسپین) و  $\lambda$  میانگین طول موج حرارتی ذرات است

$$\lambda = h / (\sqrt{2\pi m kT})^{1/2} \quad (5)$$

و  $f_\nu(z)$  توابع فرمی - دیراک هستند که توسط

$$f_\nu(z) = \frac{1}{\Gamma(\nu)} \int_0^\infty \frac{x^{\nu-1} dx}{z^{-1} e^x + 1} = z - \frac{z^2}{2^\nu} + \frac{z^3}{3^\nu} - \dots \quad (6)$$

تعریف می‌شوند (پیوست (ث) را ببینید). با حذف  $z$  بین معادلات (۳) و (۴)، معادله حالت گاز فرمیونی به دست می‌آید.

انرژی داخلی  $U$  گاز فرمیونی توسط

$$\begin{aligned} U &\equiv - \left( \frac{\partial}{\partial \beta} \ln \mathcal{Z} \right)_{z, V} = kT^\nu \left( \frac{\partial}{\partial T} \ln \mathcal{Z} \right)_{z, V} \\ &= \frac{3}{2} kT \frac{gV}{\lambda^3} f_{5/2}(z) = \frac{3}{2} NkT \frac{f_{5/2}(z)}{f_{3/2}(z)} \end{aligned} \quad (7)$$

داده می‌شود. بنابراین، این سیستم بطور کلی در رابطه زیر صدق می‌کند

$$P = \frac{2}{3} (U/V). \quad (8)$$

ظرفیت گرمایی ویژه  $C_V$  گاز را می‌توان با مشتقگیری از (۷) نسبت به  $T$  (در  $N$  و  $V$  ثابت) و استفاده از رابطه زیر به دست آورد

$$\frac{1}{z} \left( \frac{\partial z}{\partial T} \right)_v = - \frac{3}{2T} \frac{f_{3/2}(z)}{f_{1/2}(z)} \quad (9)$$

که این رابطه از معادله (۴) و فرمول بازگشتی (۴) پیوست (ث) به دست می‌آید. نتیجه نهایی عبارت است از

$$\frac{C_V}{Nk} = \frac{15}{4} \frac{f_{5/2}(z)}{f_{3/2}(z)} - \frac{9}{4} \frac{f_{3/2}(z)}{f_{1/2}(z)}. \quad (10)$$

برای انرژی آزاد هلمهولتز گاز خواهیم داشت

$$A \equiv N\mu - PV = NkT \left\{ \ln z - \frac{f_{5/2}(z)}{f_{3/2}(z)} \right\} \quad (11)$$

و برای آنتروپی داریم

$$S \equiv \frac{U-A}{T} = Nk \left\{ \frac{5}{2} \frac{f_{5/2}(z)}{f_{3/2}(z)} - \ln z \right\}. \quad (12)$$

به منظور تعیین خواص گوناگون گاز فرمیونی بر حسب چگالی ذرات ( $n = N/V$ ) و دمای  $T$ ، نیاز به دانستن وابستگی تابعی پارامتر  $z$  به  $n$  و  $T$  داریم؛ این اطلاعات بطور صوری در رابطه (۴) نهفته‌اند. برای مطالعه بیشتر، مجبور به استفاده از جدول عددی توابع  $f_\nu(z)$  هستیم (پیوست ث) را ببینید)؛ به هر حال، برای فهم فیزیکی موضوع، شکل‌های حدی گوناگون این توابع کنایت می‌کنند. حال اگر چگالی گاز، خیلی کم و/ یا دمای آن خیلی بالا باشد، آنگاه این وضعیت متناظر است با

$$f_{3/2}(z) = \frac{nh^3}{g(2\pi mkT)^{3/2}} \ll 1; \quad (13)$$

در این صورت می‌گوییم گاز خیلی ناتهیگن است. با توجه به بسط (۶)، این مطلب به این موضوع اشاره دارد که  $z$  خودش خیلی کوچکتر از واحد است و در نتیجه  $z \approx f_\nu(z)$ . بنابراین، عبارتهای خواص ترمودینامیکی مختلف گاز به صورت زیر خواهند شد

$$P = NkT/V; \quad U = \frac{3}{2} NkT; \quad C_V = \frac{3}{2} Nk \quad (14)$$

$$A = NkT \left\{ \ln \left( \frac{n\lambda^3}{g} \right) - 1 \right\} \quad (15)$$

و

$$S = Nk \left\{ \frac{5}{2} - \ln \left( \frac{n\lambda^3}{g} \right) \right\}. \quad (16)$$

اگر پارامتر  $z$  در مقایسه با واحد، کوچک - اما نه خیلی کوچک - باشد، آنگاه باید به منظور حذف  $z$  بین معادلات (۳) و (۴) از سری (۶) استفاده کاملتری کنیم. روش کار دقیقاً با مورد بوزی یکسان است، یعنی نخست سری (۴) را وارون می‌کنیم تا  $z$  را به صورت تابعی از  $(n\lambda^3/g)$  در بیاوریم و سپس این عبارت را در سری (۳) جایگذاری می‌کنیم. بنابراین، معادله حالت، شکل بسط ویریال را به خود می‌گیرد

$$\frac{PV}{NkT} = \sum_{l=1}^{\infty} (-1)^{l-1} a_l \left( \frac{\lambda^3}{gv} \right)^{l-1} \quad (17)$$

که در آن  $v = 1/n$  است، درحالی‌که ضرایب  $a_l$  همانهایی هستند که در (۱۴.۱.۷) ذکر شدند. بویژه برای گرمای ویژه خواهیم داشت

$$C_V = \frac{3}{2} Nk \sum_{l=1}^{\infty} (-1)^{l-1} \frac{5-3l}{2} a_l \left( \frac{\lambda^3}{gv} \right)^{l-1}$$



$$= \frac{3}{4} Nk \left[ 1 - 0.0884 \left( \frac{\lambda^3}{gv} \right) + 0.0066 \left( \frac{\lambda^3}{gv} \right)^2 - 0.0004 \left( \frac{\lambda^3}{gv} \right)^3 + \dots \right]. \quad (18)$$

بنابراین، در دماهای متناهی، گرمای ویژه از مقدار حدی خود یعنی  $\frac{3}{4} Nk$  کوچکتر است. همان طور که در ادامه خواهیم دید، ظرفیت گرمایی ویژه گاز فرمیونی ایده آل، هنگامی که دما کاهش می یابد به صورت یکنوا نزول می کند؛ شکل ۲.۸ را ببینید و آن را با همتای گاز بوزی ایده آل یعنی شکل ۴.۷ مقایسه کنید. اگر چگالی  $n$  و دمای  $T$  به گونه ای باشند که پارامتر  $(n\lambda^3/g)$  از مرتبه واحد باشد، بسط پیشین چندان قابل استفاده نخواهد بود. در این مورد باید به محاسبات عددی توسل جست. به هر حال اگر  $1 \gg (n\lambda^3/g)$  باشد، توابع درگیر را می توان به صورت بسط مجانبی برحسب توانهای  $(\ln z)^{-1}$  نوشت که از آن به عنوان گاز تبهگن یاد می شود. هنگامی که  $(n\lambda^3/g) \rightarrow \infty$ ، این توابع شکل بسته ای به خود می گیرند که نتیجه، فرم فوق العاده ساده عبارتهای خواص ترمودینامیکی گوناگون متعلق به سیستم است که از آن به عنوان گاز کاملاً تبهگن یاد می شود. برای سادگی ابتدا درباره ویژگیهای اصلی سیستم های کاملاً تبهگن بحث می کنیم.

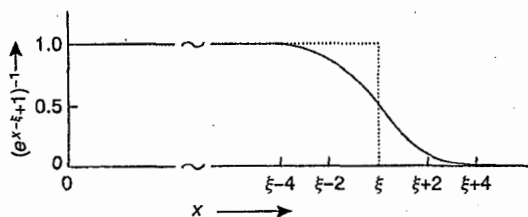
در حد  $T \rightarrow 0$  که به معنای  $(n\lambda^3/g) \rightarrow \infty$  است، اعداد اشغال میانگین حالت تک ذره  $\varepsilon(p)$  به صورت زیر خواهند شد

$$\langle n_\varepsilon \rangle \equiv \frac{1}{e^{(\varepsilon - \mu)/kT} + 1} = \begin{cases} 1 & \varepsilon < \mu \\ 0 & \varepsilon > \mu \end{cases} \quad (19)$$

که در آن  $\mu$  پتانسیل شیمیایی سیستم در  $T = 0$  است. پس، تابع  $\langle n_\varepsilon \rangle$  یک تابع پله است که در بازه  $\varepsilon = 0$  تا  $\varepsilon = \mu$  در مقدار (بیشینه اش) ۱ ثابت می ماند و ناگهان به مقدار (کمینه اش) ۰ نزول می کند؛ منحنی نقطه چین شکل ۱.۸ را ببینید. بنابراین در  $T = 0$ ، تمام حالت های تک ذره ای تا  $\varepsilon = \mu$  «کاملاً» پر می شوند؛ مطابق با اصل طرد پاولی در هر حالت فقط یک ذره می نشیند، درحالی که تمام حالت های تک ذره ای با  $\varepsilon > \mu$  خالی می ماند. انرژی حدی  $\mu$  را عموماً انرژی فرمی سیستم می نامند و با نماد  $\varepsilon_F$  نشان می دهند؛ مقدار متناظر تکانه تک ذره را تکانه فرمی می نامند و با  $p_F$  نشان می دهند. معادله ای که از آن این پارامترها تعریف می شوند عبارت است از

$$\int_0^{\varepsilon_F} a(\varepsilon) d\varepsilon = N \quad (20)$$

که  $a(\varepsilon)$  نشان دهنده چگالی حالت های سیستم است و توسط رابطه عمومی



■ شکل ۱.۸. توزیع فرمی در دماهای پایین با  $x = \varepsilon/kT$  و  $\xi = \mu/kT$ . مستطیل، نشان‌دهنده توزیع حدی در  $T \rightarrow 0$  است؛ در این حالت، تابع فرمی به‌ازای  $\varepsilon < \mu$  واحد و به‌ازای  $\varepsilon > \mu$  صفر است.

$$a(\varepsilon) = \frac{gV}{h^3} 4\pi p^2 \frac{dp}{d\varepsilon} \quad (21)$$

داده می‌شود. بسادگی خواهیم داشت

$$N = \frac{4\pi gV}{3h^3} P_F^3 \quad (22)$$

که از آنجا

$$P_F = \left( \frac{3N}{4\pi gV} \right)^{1/3} h; \quad (23)$$

براین اساس، در حالت غیرنسبیتی خواهیم داشت

$$\varepsilon_F = \left( \frac{3N}{4\pi gV} \right)^{2/3} \frac{h^2}{2m} = \left( \frac{6\pi^2 n}{g} \right)^{2/3} \frac{\hbar^2}{2m}. \quad (24)$$

بنابراین، انرژی حالت پایه یا نقطه صفر سیستم برابر است با

$$E_0 = \frac{4\pi gV}{h^3} \int_0^{P_F} \left( \frac{p^2}{2m} \right) p^2 dp = \frac{2\pi gV}{5mh^3} P_F^5 \quad (25)$$

که از آنجا

$$\frac{E_0}{N} = \frac{3P_F^5}{10m} = \frac{3}{5} \varepsilon_F. \quad (26)$$

فشار حالت پایه سیستم توسط

$$P_0 = \frac{2}{3} (E_0/V) = \frac{2}{5} n \varepsilon_F \quad (27)$$

داده می‌شود. با جایگزینی مقدار  $\varepsilon_F$  این عبارت به‌شکل زیر می‌شود

$$P_0 = \left( \frac{6\pi^2}{g} \right)^{2/3} \frac{\hbar^2}{5m} n^{5/3} \propto n^{5/3}. \quad (28)$$

در اینجا، حرکت نقطهٔ صفر، اثری کاملاً کوانتومی است که از اصل طرد پائولی ناشی می‌شود. بر این اساس، ذرات تشکیل‌دهندهٔ سیستم حتی در  $T = 0 \text{ K}$  نمی‌توانند در حالت تک انرژی بنشینند (چیزی که در حالت بوزی داشتیم) و بنابراین روی تعداد لازم از پایین‌ترین حالت‌های انرژی دسترسپذیر توزیع می‌شوند. در نتیجه سیستم فرمی حتی در صفر مطلق کاملاً زنده است!

برای بحث دربارهٔ خواصی نظیر گرمای ویژه و آنتروپی سیستم، باید بر سهیایمان را تا دمای محدود گسترش دهیم. اگر تصمیم داشته باشیم که خودمان را به دماهای پایین محدود کنیم، آنگاه انحراف از نتایج حالت پایه چندان زیاد نیست و در نتیجه آنالیزی بر اساس بسط مجانبی توابع  $f_{\nu}(z)$  کاملاً مناسب خواهد بود. به هر حال، قبل از انجام این کار، بررسی فیزیکی مسأله به کمک عبارت

$$\langle n_{\varepsilon} \rangle = \frac{1}{e^{(\varepsilon - \mu)/kT} + 1} \quad (29)$$

مفید به نظر می‌رسد. وضعیت متناظر با  $T = 0$ ، در معادله (۱۹) خلاصه شده و به صورت تابع پله‌ای در شکل ۱.۸ نشان داده شده است. هنگامی که  $T$  محدود (اما هنوز خیلی کوچکتر از دمای مشخصه  $\mu_0/k$ ) است، انحراف از تابع پله‌ای فقط به‌ازای مقادیری از  $\varepsilon$  که کمیت  $(\varepsilon - \mu)/kT$  هم مرتبه با واحد باشد مهم می‌شود (در غیر این صورت جملهٔ نمایی در (۲۹) چندان از مقدار حالت پایهٔ خود یعنی  $e^{\pm\infty}$  متفاوت نخواهد بود)؛ منحنی توپر شکل ۱.۸ را ببینید. پس، استنباط می‌کنیم که برانگیختگی حرارتی ذرات فقط در گسترهٔ انرژی باریکی حول مقدار انرژی  $\varepsilon = \mu_0$  و پهنایی از مرتبهٔ  $kT$  ( $O(kT)$ ) اتفاق می‌افتد. بنابراین، کسری از ذرات که به‌لحاظ حرارتی برانگیخته می‌شوند از مرتبهٔ  $kT/\varepsilon_F$  است. با افزایش دما قسمت اعظم سیستم، تحت تأثیر قرار نمی‌گیرد.<sup>[۱]</sup> این مهمترین مشخصهٔ سیستم‌های فرمیونی تبهگن است و اساساً همین خاصیت مسؤول تفاوت‌های کمی و کیفی بین رفتار فیزیکی این سیستم و سیستم کلاسیکی متناظر است.

ما حاصل بحث: از آنجا که انرژی حرارتی بر ذرهٔ «برانگیخته»  $O(kT)$  است، پس انرژی حرارتی کل سیستم  $O(Nk^2 T^2 / \varepsilon_F)$  خواهد شد؛ بر این اساس، گرمای ویژهٔ سیستم  $O(Nk \cdot kT / \varepsilon_F)$  خواهد بود. بنابراین، گرمای ویژهٔ دمای پایین سیستم فرمیونی با مقدار کلاسیکی  $\frac{3}{2} Nk$ ، با ضریبی که نه فقط آن را به‌لحاظ اندازه کاهش می‌دهد بلکه آن را وابسته به دما هم می‌کند (تابعی از  $T$ ) متفاوت است. مکرراً خواهیم دید که بستگی مرتبهٔ اول  $C_V$  به  $T$ ، رفتار نوعی سیستم‌های فرمیونی در دماهای پایین است.

برای مطالعهٔ تحلیلی گاز فرمیونی در دماهای محدود اما پایین، ملاحظه می‌کنیم مقدار  $z$  که در صفر مطلق بی‌نهایت بزرگ بود، حالا محدود است، اگرچه هنوز در مقایسه با واحد بزرگ است. بنابراین، توابع

$f_\nu(z)$  را می‌توان به صورت بسط مجانبی بر حسب توانهای  $(\ln z)^{-1}$  بیان کرد؛ لم سامرفلد<sup>۱</sup> را ببینید (رابطه (۱۵) پیوست (ث)). برای مقادیر  $\nu$  مورد نظر، یعنی  $\frac{5}{2}$ ،  $\frac{3}{2}$  و  $\frac{1}{2}$ ، در تقریب مرتبه اول داریم

$$f_{5/2}(z) = \frac{\Lambda}{15\pi^{1/2}} (\ln z)^{5/2} \left[ 1 + \frac{5\pi^2}{\Lambda} (\ln z)^{-2} + \dots \right] \quad (30)$$

$$f_{3/2}(z) = \frac{\Lambda}{3\pi^{1/2}} (\ln z)^{3/2} \left[ 1 + \frac{\pi^2}{\Lambda} (\ln z)^{-2} + \dots \right] \quad (31)$$

و

$$f_{1/2}(z) = \frac{\Upsilon}{\pi^{1/2}} (\ln z)^{1/2} \left[ 1 - \frac{\pi^2}{24} (\ln z)^{-2} + \dots \right]. \quad (32)$$

با جایگذاری (۳۱) در (۴) داریم

$$\frac{N}{V} = \frac{4\pi g}{3} \left( \frac{\Upsilon m}{h^2} \right)^{3/2} (kT \ln z)^{3/2} \left[ 1 + \frac{\pi^2}{\Lambda} (\ln z)^{-2} + \dots \right] \quad (33)$$

که در تقریب مرتبه صفر به معادله زیر تبدیل می‌شود

$$kT \ln z \equiv \mu \simeq \left( \frac{3N}{4\pi g V} \right)^{2/3} \frac{h^2}{2m} \quad (34)$$

که با نتیجه حالت پایه  $\mu_0 = \varepsilon_F$  برابر است؛ معادله (۲۴) را ببینید. در تقریب بعدی داریم

$$kT \ln z \equiv \mu \simeq \varepsilon_F \left[ 1 - \frac{\pi^2}{12} \left( \frac{kT}{\varepsilon_F} \right)^2 \right]. \quad (35)$$

با جایگذاری (۳۰) و (۳۱) در (۷) داریم

$$\frac{U}{N} = \frac{\Upsilon}{5} (kT \ln z) \left[ 1 + \frac{\pi^2}{12} (\ln z)^{-2} + \dots \right]; \quad (36)$$

به کمک (۳۵) این معادله را می‌توان به صورت زیر نوشت

$$\frac{U}{N} = \frac{\Upsilon}{5} \varepsilon_F \left[ 1 + \frac{5\pi^2}{12} \left( \frac{kT}{\varepsilon_F} \right)^2 + \dots \right]. \quad (37)$$

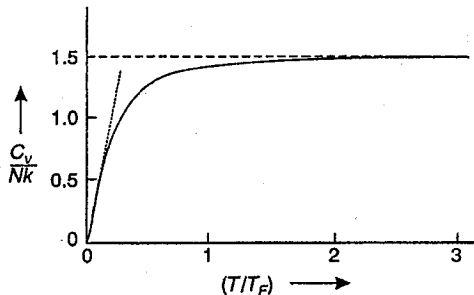
بنابراین، فشار گاز توسط

$$P = \frac{\Upsilon}{3} \frac{U}{V} = \frac{\Upsilon}{5} n \varepsilon_F \left[ 1 + \frac{5\pi^2}{12} \left( \frac{kT}{\varepsilon_F} \right)^2 + \dots \right] \quad (38)$$

داده می‌شود. همان‌طور که انتظار می‌رفت، جملات اصلی معادلات (۳۷) و (۳۸) با نتایج حالت پایه (۲۶) و (۲۷) برابرند. از قسمت وابسته به دمای رابطه (۳۷)، گرمای ویژه دمای پایین گاز به دست می‌آید

$$\frac{C_V}{Nk} = \frac{\pi^2}{2} \frac{kT}{\varepsilon_F} + \dots \quad (39)$$

بنابراین، به ازای  $T \ll T_F$  که  $T_F$  (برابر با  $\varepsilon_F/k$ ) دمای فرمی سیستم است، گرمای ویژه با توان نخست دما تغییر می‌کند؛ افزون بر این، بزرگی آن بطور محسوسی از مقدار کلاسیکی  $\frac{3}{2} Nk$  کوچکتر است. تغییرات کلی  $C_V$  با  $T$  در شکل ۲.۸ نشان داده شده‌اند.



■ شکل ۲.۸. گرمای ویژه یک گاز فرمیونی ایده‌آل؛ خط‌چین رفتار خطی را در دماهای پایین به‌نمایش می‌گذارد.

انرژی آزاد هلمهولتز سیستم مستقیماً از معادلات (۳۵) و (۳۸) به دست می‌آید

$$\frac{A}{N} = \mu - \frac{PV}{N} = \frac{3}{5} \varepsilon_F \left[ 1 - \frac{5\pi^2}{12} \left( \frac{kT}{\varepsilon_F} \right)^2 + \dots \right] \quad (40)$$

که از آنجا

$$\frac{S}{Nk} = \frac{\pi^2}{2} \frac{kT}{\varepsilon_F} + \dots \quad (41)$$

بنابراین، وقتی  $T \rightarrow 0$ ، آنگاه  $S \rightarrow 0$  که در تطابق با قانون سوم ترمودینامیک است.

## ۲.۸ رفتار مغناطیسی گاز فرمیونی ایده‌آل

اکنون توجهمان را به حالت تعادل گازی از فرمیونهای بدون برهمکنش در حضور میدان مغناطیسی خارجی  $B$  معطوف می‌کنیم. اینجا مسأله اصلی ابتدا تعیین گشتاور مغناطیسی خالص  $M$  ای است که گاز کسب می‌کند (به صورت تابعی از  $T$  و  $B$ ) و سپس محاسبه پذیرفتاری  $\chi(T)$ . جواب طبیعتاً به گشتاور مغناطیسی ذاتی  $\mu^*$  ذرات و ضریب متناظر  $(2J+1)$  بستگی دارد؛ برای مثال، روش بخش ۹.۳ را ببینید. بر طبق رفتار بولتزمنی، یک پذیرفتاری (مثبت)  $\chi(T)$  که در دماهای بالا از قانون کوری، یعنی

$\chi \propto T^{-1}$  پیروی می کند، به دست می آید؛ در دماهای پایین، یک حالت اشباع مغناطیسی حاصل می شود. به هر حال، اگر مسأله را بر اساس آمار فرمی حل کنیم، نتایج شدیداً متفاوتی به دست می آوریم، خصوصاً در دماهای پایین. بویژه از آنجایی که گاز فرمی حتی در صفر مطلق کاملاً زنده است، هیچ اشباع مغناطیسی نتیجه نمی شود؛ بلکه به یک پذیرفتاری حدی  $\chi_0$  می رسیم که مستقل از دما بوده اما به چگالی گاز وابسته است. نخستین مطالعات را در این زمینه، پاؤولی در سال ۱۹۲۷ انجام داد. او پیشنهاد کرد که الکترونهای هدایتی در فلزات قلیایی را به صورت یک «گاز فرمیونی شدیداً تبهگن» فرض کنیم؛ این مطالعات او را قادر ساخت تا فیزیکی که در پس خصلت ضعیف و مستقل از دمای فلزات پارامغناطیسی قرار داشت را توضیح دهد. از این رو، این پدیده را در مقابل پارامغناطیسی کلاسیکی لانگوین، پارامغناطیسی پاؤولی می نامند.

در آمار کوانتومی، هنوز با اثر دیگری مواجهیم که در آمار کلاسیکی حضور ندارد. این همان خاصیت دیامغناطیسی است که از کوانتش مدارهای ذرات باردار در حضور یک میدان مغناطیسی خارجی پدید می آید؛ به عبارتی دیگر، می توان گفت این اثر ناشی از کوانتش انرژی (جنبشی) ذرات بارداری است که سرعت آنها بر راستای میدان عمود است. وجود این اثر نخستین بار توسط لاندو (۱۹۳۰) به اثبات رسید و بنابراین ما این اثر را دیامغناطیس لاندو می نامیم. این موضوع به پذیرفتاری اضافی  $\chi(T)$  منجر می شود که اگرچه از حیث علامت منفی است، ولی تا حدی شبیه به پذیرفتاری پارامغناطیسی است. [توجه داشته باشید که پذیرفتاری مغناطیسی در دماهای بالا از قانون کوری پیروی کرده و در  $T \rightarrow 0$  به یک مقدار مستقل از دما، اما وابسته به چگالی میل می کند.] در حالت کلی، رفتار مغناطیسی گاز فرمیونی هم از گشتاور مغناطیسی ذاتی ذرات و هم از کوانتش مدارهایشان تعیین می شود. اگر برهمکنش اسپین - مدار قابل چشم پوشی باشد، رفتار حاصل توسط جمع ساده دو اثر به دست می آید.

### (الف) پارامغناطیس پاؤولی

انرژی یک ذره در حضور میدان مغناطیسی خارجی  $B$  توسط

$$\varepsilon = \frac{p^2}{2m} - \mu^* \cdot B \quad (1)$$

به دست می آید که در آن  $\mu^*$  گشتاور مغناطیسی ذاتی ذره و  $\mu$  جرم آن است. برای سادگی فرض می کنیم اسپین ذره برابر  $\frac{1}{2}$  است؛ آنگاه بردار  $\mu^*$  موازی یا پادموازی با بردار  $B$  خواهد بود. بنابراین، دو دسته از ذرات در گاز داریم:

(یک) آنهایی که  $\mu^*$  آنها موازی با  $B$  است و در آنها  $\varepsilon = \frac{p^2}{2m} - \mu^* B$  و

(دو) آنهایی که  $\mu^*$  آنها پادموازی با  $B$  است و در آنها  $\varepsilon = \frac{p^2}{2m} + \mu^* B$

در صفر مطلق، تمام ترازهای انرژی تا تراز فرمی  $\varepsilon_F$  پر می‌شوند، در حالی که تمام ترازهای بالای  $\varepsilon_F$  خالی خواهند بود. از این رو انرژی جنبشی ذرات در گروه نخست، در گستره‌ای بین  $0$  و  $(\varepsilon_F + \mu^* B)$  قرار خواهد داشت، در حالی که انرژی جنبشی ذرات گروه دوم، بین  $0$  و  $(\varepsilon_F - \mu^* B)$  قرار خواهد گرفت. بنابراین، تعداد ترازهای انرژی اشغال‌شده متناظر (و بنابراین ذرات متناظر) در دو گروه به صورت زیر خواهد بود

$$N^+ = \frac{4\pi V}{3h^3} \{2m(\varepsilon_F + \mu^* B)\}^{3/2} \quad (2)$$

و

$$N^- = \frac{4\pi V}{3h^3} \{2m(\varepsilon_F - \mu^* B)\}^{3/2} \quad (3)$$

بنابراین، گشتاور مغناطیسی خالص که گاز کسب می‌کند برابر است با

$$M = \mu^* (N^+ - N^-) = \frac{4\pi \mu^* V (2m)^{3/2}}{3h^3} \{(\varepsilon_F + \mu^* B)^{3/2} - (\varepsilon_F - \mu^* B)^{3/2}\} \quad (4)$$

پس، برای پذیرفتاری (بر واحد حجم) میدان پایین گاز خواهیم داشت

$$\chi_0 = \lim_{B \rightarrow 0} \left( \frac{M}{VB} \right) = \frac{4\pi \mu^{*2} (2m)^{3/2} \varepsilon_F^{1/2}}{h^3} \quad (5)$$

با استفاده از فرمول (۲۴.۱.۸) با  $g = 2$ ، این نتیجه را می‌توان به صورت زیر نوشت

$$\chi_0 = \frac{3}{2} n \mu^{*2} / \varepsilon_F \quad (6)$$

برای مقایسه، نتیجه دمای پایین توسط معادله (۲۶.۹.۳) با  $g = 2$  و  $J = \frac{1}{2}$  داده می‌شود:

$$\chi_{\infty} = n \mu^{*2} / kT \quad (7)$$

می‌بینیم که  $\chi_0 / \chi_{\infty} = O(kT / \varepsilon_F)$ .

برای به دست آوردن رابطه‌ای برای  $\chi$  که برای همه  $T$ ها معتبر باشد، به این صورت عمل می‌کنیم: تعداد ذرات را با تکانه  $p$  و گشتاور مغناطیسی موازی (یا پادموازی) با میدان را با  $n_p^+$  (یا  $n_p^-$ ) نمایش می‌دهیم؛ اکنون، انرژی کل گاز را می‌توان به این صورت نوشت

$$E_n = \sum_p \left[ \left( \frac{p^2}{2m} - \mu^* B \right) n_p^+ + \left( \frac{p^2}{2m} + \mu^* B \right) n_p^- \right] \quad (8)$$

$$= \sum_p (n_p^+ + n_p^-) \frac{p^2}{2m} - \mu^* B (N^+ - N^-)$$

که در آن  $N^+$  و  $N^-$  تعداد کل ذرات در دو گروه را نشان می‌دهند. بنابراین، تابع پارش سیستم توسط

$$Q(N) = \sum'_{\{n_p^+, \{n_p^-\}} \exp(-\beta E_n) \quad (9)$$

داده می شود که در آن جمع پریم دار به معنای جمعزنی به همراه شرط

$$n_p^+, n_p^- = 0 \text{ یا } 1 \quad (10)$$

و

$$\sum_p n_p^+ + \sum_p n_p^- = N^+ + N^- = N \quad (11)$$

است. برای ارزیابی جمع (۹)، نخست  $N^+$  را در یک مقدار دلخواه ثابت کرده (که از آنجا بطور خودکار مقدار  $N^-$  هم ثابت خواهد شد) و سپس روی تمام  $n_p^+$  و  $n_p^-$  هایی که در توافق با شرط ثابت بودن  $N^+$  و  $N^-$  و شرط (۱۰) هستند، جمع می زنیم. در مرحله بعد، عمل جمعزنی را روی همه مقادیر محتمل  $N^+$  یعنی از  $0$  تا  $N^+ = N$  انجام می دهیم. بنابراین داریم

$$Q(N) = \sum_{N^+=0}^N \left[ e^{\beta\mu^* B (N^+ - N)} \left\{ \sum_{\{n_p^+\}}'' \exp\left(-\beta \sum_p \frac{p^y}{\gamma m} n_p^+\right) \sum_{\{n_p^-\}}''' \exp\left(-\beta \sum_p \frac{p^y}{\gamma m} n_p^-\right) \right\} \right]; \quad (12)$$

در اینجا جمعزنی  $\sum''$  با شرط  $\sum_p n_p^+ = N^+$  محدود شده، درحالی که  $\sum'''$  با شرط  $\sum_p n_p^- = N - N^+$  محدود شده است.

اکنون، فرض کنید که  $Q(\mathcal{N})$  معرف تابع پارش گاز فرمیونی ایده آل متشکل از  $\mathcal{N}$  ذره «بدون اسپین» به جرم  $m$  باشد؛ بنابراین، بوضوح داریم

$$Q(\mathcal{N}) = \sum'_{\{n_p\}} \exp\left(-\beta \sum_p \frac{p^y}{\gamma m} n_p\right) \equiv \exp\{-\beta A_*(\mathcal{N})\} \quad (13)$$

که در آن  $A_*(\mathcal{N})$  انرژی آزاد این سیستم خیالی است. بنابراین، می توان معادله (۱۲) را به صورت زیر نوشت

$$Q(N) = e^{-\beta\mu^* BN} \sum_{N^+=0}^N [e^{\gamma\beta\mu^* BN^+} Q_*(N^+) Q_*(N - N^+)] \quad (14)$$

که از آنجا

$$\frac{1}{N} \ln Q(N) = -\beta\mu^* B + \frac{1}{N} \ln \sum_{N^+=0}^N [\exp\{\gamma\beta\mu^* BN^+ - \beta A_*(N^+) - \beta A_*(N - N^+)\}]. \quad (15)$$



همانند قبل، لگاریتم جمع  $\sum N^+$  را می توان با لگاریتم بزرگترین جمله آن جایگزین کرد؛ خطای ناشی از این کار در مقایسه با جملات باقیمانده بسیار کوچک است. اکنون، مقدار  $\overline{N^+}$  از  $N^+$  که با بزرگترین جمله جمع، متناظر است را می توان از مساوی صفر قرار دادن ضریب دیفرانسیلی جمله عمومی (نسبت به  $N^+$ ) به دست آورد. از آنجا داریم

$$\psi \mu^* B - \left[ \frac{\partial A_0(N^+)}{\partial N^+} \right]_{N^+ = \overline{N^+}} - \left[ \frac{\partial A_0(N - N^+)}{\partial N^+} \right]_{N^+ = \overline{N^+}} = 0$$

و به دست می آوریم

$$\mu_0(\overline{N^+}) - \mu_0(N - \overline{N^+}) = \psi \mu^* B \quad (16)$$

که در آن  $\mu_0(\mathcal{N})$  پتانسیل شیمیایی سیستم خیالی متشکل از  $\mathcal{N}$  فرمیون «بدون اسپین» است. معادله پیشین شامل جواب عمومی ای است که به دنبال آن می گشتیم. برای به دست آوردن عبارت صریحی برای  $\chi$ ، پارامتر بی بعد  $r$  که توسط

$$M = \mu^*(\overline{N^+} - \overline{N^-}) = \mu^*(\psi \overline{N^+} - N) = \mu^* N r \quad (0 \leq r \leq 1) \quad (17)$$

تعریف می شود را وارد می کنیم. بنابراین، معادله (۱۶) به صورت زیر خواهد شد

$$\mu_0\left(\frac{1+r}{\psi} N\right) - \mu_0\left(\frac{1-r}{\psi} N\right) = \psi \mu^* B. \quad (18)$$

اگر  $B = 0$  باشد، آنگاه  $r = 0$  می شود (که متناظر با جهت کاملاً تصادفی گشتاورهای پایه است). اگر  $B$  کوچک باشد، آنگاه  $r$  هم کوچک خواهد بود، طوری که قادریم سمت چپ (۱۸) را حول  $r = 0$  بسط تیلور دهیم. اگر فقط جمله نخست بسط را نگاه داریم خواهیم داشت

$$r \simeq \frac{\psi \mu^* B}{\left. \frac{\partial \mu_0(xN)}{\partial x} \right|_{x=1/2}} \quad (19)$$

بنابراین، پذیرفتاری (بر واحد حجم) میدان پایین سیستم توسط

$$\chi = \frac{M}{VB} = \frac{\mu^* N r}{VB} = \frac{\psi n \mu^* \psi}{\left. \frac{\partial \mu_0(xN)}{\partial x} \right|_{x=1/2}} \quad (20)$$

داده می شود که همان نتیجه مطلوب است.

به ازای  $T \rightarrow 0$ ، پتانسیل شیمیایی سیستم خیالی را می توان از معادله (۳۴.۱.۸) با  $g = 1$  به دست

آورد:

$$\mu_0(xN) = \left( \frac{3xN}{4\pi V} \right)^{2/3} \frac{h^2}{2m}$$

که از آنجا

$$\left. \frac{\partial \mu_0(xN)}{\partial x} \right|_{x=1/2} = \frac{2^{2/3}}{3} \left( \frac{3N}{4\pi V} \right)^{2/3} \frac{h^2}{2m} \quad (21)$$

از طرف دیگر، انرژی فرمی سیستم حقیقی از معادله (۲۴.۱.۸) با  $g=2$  به دست می‌آید

$$\varepsilon_F = \left( \frac{3N}{8\pi V} \right)^{2/3} \frac{h^2}{2m} \quad (22)$$

از معادله ۲۰ و با استفاده از معادلات (۲۱) و (۲۲) خواهیم داشت

$$\chi_0 = \frac{2n\mu^{*2}}{3\varepsilon_F} = \frac{3}{2} n\mu^{*2}/\varepsilon_F \quad (23)$$

که در توافق کامل با نتیجه (۶) است. برای دماهای محدود اما پایین، می‌توان به جای (۳۴.۱.۸) از معادله

(۳۵.۱.۸) استفاده کرد. نتیجه نهایی به صورت زیر است

$$\chi \simeq \chi_0 \left[ 1 - \frac{\pi^2}{12} \left( \frac{kT}{\varepsilon_F} \right)^2 \right] \quad (24)$$

از طرف دیگر، به ازای  $T \rightarrow \infty$ ، پتانسیل شیمیایی سیستم خیالی مستقیماً از معادله (۴.۱.۸) با  $g=1$  و

$f_{3/2}(z) \simeq z$  حاصل می‌شود:

$$\mu_0(xN) = kT \ln(xN\lambda^3/V)$$

که از آن

$$\left. \frac{\partial \mu_0(xN)}{\partial x} \right|_{x=1/2} = 2kT \quad (25)$$

سپس، معادله (۲۰) به صورت زیر خواهد شد:

$$\chi_\infty = n\mu^{*2}/kT \quad (26)$$

که در توافق کامل با نتیجه (۷) است. به ازای دماهای بالا، اما محدود، باید فرض کنیم که

$f_{3/2}(z) \simeq z - (z^2/2^{3/2})$ . نتیجه نهایی به صورت زیر است

$$\chi \simeq \chi_\infty \left( 1 - \frac{n\lambda^3}{2^{5/2}} \right); \quad (27)$$

جمله اصلاحی با  $(T_F/T)^{3/2}$  متناسب است و هنگامی که  $T \rightarrow \infty$ ، به سمت صفر میل می‌کند.

(ب) دیامغناطیس لاندو

اکنون مغناطیسی که از کوانتاسیون حرکت مداری ذرات (باردار) در حضور میدان مغناطیسی خارجی پدید

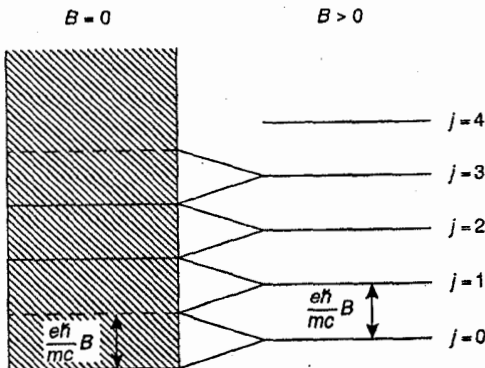
می آید را مطالعه می کنیم. یک ذره باردار، در میدان مغناطیسی با شدت یکنواخت  $B$  که در جهت محور  $z$  است، دارای یک مسیر مارپیچی است که محور مارپیچ موازی محور  $z$  بوده و تصویرش در صفحه  $(x, y)$  یک دایره است. حرکت در راستای  $z$  دارای سرعت خطی ثابت  $u_z$  است در حالی که در صفحه  $(x, y)$  دارای سرعت زاویه ای ثابت  $eB/mc$  است؛ این دومی ناشی از نیروی لورنتسی است که به ذره اعمال می شود، یعنی  $e(u \times B)/c$ . از دید مکانیک کوانتومی، انرژی وابسته به حرکت دایره ای، کوانتیده است (واحد آن  $e\hbar B/mc$  است). انرژی وابسته به حرکت خطی در راستای محور  $z$  نیز کوانتیده است، اما به دلیل کوچکی فواصل انرژی می توان آن را پیوسته فرض کرد. بنابراین، انرژی کل ذره عبارت است از [۲۸]

$$\varepsilon = \frac{e\hbar B}{mc} \left( j + \frac{1}{2} \right) + \frac{p_z^2}{2m} \quad (j = 0, 1, 2, \dots) \quad (28)$$

اکنون، این ترازهای انرژی کوانتیده، تبهگن هستند، زیرا از «به هم آمیختگی» مجموعه تقریباً پیوسته ای از ترازهای میدان صفر حاصل می شوند. با کمی تأمل می توان دید تمام ترازهایی که مقدار کمیت  $(p_x^2 + p_y^2) / 2m$  در آنها بین مقدار  $e\hbar B j / mc$  و  $e\hbar B(j+1) / mc$  قرار دارد، به یک تک - تراز که با عدد کوانتومی  $j$  مشخص می شود، «به هم آمیخته» می شوند. تعداد این ترازها توسط

$$\frac{1}{h^3} \int dx dy dp_x dp_y = \frac{L_x L_y}{h^3} \pi \left[ 2m \frac{e\hbar B}{mc} \{ (j+1) - j \} \right] = L_x L_y \frac{eB}{hc} \quad (29)$$

داده می شود که مستقل از  $z$  است. عامل ضربی (۲۹) اندازه ای مکانیک کوانتومی از آزادی قابل حصول برای ذراتی است که مرکز مدارشان در هر جایی به مساحت کل  $L_x L_y$  در فضای فیزیکی «قرار دارد». شکل ۳.۸، روشی که در آن ترازهای انرژی میدان صفر ذرات در نتیجه اعمال میدان مغناطیسی خارجی، به طیف ترازهای شبه نوسانگر گروه بندی می شوند را به نمایش می گذارد.



■ شکل ۳.۸. ترازهای انرژی تک ذره برای حرکت دو بعدی (یک در غیاب میدان مغناطیسی خارجی ( $B=0$ ) و (دو) در حضور میدان مغناطیسی خارجی ( $B>0$ )).

تابع پارش بزرگ گاز از فرمول استاندارد

$$\ln \mathcal{L} = \sum_{\epsilon} \ln (1 + ze^{-\beta \epsilon}) \quad (30)$$

به دست می‌آید که جمع‌زنی باید روی تمام حالت‌های تک ذره‌ای سیستم انجام شود. با جایگذاری (۲۸) برای  $\epsilon$ ، استفاده از عامل ضربی (۲۹) و جانشینی انتگرال به جای جمع‌زنی روی  $p_z$  داریم

$$\ln \mathcal{L} = \int_{-\infty}^{\infty} \frac{L_z dp_z}{h} \left[ \sum_{j=0}^{\infty} (L_x L_y \frac{eB}{hc}) \ln \left\{ 1 + ze^{-\beta e \hbar B [j + (\frac{1}{2})]/mc - \beta p_z^2 / 2m} \right\} \right]. \quad (31)$$

در دماهای بالا،  $z \ll 1$  است، طوری که سیستم اساساً بولتزمنی است. پس، تابع پارش بزرگ به

$$\begin{aligned} \ln \mathcal{L} &= \frac{zVeB}{h^3 c} \int_{-\infty}^{\infty} e^{-\beta p_z^2 / 2m} dp_z \sum_{j=0}^{\infty} e^{-\beta e \hbar B [j + (\frac{1}{2})]/mc} \\ &= \frac{zVeB}{h^3 c} \left( \frac{\sqrt{\pi m}}{\beta} \right)^{1/2} \left\{ \sinh \left( \frac{\beta e \hbar B}{\sqrt{2} mc} \right) \right\}^{-1} \end{aligned} \quad (32)$$

کاهش می‌یابد. بنابراین، تعداد تعادلی ذرات  $\bar{N}$  و گشتاور مغناطیسی  $M$  گاز توسط

$$\bar{N} = \left( z \frac{\partial}{\partial z} \ln \mathcal{L} \right)_{B, V, T} \quad (33)$$

و

$$M = \left\langle -\frac{\partial H}{\partial B} \right\rangle = \frac{1}{\beta} \left( \frac{\partial}{\partial B} \ln \mathcal{L} \right)_{z, V, T} \quad (34)$$

داده می‌شود که  $H$  هامیلتونی سیستم است؛ به معادله (۴.۹.۳) رجوع کنید. پس داریم

$$\bar{N} = \frac{zV}{\lambda^3} \frac{x}{\sinh x} \quad (35)$$

و

$$M = \frac{zV}{\lambda^3} \mu_{\text{eff}} \left\{ \frac{1}{\sinh x} - \frac{x \cosh x}{\sinh^2 x} \right\} \quad (36)$$

که  $\lambda \{ = h / (\sqrt{2\pi m kT})^{1/2} \}$  طول موج حرارتی میانگین ذرات است، در حالی که

$$x = \beta \mu_{\text{eff}} B \quad (\mu_{\text{eff}} = eh / \sqrt{2\pi m c}). \quad (37)$$

بوضوح، اگر  $e$  و  $m$  به ترتیب بار الکترون و جرم الکترون باشند، آنگاه  $\mu_{\text{eff}}$  عبارت آشنای مگنتون بوهر

$\mu_B$  است. با ترکیب (۳۵) و (۳۶) داریم

$$M = -\bar{N} \mu_{\text{eff}} L(x) \quad (38)$$

که در آن  $L(x)$  تابع لانگویین است:

$$L(x) = \coth x - \frac{1}{x}. \quad (۳۹)$$

این نتیجه، بسیار شبیه به نتیجه‌ای است که در نظریه پارامغناطیسی لانگویین به دست آمد؛ بخش ۹.۳ را ببینید. به هر حال، وجود علامت منفی مؤید این حقیقت است که اثر حاضر دیامغناطیسی است. همچنین، توجه کنید که این اثر نتیجه مستقیم کوانتس است و اگر  $h \rightarrow 0$  از بین می‌رود. این در توافق کامل با نظریه بوهر-ون لیوون است که مطابق با آن پدیده‌های دیامغناطیسی در فیزیک کلاسیک اتفاق نمی‌افتند؛ مسأله ۴۳.۳ را ببینید.

اگر شدت میدان  $B$  و دمای  $T$  به گونه‌ای باشند که  $\mu_{\text{eff}} B \ll kT$ ، آنگاه نتایج گذشته به صورت

$$\bar{N} \simeq \frac{zV}{\lambda^3} \quad (۴۰)$$

و

$$M \simeq -\bar{N} \mu_{\text{eff}}^y B / 3kT \quad (۴۱)$$

درمی‌آیند. معادله (۴۰) با فرمول میدان صفر  $z \simeq n\lambda^3$  در حالی که (۴۱) به همتهای دیامغناطیسی قانون کوری منجر می‌شود

$$\chi_{\infty} = \frac{M}{VB} = -\bar{n} \mu_{\text{eff}}^y / 3kT; \quad (۴۲)$$

به معادله (۱۲.۹.۳) رجوع کنید. توجه شود که مشخصه دیامغناطیسی این پدیده، مستقل از علامت بار ذره است. بطور خاص، برای یک گاز الکترونی، پذیرفتاری خالص در دماهای بالا از جمع عبارت (۷) (البته با جایگزینی  $\mu_B$  به جای  $\mu^*$ ) و عبارت (۴۲) حاصل می‌شود:

$$\chi_{\infty} = \frac{n \left( \mu_B^y - \frac{1}{3} \mu_B'^y \right)}{kT} \quad (۴۳)$$

که در آن  $m'$  جرم مؤثر الکترونیهای سیستم مفروض است.

اکنون به بررسی این مسأله در همه دماها می‌پردازیم، اگرچه همچنان میدان مغناطیسی را ضعیف فرض می‌کنیم بطوری که  $\mu_{\text{eff}} B \ll kT$ . با این فرض، جمع (۳۱) را می‌توان با استفاده از فرمول جمع اولیو

$$\sum_{j=0}^{\infty} f\left(j + \frac{1}{4}\right) \simeq \int_0^{\infty} f(x) dx + \frac{1}{4} f'(0) \quad (۴۴)$$

محاسبه کرد. در نتیجه داریم

$$\ln \mathcal{L} = \frac{VeB}{h^y c} \times$$

$$\left[ \int_0^{\infty} dx \int_{-\infty}^{\infty} dp_z \ln \{ 1 + ze^{-\beta (\sqrt{2} \mu_{\text{eff}} Bx + p_z^2 / 2m)} \} - \frac{1}{\sqrt{2}} \beta \mu_{\text{eff}} B \int_{-\infty}^{\infty} \frac{dp_z}{z^{-1} e^{\beta (p_z^2 / 2m)} + 1} \right] \quad (۴۵)$$

جمله نخست مستقل از  $B$  است (با جابه‌جایی متغیرها از  $x$  به  $Bx = x'$  این موضوع روشن می‌شود). جمله دوم با جایگزینی  $\beta p_z^2 / 2m = y$  به عبارت

$$- \frac{\pi V (2m)^{3/2}}{6h^3} (\mu_{\text{eff}} B)^2 \beta^{1/2} \int_0^{\infty} \frac{y^{-1/2} dy}{z^{-1} e^y + 1} \quad (۴۶)$$

تبدیل می‌شود. بنابراین، پذیرفتاری (بر واحد حجم) میدان ضعیف گاز توسط عبارت

$$\begin{aligned} \chi &= \frac{M}{VB} = \frac{1}{\beta VB} \left( \frac{\partial}{\partial B} \ln \mathcal{Z} \right)_{z, V, T} \quad (۴۷) \\ &= - \frac{(2\pi m)^{3/2} \mu_{\text{eff}}^2}{3h^3 \beta^{1/2}} f_{1/2}(z) \end{aligned}$$

داده می‌شود که نتیجه مطلوب است. توجه کنید همانند قبل این اثر مستقل از علامت بار ذره، دیامغناطیسی است.

به ازای  $1 \ll z$ ، داریم  $f_{1/2}(z) \simeq z \simeq n \bar{\lambda}^3$ ؛ بنابراین نتیجه (۴۷) مجدداً حاصل شد. به ازای  $z \gg 1$  (که هم ارز با  $T \ll T_F$  است) داریم  $f_{1/2}(z) \approx (2/\pi^{1/2})(\ln z)^{1/2}$ ؛ بنابراین، خواهیم داشت

$$\chi_0 \approx - \frac{2\pi (2m)^{3/2} \mu_{\text{eff}}^2 \varepsilon_F^{1/2}}{3h^3} = - \frac{1}{4} n \mu_{\text{eff}}^2 / \varepsilon_F; \quad (۴۸)$$

در اینجا از این حقیقت که  $(\beta^{-1} \ln z) \simeq \varepsilon_F$  نیز استفاده شده است. توجه کنید که از نظر بزرگی، این نتیجه دقیقاً یک سوم نتیجه پارامغناطیسی متناظر - معادله (۶) را ببینید - است، البته به شرط آنکه  $\mu^*$  آن عبارت را با  $\mu_{\text{eff}}$  این رابطه مساوی بگیریم.

### ۳.۸. گاز الکترونی فلزات

یکی از سیستمهای فیزیکی که به کارگیری آمار فرمی - دیراک در آن موجب رفع بسیاری از تضادها و

ناسازگاریها شده، الکترونیهای هدایت فلزات است. به لحاظ تاریخی، نظریه الکترونی فلزات توسط درود<sup>۱</sup> (۱۹۰۰) و لورنتس<sup>۲</sup> (۱۹۰۴ و ۱۹۰۵) گسترش داده شد. آنان مکانیک آماری ماکسول و بولتزمن را برای گاز الکترونی به کار گرفتند و نتایج گوناگونی را از خواص فلزات استنتاج کردند. مدل درود-لورنتس چارچوب نظری مناسبی را برای فهم نسبی رفتار فیزیکی فلزات ایجاد کرد؛ با این وجود، این مدل هم با تضادها و ناسازگاریهای جدی چه از حیث کمی و چه از حیث کیفی مواجه شد. برای مثال، به نظر می رسید ظرفیت گرمایی مشاهده شده فلزات را می شود فقط بر اساس ارتعاشات شبکه، کاملاً محاسبه کرد و هیچ نیازی به در نظر گرفتن سهم گاز الکترونی نیست. به هر حال، بر مبنای قضیه همپاری، در نظریه اصرار بر این بود که باید برای هر الکترون موجود در گاز الکترونی، یک سهم انرژی حرارتی میانگین  $\frac{3}{2}kT$  در نظر گرفته شود و بنابراین سهمی به اندازه  $\frac{3}{4}kT$  در ظرفیت گرمایی فلز ایجاد می شد. بطور مشابه، انتظار می رفت گاز الکترونی به سبب گشتاور مغناطیسی ذاتی  $\mu_B$  الکترونها، از خود پدیده پارامغناطیسی نشان دهد. مطابق نظریه کلاسیکی، پذیرفتاری پارامغناطیسی را می توان از جانشینی  $\mu_B$  به جای  $\mu^*$  در فرمول (۷.۲.۸) به دست آورد. در عوض، پذیرفتاری یک فلز نافرومغناطیسی طبیعی، نه فقط مستقل از دما بود بلکه بزرگی ای داشت که در دمای اتاق بسختی به یک درصد مقدار انتظاری می رسید.

همچنین، می توان نظریه درود-لورنتس را برای مطالعه خواص انتقالی فلزات مثل هدایت حرارتی  $K$  و هدایت الکتریکی  $\sigma$  به کار برد. گرچه نتایج هدایت منفرد چندان امیدوارکننده نبودند، اما نسبتشان با قانون تجربی ویدمن<sup>۳</sup> و فرانتز<sup>۴</sup> (۱۸۵۳) منطبق بود. بر اساس این قانون که توسط لورنتس (۱۸۷۲) فرمول بندی شد، کمیت  $K/\sigma T$  یک ثابت (جهانی) است. مقدار نظری این کمیت که عموماً به عدد لورنتس مشهور است، برابر  $1.0 \times 10^{-13} \text{ e.s.u./deg}^2$  است؛ به هر حال مقادیر متناظر تجربی برای اکثر فلزات قلیایی و قلیایی خاکی (فلزات زمین) حول مقدار متوسط  $2.72 \times 10^{-13} \text{ e.s.u./deg}^2$  پراکنده است. باز هم یک ویژگی نامناسب دیگر نظریه کلاسیکی: عدم قطعیت در تخصیص مقدار مناسب به مسیر آزاد میانگین الکترونها در یک فلز معین و عدم قطعیت در نسبت دادن یک وابستگی دمایی مناسب به آن. به این دلایل تا هنگامی که سرنخهای صحیح توسط سامرفلد (۱۹۲۸) داده نشده بود، مسأله خواص انتقالی فلزات در وضعیت خوشایندی قرار نداشت.

مهمترین تغییری که توسط سامرفلد برای توصیف گاز الکترونی فلزات انجام شد، جانشانی آمار ماکسول-بولتزمن با آمار فرمی-دیراک بود. با اندکی ذکاوت او توانست همه چیز را بدرستی بیابد. برای اینکه ببینیم چگونه این کار انجام شد، قبل از هر چیز انرژی فرمی گاز الکترونی را در یک فلز نوعی (مثلاً

1. Drude

2. Lorentz

3. Wiedemann

4. Franz

سدیم) تخمین می‌زنیم. با مراجعه به معادله (۲۴.۱.۸) با  $g = 2$ ، خواهیم داشت

$$\varepsilon_F = \left( \frac{3N}{8\pi V} \right)^{2/3} \frac{h^2}{2m'} \quad (1)$$

که در آن  $m'$  جرم موثر الکترون موجود در گاز است.<sup>[۳]</sup> در مورد شبکه‌های مکعبی، چگالی الکترون  $N/V$  را می‌توان به صورت

$$\frac{N}{V} = \frac{n_e n_a}{a^3} \quad (2)$$

نوشت که در آن  $n_e$  تعداد الکترونهاى هدایت به‌ازای هر اتم،  $n_a$  تعداد اتمها در واحد سلول و  $a$  ثابت شبکه (یا طول سلول) است.<sup>[۴]</sup> برای سدیم  $n_e = 1$ ،  $n_a = 2$ ،  $a = 4.29 \text{ \AA}$ ؛ با جایگذاری این اعداد در (۲) و  $m' = 0.98 m_e$ ، از (۱) خواهیم داشت

$$(\varepsilon_F)_{\text{Na}} = 5.03 \times 10^{-12} \text{ erg} = 3.14 \text{ eV}. \quad (3)$$

از این رو برای دمای فرمی گاز خواهیم داشت

$$(T_F)_{\text{Na}} = (1.16 \times 10^4) \times \varepsilon_F \text{ (برحسب eV)} = 3.64 \times 10^4 \text{ K} \quad (4)$$

که بطور محسوسی از دمای اتاق  $T$  (تقریباً برابر با  $3 \times 10^2 \text{ K}$ ) بزرگتر است. نسبت  $T/T_F$  از مرتبهٔ یک درصد است، از این رو الکترونهاى هدایت سدیم یک سیستم فرمیونی شدیداً تبهگن را تشکیل می‌دهند. در حقیقت، این بیان برای همهٔ فلزات صادق است، زیرا دمای فرمی آنها عموماً از مرتبهٔ  $10^4$  تا  $10^5 \text{ K}$  است.

اکنون، تنها این حقیقت که گاز الکترونی داخل فلزات سیستم فرمیونی شدیداً تبهگن است، برای تشریح برخی مشکلات اساسی نظریهٔ لورنتس - درود کفایت می‌کند. برای مثال، گرمای ویژهٔ این گاز دیگر نه از فرمول کلاسیکی  $C_V = \frac{3}{2} Nk$ ، بلکه از معادلهٔ (۳۹.۱.۸) یعنی

$$C_V = \frac{\pi^2}{4} Nk(kT/\varepsilon_F) \quad (5)$$

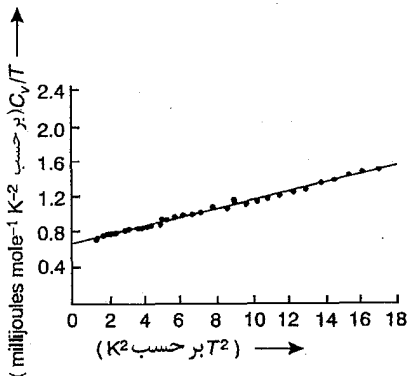
به‌دست می‌آید. بوضوح نتیجهٔ جدید از نظر اندازه بسیار کوچکتر است، زیرا در دماهای معمولی  $(kT/\varepsilon_F) \equiv (T/T_F) = O(10^{-2})$  و بنابراین بسیار غیر منتظره است که در دماهای معمولی، گرمای ویژهٔ فلزات توسط مدهای ارتعاشی شبکه تعیین شود و سهم الکترونهاى هدایت بسیار اندک باشد. البته همزمان با کاهش دما، گرمای ویژهٔ ناشی از ارتعاشات شبکه هم کاهش می‌یابد و سرانجام بطور محسوسی از مقدار کلاسیکی‌اش کوچکتر می‌شود؛ بخش ۳.۷ و بویژه شکل ۸.۷ را نگاه کنید. مرحلهٔ مهم، هنگامی است که این دو سهم که هر دو غیر کلاسیکی‌اند، به‌لحاظ اندازه با هم قابل مقایسه



می‌شوند. نهایتاً در دماهای بسیار پایین، گرمای ویژه ناشی از ارتعاشات شبکه متناسب با  $T^3$  می‌شود که حتی کوچکتر از گرمای ویژه الکترونی - که متناسب با  $T^1$  بوده - است. در حالت کلی، می‌توان گرمای ویژه دمای پایین یک فلز را به صورت

$$C_V = \gamma T + \delta T^3 \quad (۶)$$

نوشت که در آن  $\gamma$  توسط معادله (۵) داده می‌شود (یا بطور بهتر از فرمول عمومی مسأله ۱۳.۸ به دست می‌آید) در حالی که ضریب  $\delta$ ، از معادله (۲۳.۳.۷) تعیین می‌گردد. بنابراین، انتظار می‌رود در تعیین تجربی گرمای ویژه فلزات در دماهای پایین، نه فقط نتیجه نظری مبتنی بر آمار کوانتومی بررسی شود بلکه برخی از پارامترهای مسأله نیز ارزیابی گردند. چنین ارزیابی‌هایی را دانشمندان دیگری نیز انجام دادند. کوراک<sup>۱</sup> و همکارانش (۱۹۵۵) روی مس، نقره و طلا در محدوده دمایی ۱ K تا ۵ K کار کردند که نتایج کارشان در مورد مس در شکل ۴.۸ نشان داده شده است. این حقیقت که نمودار  $(C_V/T)$  بر حسب  $T^2$  خیلی خوب با خط راست تقریب زده می‌شود، فرمول نظری (۶) را تأیید می‌کند. به علاوه، شیب این خط مقدار ضریب  $\delta$  را به دست می‌دهد که از آن می‌توان دمای دمای فلز  $\Theta_D$  را استخراج کرد. برای مس  $\Theta_D = (343.8 \pm 0.5) K$  به دست می‌آید که بطور مطلوبی با تخمین نظری لگتون<sup>۲</sup> (۳۴۵ K) که بر مبنای ثابتهای کشسانی فلز به دست آمده، قابل مقایسه است. محل تقاطع روی محور  $(C_V/T)$  مقدار ضریب  $\gamma$  یعنی  $0.688 \pm 0.002$  millijoule mole<sup>-1</sup> deg<sup>-2</sup> را به دست می‌دهد که با تخمین جونز<sup>۳</sup> یعنی  $0.69$  millijoule mole<sup>-1</sup> deg<sup>-2</sup> (که بر مبنای محاسبات چگالی حالات به دست آمده) بطور مطلوبی توافق دارد.



■ شکل ۴.۸. گرمای ویژه مشاهده شده مس در گستره دمایی ۱ K تا ۴ K (بر اساس تحقیقات کوراک و همکارانش، ۱۹۵۵).

الگوی عمومی رفتار مغناطیسی گاز الکترونی در فلزات نافرومغناطیسی را نیز می‌توان به همین صورت

فهمید. با توجه به طبیعت شدیداً تبهگن گاز، پذیرفتاری مغناطیسی  $\chi$  توسط نتیجهٔ پاؤولی (۶.۲.۸) به اضافهٔ نتیجهٔ لاندو (۴۸.۲.۸) داده می‌شود (نه توسط نتیجهٔ کلاسیکی (۷.۲.۸)). در تطابق کامل با مشاهده، نتیجهٔ جدید (یک) مستقل از دماست و (دو) به لحاظ بزرگی بطور محسوسی از مقدار کلاسیکی کوچکتر است.

راجع به خواص انتقالی  $K$  و  $\sigma$ ، نظریهٔ جدید دوباره به قانون ویدمن - فرانز رهنمون می‌شود؛ به هر حال، عدد لورنتس به جای مقدار کلاسیکی  $(k/e)^2$ ، به مقدار  $(k/e)^2 (\pi^2/3)$  تبدیل می‌شود. مقدار نظری نتیجه‌شده، یعنی  $2.71 \times 10^{-13}$  e.s.u./deg<sup>2</sup> خیلی به مقدار میانگین تجربی که قبلاً ذکر شد، نزدیک است. البته، وضعیت هدایت ویژه و مسیر آزاد میانگین الکترونها تا هنگام ارائهٔ نظریهٔ بلاخ (۱۹۲۸) که در آن برهمکنش بین گاز الکترونی و سیستم یونی فلز به حساب آمد، بهبود زیادی حاصل نکرد. نظریهٔ فلزات دائماً پیشرفته و پیشرفته‌تر شد؛ به هر حال نکتهٔ مهم این است که توسعهٔ آن مدیون به کارگیری آمار جدید است.

قبل از خاتمهٔ این بحث، بطور مختصر راجع به پدیدهٔ ترمویونی و گسیل فوتوالکتریک (الکترونها) از فلزات بحث می‌کنیم. با توجه به این حقیقت که گسیل الکترونی بطور خود بخودی اتفاق نمی‌افتد، استنباط می‌شود که الکترونها در داخل فلز با نوعی «سد پتانسیل» ناشی از یونها مواجهند. جزئیات انرژی پتانسیل الکترون داخل سد به ساختار فلز مفروض بستگی دارد. به هر حال برای مطالعهٔ گسیل الکترونی نیازی به جزئیات نیست، بلکه به جای آن فرض می‌کنیم انرژی پتانسیل الکترون در سرتاسر داخل فلز ثابت (در یک مقدار منفی، مثلاً  $-W$ ) است و در سطح بطور ناپیوسته به صفر تغییر می‌کند. بنابراین، مادامی که الکترونها داخل فلز هستند، آزادانه و مستقل از یکدیگر حرکت می‌کنند؛ اما وقتی یکی از آنها به سطح فلز نزدیک می‌شود و تلاش می‌کند که بگریزد، با سد پتانسیلی به ارتفاع  $W$  مواجه می‌گردد. از این رو، فقط آن الکترونهايي که انرژی جنبشی (با سرعت عمود بر سطح) آنها از  $W$  بزرگتر باشد، می‌توانند امیدوار باشند که از سد سطح عبور کنند. در دماهای معمولی، بویژه در غیاب تحریک خارجی، تعداد چنین الکترونهايي بسیار اندک است، بطوری که عملاً هیچ گسیل خودبخودی از فلزات وجود ندارد. در دماهای بالا خصوصاً در حضور تحریک خارجی، جمعیت چنین الکترونهايي در فلز مفروض می‌تواند چنان زیاد شود که یک گسیل قابل ملاحظه ایجاد گردد؛ حال، می‌توانیم از پدیده‌هایی به نام اثر ترمویونی و اثر فوتوالکتریک صحبت کنیم.

به بیان دقیقتر، این پدیده پدیده‌ای تعادلی نیست، زیرا الکترونها دائماً از سطح فلز شارش می‌کنند. به هر حال، اگر تعداد الکترونهايي که در یک بازهٔ زمانی مفروض از دست می‌روند در مقایسه با جمعیت کل آنها در فلز کوچک باشد، بزرگی جریان گسیلی را می‌توان با فرض اینکه گاز داخل در حالت تعادل حرارتی شبه ایستا قرار دارد، محاسبه کرد. روند ریاضی این محاسبه خیلی شبیه به آن چیزی است که در بخش ۴.۶ آمد (برای تعیین آهنگ برون‌پخشی  $R$  ذرات گاز از طریق روزنه‌ای در دیوارهٔ ظرف). با این

حال یک تفاوت وجود دارد: در حالی که در برون پخشی، هر ذره‌ای با  $u_z > 0$  که خود را به‌روزنه برساند، می‌تواند بدون مشکل خارج شود، اما در اینجا باید  $u_z > (\gamma W/m)^{1/2}$  باشد تا ذرات مورد نظر بتوانند بطور موفقیت آمیز از سد پتانسیل سطح عبور کنند. افزون بر این حتی اگر این شرط برآورده شود، هیچ تضمینی نیست که ذره با آسانی بگریزد، زیرا احتمال بازتاب به طرف داخل را نمی‌توان نادیده گرفت. به هر حال، در ادامه بحث چنین احتمالی را بررسی نمی‌کنیم؛ اگر به مقایسه عددی نظریه با تجربه علاقمند هستید، باید نتایج به دست آمده در اینجا را در ضریب  $(1-r)$  ضرب کنید که  $r$  ضریب انعکاس سطح است.

(الف) گسیل ترمویونی (اثر ریچاردسون)<sup>۱</sup>

تعداد الکترونهاى گسیلى بر واحد سطح در واحد زمان سطح فلز توسط

$$R = \int_{p_z=(\gamma m W)^{1/2}}^{\infty} \int_{p_x=-\infty}^{\infty} \int_{p_y=-\infty}^{\infty} \left\{ \frac{\gamma dp_x dp_y dp_z}{h^3} \frac{1}{e^{(\epsilon - \mu)/kT} + 1} \right\} u_z \quad (7)$$

داده می‌شود. به عبارت متناظر در بخش ۴.۶ مراجعه کنید. انتگرالگیری روی متغیرهای  $p_x$  و  $p_y$  را می‌توان با تغییر به مختصات قطبی  $(p', \phi)$  انجام داد. نتیجه عبارت است از:

$$\begin{aligned} R &= \frac{\gamma}{h^3} \int_{p_z=(\gamma m W)^{1/2}}^{\infty} \frac{p_z}{m} dp_z \int_{p'=0}^{\infty} \frac{2\pi p' dp'}{\exp\{[(p'^2/\gamma m) + (p_z^2/\gamma m) - \mu]/kT\} + 1} \\ &= \frac{4\pi kT}{h^3} \int_{p_z=(\gamma m W)^{1/2}}^{\infty} p_z dp_z \ln[1 + \exp\{\mu - p_z^2/\gamma m\}/kT\}] \\ &= \frac{4\pi m kT}{h^3} \int_{\epsilon_z=W}^{\infty} d\epsilon_z \ln[1 + e^{(\mu - \epsilon_z)/kT}]. \end{aligned} \quad (8)$$

بسیار اتفاق می‌افتد که جمله‌نمایی داخل لگاریتم، در همه دماهای مورد نظر، خیلی از واحد کوچکتر باشد؛ به بند ۵ بخش یادداشتها نگاه کنید. بنابراین،  $\ln(1+x) \approx x$  و عبارت ۸ به صورت خواهد شد:

$$R = \frac{4\pi m kT}{h^3} \int_{\epsilon_z=W}^{\infty} d\epsilon_z e^{(\mu - \epsilon_z)/kT}$$

$$= \frac{4\pi m k^3 T^3}{h^3} e^{(\mu - W)/kT} \quad (۹)$$

پس، جریان ترمویونی توسط

$$J = eR = \frac{4\pi m e k^3}{h^3} T^3 e^{(\mu - W)/kT} \quad (۱۰)$$

داده می‌شود؛ فقط در این مرحله است که تفاوت بین آمار کلاسیکی و آمار فرمی واقعاً خودش را نشان می‌دهد. در مورد آمار کلاسیکی، فوگاستیتی گاز توسط

$$z \equiv e^{\mu/kT} = \frac{n\lambda^3}{g} = \frac{nh^3}{2(\sqrt{2\pi m kT})^{3/2}} \quad (۱۱)$$

داده می‌شود (معادله (۴.۱.۸) را با  $z \approx z_{\text{class}}(z)$  ببینید). بر این اساس

$$J_{\text{class}} = ne \left( \frac{k}{2\pi m} \right)^{1/2} T^{1/2} e^{-\phi/kT} \quad (\phi = W). \quad (۱۲)$$

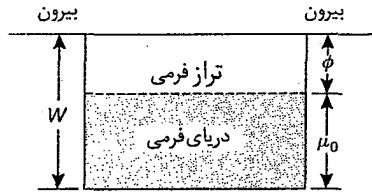
در مورد آمار فرمی، پتانسیل شیمیایی (شدیداً تنه‌کن) گاز الکترونی عملاً مستقل از دما بوده و خیلی نزدیک به انرژی فرمی گاز است ( $\mu \approx \mu_0 \equiv \varepsilon_F$ ). بر این اساس

$$J_{\text{F.D.}} = \frac{4\pi m e k^3}{h^3} T^3 e^{-\phi/kT} \quad (\phi = W - \varepsilon_F). \quad (۱۳)$$

کمیت  $\phi$  را عموماً تابع کار فلز می‌نامند. طبق (۱۲)،  $\phi$  دقیقاً مساوی ارتفاع سد تراز است؛ طبق (۱۳)  $\phi$  برابر با ارتفاع سد بالای تراز فرمی است (شکل ۵.۸ را ببینید).

نتایج نظری نهفته در معادلات (۱۲) و (۱۳) از پاره‌های جهات مهم با هم متفاوتند. به نظر می‌رسد چشمگیرترین تفاوت، در وابستگی دمایی چگالی جریان ترمویونی  $J$  باشد. در واقع، در اینجا عمده وابستگی از عامل  $\exp(-\phi/kT)$  ناشی می‌شود، بطوری که هرگاه  $\ln(J/T^{3/2})$  را برحسب  $(1/T)$ ، یا  $\ln(J/T^2)$  را برحسب  $(1/T)$  رسم کنیم، در هر مورد انطباق خوبی با خط راست وجود خواهد داشت. بنابراین، از دیدگاه وابستگی دمایی  $J$  انتخاب بین (۱۲) و (۱۳) بسیار سخت است. به هر حال، اگر فرمول (۱۲) به کار رود، شیب خط تجربی مستقیماً مقدار  $W$  را به ما می‌دهد و اگر (۱۳) به کار رود، مقدار  $(W - \varepsilon_F)$  را خواهد داد. اکنون مقدار  $W$  را می‌توان مستقلاً تعیین کرد، برای مثال از مطالعه «ضرب شکست امواج دوبروی وابسته به باریکه الکترونی اصابت کننده به فلز». برای باریکه الکترونی با انرژی جنبشی اولیه  $E$  داریم

$$\lambda_{\text{out}} = \frac{h}{\sqrt{2mE}}, \quad \lambda_{\text{in}} = \frac{h}{\sqrt{2m(E+W)}} \quad (۱۴)$$

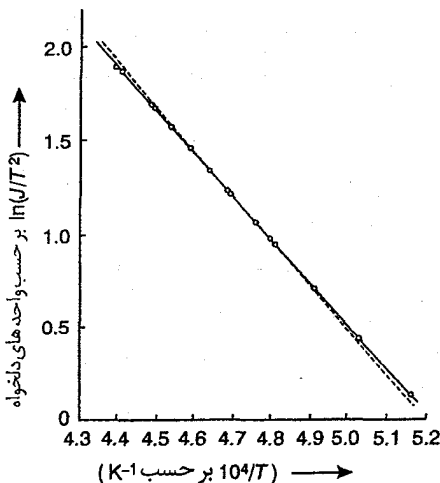


■ شکل ۵.۸. تابع کار  $\phi$  یک فلز، معرف ارتفاع سد تراز بالای تراز فرمی است.

بطوری که ضریب شکست فلز توسط

$$n = \frac{\lambda_{\text{out}}}{\lambda_{\text{in}}} = \left( \frac{E + W}{E} \right)^{1/2} \quad (15)$$

داده می‌شود. با مطالعه پراش الکترونی به‌ازای مقادیر مختلف  $E$ ، می‌توانیم مقدار مناسب  $W$  را به‌دست آوریم. با استفاده از این روش، داویسون<sup>۱</sup> و گرمر<sup>۲</sup> (۱۹۲۷) مقدار  $W$  را برای چندین فلز استخراج کردند. برای مثال، آنان برای تنگستن مقدار  $W \approx 13.5 \text{ eV}$  را به‌دست آوردند. نتایج تجربی گسیل ترمویونی تنگستن در شکل ۶.۸ نشان داده شده است. مقدار  $\phi$  ای که از شیب خط تجربی به‌دست می‌آید، در حدود  $4.5 \text{ eV}$  بود. اختلاف زیاد این دو مقدار بوضوح نشان می‌دهد که فرمول کلاسیکی (۱۲) به‌کار نمی‌آید. اینکه فرمول آمار کوانتومی (۱۳) به‌کار می‌رود، از این حقیقت که انرژی فرمی تنگستن خیلی نزدیک  $9 \text{ eV}$  است مورد تأیید قرار می‌گیرد؛ طوری که مقدار  $4.5 \text{ eV}$  برای تابع کار تنگستن بدرستی از تفاضل عمق  $W$  سد پتانسیل و انرژی فرمی  $\epsilon_F$  داده می‌شود. به‌عنوان مثالی دیگر، مقدار تجربی تابع کار نیکل حدود  $5.0 \text{ eV}$  است، درحالی‌که تخمین نظری برای انرژی فرمی آن حدود  $11.8 \text{ eV}$  است. بر این اساس، عمق چاه پتانسیل نیکل باید در حدود  $16.8 \text{ eV}$  باشد. در واقع مقدار تجربی  $W$  که از مطالعه پراش الکترونی در نیکل به‌دست می‌آید،  $(1 \pm 1) \text{ eV}$  است. [۵]



■ شکل ۶.۸. جریان ترمویونی تنگستن به‌عنوان تابعی از دمای فلز. خط پیوسته متناظر با  $r = \frac{1}{4}$  و خط چین متناظر با  $r = 0$  است؛  $r$  ضریب انعکاس سطح است.

تفاوت دوم بین فرمول (۱۲) و (۱۳) مربوط به مقدار واقعی جریان حاصل است. از این نظر، فرمول کلاسیکی کاملاً با شکست مواجه می‌شود، درحالی‌که فرمول آمار کوانتومی بطور معقولی خوب رفتار می‌کند. مقدار ضریب ثابت در فرمول آخری عبارت است از:

$$\frac{4\pi mek^2}{h^3} = 120.4 \text{ amp cm}^{-2} \text{ deg}^{-2}; \quad (16)$$

البته این را هنوز باید در ضریب تراگسیل  $(1-r)$  ضرب کرد. عدد تجربی متناظر برای اکثر فلزات با سطح تمیز شده، در محدوده  $60$  تا  $120 \text{ amp cm}^{-2} \text{ deg}^{-2}$  است.

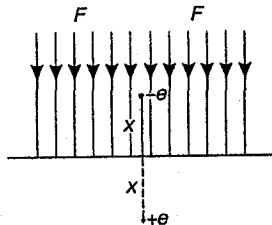
سرانجام، تأثیر یک میدان الکتریکی تقریباً قوی را روی گسیل ترمیونی از فلزات بررسی می‌کنیم (این اثر، اثر شاتکی<sup>۱</sup> نامیده می‌شود). شدت میدان الکتریکی را با  $F$  نمایش می‌دهیم و میدان را یکنواخت و عمود بر سطح فلز فرض می‌کنیم؛ حال، اختلاف  $\Delta$  بین انرژی پتانسیل الکترونی که به فاصله  $x$  روی سطح قرار دارد و الکترونی که درون فلز قرار گرفته، با رابطه

$$\Delta(x) = W - eFx - \frac{e^2}{4x} \quad (x > 0) \quad (17)$$

داده می‌شود که در آن، جمله نخست ناشی از چاه پتانسیل فلز، جمله دوم ناشی از میدان (جاذبه) حاضر و جمله سوم ناشی از جاذبه بین الکترون رونده و «تصویر» القایی آن در فلز است؛ شکل ۷.۸ را ببینید. مقدار بیشینه تابع  $\Delta(x)$  در  $x = (e/4F)^{1/2}$  اتفاق می‌افتد، به گونه‌ای که

$$\Delta_{\max} = W - e^{3/2} F^{1/2}; \quad (18)$$

بنابراین، میدان بطور مؤثری ارتفاع سد پتانسیل را به اندازه  $e^{3/2} F^{1/2}$  کاهش می‌دهد. همچنین، کاهش متناظری هم باید در تابع کار رخ دهد.



■ شکل ۷.۸. یک نمودار شماتیک برای توضیح اثر شاتکی.

بر این اساس، چگالی جریان ترمیونی در حضور میدان  $F$  بیشتر از چگالی جریان ترمیونی در غیاب

میدان است:

$$J_F = J_0 \exp(e^{3/2} F^{1/2} / kT). \quad (19)$$

بنابراین، ترسیم  $\ln(J_F/J_0)$  برحسب  $(F^{1/2}/T)$  باید خط راستی با شیب  $e^{3/2}/k$  باشد. دوبروین<sup>۱</sup> (۱۹۲۸) با کار روی این خطوط مقدار  $4.84 \times 10^{-10}$  e.s.u. را برای بار الکترون به دست آورد که بسیار نزدیک به مقدار واقعی  $e$  است.

نظریه اثر شاتکی به گونه‌ای که در اینجا ذکر شد، تا میدانهای کمتر از  $10^6$  volts/cm معتبر است. برای میدانهای بزرگتر از این مقدار اصطلاحاً گسیل سرد رخ می‌دهد. به این معنا که اکنون میدان الکتریکی به اندازه‌ای قوی است که می‌تواند عملاً سد پتانسیل را بی‌تأثیر کند؛ برای مطالعه جزئیات، فالر و نوردیم<sup>۲</sup> (۱۹۲۸) را ببینید.

### (ب) تابش فوتوالکتریک (اثر هالواج<sup>۳</sup>)

وضعیت فیزیکی گسیل فوتوالکتریک با مورد گسیل ترمویونی فرق می‌کند. در مورد گسیل ترمویونی، یک عامل خارجی یعنی باریکه فوتونی نور فرودی وجود دارد. این فوتونها، به الکتردهای داخل فلز در عبور از سد پتانسیل سطحی کمک می‌کنند. اکنون، شرطی که باید توسط مولفه تکانه  $P_z$  الکترون برآورده شود تا الکترون از فلز فرار کند، عبارت است از

$$(P_z^2/2m) + hv > W \quad (20)$$

که  $\nu$  فرکانس نور فرودی (که تک‌رنگ فرض می‌شود) است. با استفاده از همان روشی که در گسیل ترمویونی به کار رفت، به جای (۸) خواهیم داشت

$$R = \frac{4\pi m k T}{h^3} \int_{\varepsilon_z = W - hv}^{\infty} d\varepsilon_z \ln[1 + e^{(\mu - \varepsilon_z)/kT}]. \quad (21)$$

این انتگرال را نمی‌توانیم مانند روش متناظر قبلی تقریب بزیم؛ در اینجا انتگرالده به همین صورت باقی می‌ماند. با این حال بهتر است برحسب متغیر جدید  $x$  که

$$x = (\varepsilon_z - W + hv) / kT \quad (22)$$

بازنویسی شود:

$$R = \frac{4\pi m (kT)^2}{h^3} \int_0^{\infty} dx \ln \left[ 1 + \exp \left\{ \frac{h(\nu - \nu_0)}{kT} - x \right\} \right] \quad (23)$$

که در آن

$$h\nu_0 = W - \mu \simeq W - \varepsilon_F = \phi. \quad (۲۴)$$

کمیت  $\phi$  را به‌عنوان تابع کار (ترمیونی) فلز و به‌تبع آن، فرکانس مشخصه  $\nu_0 (= \phi/h)$  را به‌عنوان فرکانس آستانه برای گسیل فوتوالکتریک فلز می‌شناسیم. بنابراین، چگالی جریان گسیل فوتوالکتریک توسط

$$J = \frac{4\pi m e k^3}{h^3} T^3 \int_0^{\infty} dx \ln(1 + e^{\delta - x}) \quad (۲۵)$$

داده می‌شود که در آن

$$\delta = h(\nu - \nu_0) / kT. \quad (۲۶)$$

با انتگرالگیری جزء‌به‌جزء از آن خواهیم داشت

$$\int_0^{\infty} dx \ln(1 + e^{\delta - x}) = \int_0^{\infty} \frac{x dx}{e^{x-\delta} + 1} \equiv f_{\nu}(e^{\delta}); \quad (۲۷)$$

معادله (۶.۱.۸) را ببینید. بر این اساس، خواهیم داشت

$$J = \frac{4\pi m e k^3}{h^3} T^3 f_{\nu}(e^{\delta}). \quad (۲۸)$$

به‌ازای  $h(\nu - \nu_0) \gg kT$ ،  $e^{\delta} \gg 1$  و  $f_{\nu}(e^{\delta}) \approx \delta^2/2$ ؛ لم سامرفلد را ببینید (معادله (۱۱) پیوست (ث)). حال، معادله (۲۸) به‌صورت زیر خواهد شد:

$$J \approx \frac{4\pi m e}{h} (\nu - \nu_0)^2 \quad (۲۹)$$

که کاملاً مستقل از  $T$  است؛ بنابراین، هنگامی که انرژی کوانتومی نور خیلی بزرگتر از تابع کار فلز شود، دمای گاز الکترونی، یک پارامتر «مردده» مسأله می‌شود. در حدی دیگر، هنگامی که  $\nu < \nu_0$  و  $kT \gg |h\nu - \nu_0|$ ، آنگاه  $e^{\delta} \ll 1$  و  $f_{\nu}(e^{\delta}) \approx e^{\delta}$ . بنابراین، معادله (۲۸) به‌صورت زیر خواهد شد:

$$J \approx \frac{4\pi m e k^3}{h^3} T^3 e^{(h\nu - \phi)/kT} \quad (۳۰)$$

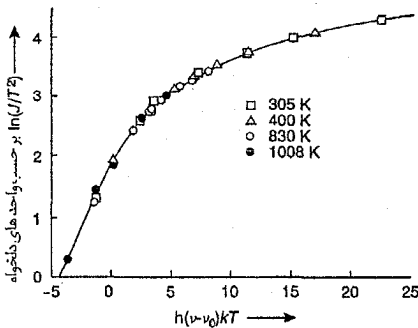
که همان چگالی جریان ترمیونی (۱۳) است که توسط عامل فوتونی  $\exp(h\nu/kT)$  افزایش یافته است؛ به‌عبارت دیگر، بجز تابع کار تقلیل‌یافته  $\phi' (= \phi - h\nu)$ ، وضعیت کاملاً شبیه به‌مورد گسیل ترمیونی است. در فرکانس آستانه  $(\nu = \nu_0)$ ،  $\delta = 0$  و  $f_{\nu}(e^{\delta}) = f_{\nu}(1) = \pi^2/12$ ؛ معادله (۱۴) پیوست (ث)



را ببینید. معادله (۲۸) به ازای  $z = 1$  به صورت زیر خواهد بود

$$J_0 = \frac{\pi^2 m e k^2}{3 h^3} T^2. \quad (31)$$

در شکل ۸.۸ نتایج تجربی گسیل فوتوالکتریک پالادیوم ( $\phi = 4.97 \text{ eV}$ ) رسم شده است. توافق با نظریه، عالی است. لازم به ذکر است که نمودار به ازای مشاهداتی با  $\nu < \nu_0$  رسم شده است. به ازای فرکانسهایی حتی کوچکتر از فرکانس آستانه، جریان فوتونی محدودی به دست می آید. این موضوع کاملاً با مدلی که در اینجا ارائه شد سازگار است. دلیل این مطلب بر این حقیقت استوار است که در هر دمای محدود  $T$  در سیستم، کسر معقولی از الکترونها که انرژی  $\varepsilon$  آنها در مقایسه با انرژی فرمی  $\varepsilon_F$  از مرتبه  $kT$  است، وجود دارد. بنابراین، اگر کوانتوم نوری  $h\nu$  توسط یکی از این الکترونها جذب شود، آنگاه شرط (۲۰) برای گسیل فوتو حتی به ازای  $h\nu < (W - \varepsilon_F) = h\nu_0$  برآورده می شود. البته، اختلاف انرژی  $h(\nu_0 - \nu)$  نباید خیلی از چند  $kT$  بیشتر باشد، در غیر این صورت نوع مناسب الکترونها بسیار اندک در دسترس خواهد بود. بنابراین، به شرط اینکه  $h(\nu_0 - \nu) = O(kT)$  باشد، جریان فوتونی محدودی را برای تابش با فرکانسهایی کمتر از فرکانس آستانه انتظار داریم.



■ شکل ۸.۸. جریان فوتوالکتریک پالادیوم به صورت تابعی از کمیت  $h(\nu_0 - \nu) / kT$  نمودار شامل داده‌هایی در چندین دمای  $T$  به ازای فرکانسهایی گوناگون  $\nu$  است.

نمودار نشان داده شده در شکل ۸.۸، یعنی  $\ln(J/T^2)$  بر حسب  $\delta$  را عموماً «نمودار فالر» می نامند. از تطبیق داده‌های فوتوالکتریک مشاهده شده با این نمودار، می توان فرکانس مشخصه  $\nu_0$  و بنابراین تابع کار  $\phi$  فلز مفروض را به دست آورد. قبلاً مشاهده کرده ایم که تابع کار یک فلز را می توان از داده‌های ترمیونی هم استخراج نمود. توافق کامل بین این دو مجموعه از نتایج به دست آمده برای تابع کار فلزات گوناگون، رضایت بخش است.

#### ۴.۸. تعادل آماری ستارگان کوتوله سفید

از نظر تاریخی، آمار فرمی نخستین بار در حوزه اختر فیزیک (فالر، ۱۹۲۶)، هنگام مطالعه تعادل

ترمودینامیکی ستارگان کوتوله سفید (ستارگانی با اندازه کوچک که بطور غیرطبیعی کم رنگند (سفید)) به کار رفت. الگوی عمومی رابطه رنگ - درخشندگی بین ستارگان، چنان است که انتظار می رود ستاره‌ای با رنگ قرمز، «کدر» باشد، درحالی که ستاره‌ای با رنگ سفید، «درخشان» باشد. به هر حال، ستارگان کوتوله سفید، استثنای آشکاری برای قاعده‌اند. دلیل این امر برای حقیقت استوار است که این ستارگان، ستارگان نسبتاً قدیمی‌ای هستند که محتوای هیدروژن آنها کم و بیش مصرف شده است. این مطلب موجب می شود که برهمکنشهای گرما هسته‌ای در آنها با سرعت خیلی کمتری انجام شود، طوری که نور آنها از آنچه انتظار می رود کم رنگتر است. در این مرحله، ستاره کوتوله سفید عمدتاً محتوی هلیوم است؛ درخشندگی کم، اکثراً از انرژی گرانشی آزاد شده (ناشی از انقباض آرام این ستاره‌ها) حاصل می شود (این سازوکار نخستین بار توسط کلونین در سال ۱۸۶۱ تحت عنوان منبع «ممکن» انرژی برای همه ستاره‌ها پیشنهاد شد).

یک مدل نوعی - و قدری ایده آل - از ستاره کوتوله سفید، شامل جرم  $M$  (تقریباً برابر با  $10^{33} \text{ g}$ ) از هلیومی است که در داخل یک گوی به چگالی جرمی  $\rho$  (تقریباً برابر با  $10^7 \text{ g cm}^{-3}$ ) و دمای مرکزی  $T$  (تقریباً برابر با  $10^7 \text{ K}$ ) قرار دارد. حال، دمایی از مرتبه  $10^7 \text{ K}$  متناظر با انرژی حرارتی میانگین (بر ذره) از مرتبه  $10^3 \text{ eV}$  است. این مقدار انرژی بسیار بیشتر از انرژی مورد نیاز برای یونش یک اتم هلیوم است. بنابراین، عملاً تمام هلیوم موجود در ستاره در حالت کاملاً یونیده قرار دارد. پس، اجزای میکروسکوپی ستاره را می توان به صورت  $N$  الکترون (هر کدام به جرم  $m$ ) و  $\frac{1}{2}N$  هسته هلیوم (هر کدام به جرم تقریبی  $4m_p$ ) فرض کرد. بنابراین، جرم ستاره توسط

$$M \simeq N(m + 2m_p) \simeq 2Nm_p \quad (1)$$

داده می شود. از این رو چگالی الکترونی از

$$n = \frac{N}{V} \simeq \frac{M/2m_p}{M/\rho} = \frac{\rho}{2m_p} \quad (2)$$

تعیین می شود. بنابراین، مقدار نوعی چگالی الکترونی کوتوله‌های سفید از مرتبه  $10^{30}$  الکترون بر  $\text{cm}^3$  خواهد بود. پس، برای تکانه فرمی گاز الکترونی خواهیم داشت (معادله (۲۳.۱.۸) را با  $g=2$  ببینید)

$$p_F = \left( \frac{3n}{8\pi} \right)^{1/3} h = O(10^{-17}) \text{ g cm sec}^{-1} \quad (3)$$

که تاحدودی با تکانه مشخصه  $mc$  یک الکترون قابل مقایسه است. متناظراً انرژی فرمی  $\epsilon_F$  گاز الکترونی با انرژی سکون  $mc^2$  الکترون، قابل مقایسه خواهد بود، یعنی  $\epsilon_F = O(10^6) \text{ eV}$  و از این رو دمای فرمی  $T_F = O(10^{10}) \text{ K}$  خواهد بود. با در نظر گرفتن این تخمینها، نتیجه می گیریم که (یک) دینامیک

الکترونهاى این مسأله نسبیته است و (دو) گاز الکترونی حتی در دمایی بزرگ در مقایسه با استاندارد زمینی، از نظر آماری در یک حالت کاملاً [یا تقریباً] تبهگن قرار دارد:  $T/T_F = O(10^{-3})$ . نکته دوم ابتدا توسط خود فالر و بعد توسط اندرسون<sup>۱</sup> (۱۹۲۹) و استونر<sup>۲</sup> (۱۹۲۹ و ۳۰) به نحو مطلوبی مورد مطالعه قرار گرفت. چاندرااسکار<sup>۳</sup> (۱۹۳۱ تا ۳۵) به شکل کاملاً عمومی به مسأله پرداخت و تصویر نهایی ستارگان کوتوله سفید را ارائه داد؛ به چاندرااسکار (۱۹۳۹) نگاه کنید که در آن یک کتاب نامه کامل از موضوع هم داده شده است.

اکنون، هسته هلیوم مثل الکترون نقش مؤثری در دینامیک مسأله ندارد. بنابراین، در تقریب نخست، می توانیم از حضور هسته در سیستم چشم پوشیم. به دلیل مشابه می توانیم از تابش نیز صرف نظر کنیم. پس فقط به بررسی گاز الکترونی می پردازیم. به علاوه، برای سادگی فرض می کنیم که گاز الکترونی بطور یکنواخت در سرتاسر ستاره توزیع شده است؛ بنابراین از تغییرات فضایی پارامترهای گوناگون مسأله چشم پوشی می کنیم. این تغییرات برای پایداری واقعی ستاره اساسی اند، اما نکته اینجاست که علی رغم چشم پوشی از تغییرات فضای پارامترهای درگیر، نتایج به دست آمده حداقل از نظر کیفی درستند.

فرض کنید خواص حالت - پایه گاز فرمیونی متشکل از  $N$  الکترون نسبیته  $(g=2)$  را مورد مطالعه قرار دهیم. پیش از همه داریم

$$N = \frac{\Lambda \pi V}{h^3} \int_0^{P_F} p^3 dp = \frac{\Lambda \pi V}{3 h^3} P_F^3 \quad (4)$$

که در آن

$$P_F = \left( \frac{3n}{\Lambda \pi} \right)^{1/3} h. \quad (5)$$

رابطه انرژی - تکانه برای ذره نسبیته عبارت است از

$$\varepsilon = mc^2 [ \{ 1 + (p/mc)^2 \}^{1/2} - 1 ]. \quad (6)$$

پس، سرعت ذره برابر می شود با

$$u \equiv \frac{d\varepsilon}{dp} = \frac{(p/m)}{\{ 1 + (p/mc)^2 \}^{1/2}}; \quad (7)$$

در اینجا  $m$  جرم سکون الکترون است. بنابراین، فشار  $P$  گاز توسط

$$P = \frac{1}{3} \frac{N}{V} \langle pu \rangle = \frac{\Lambda \pi}{3 h^3} \int_0^{P_F} \frac{(p^3/m)}{\{ 1 + (p/mc)^2 \}^{1/2}} p^3 dp \quad (8)$$

داده می‌شود. معادله (۳.۴.۶) را ببینید. اکنون متغیر بی بعد  $\theta$  را معرفی می‌کنیم که طبق تعریف برابر است با

$$p = mc \sinh \theta \quad (9)$$

که از آن  $u$  به صورت زیر می‌شود

$$u = c \tanh \theta. \quad (10)$$

پس، معادلات (۴) و (۸) به صورت زیر خواهند شد

$$N = \frac{\Lambda \pi V m^3 c^3}{3 h^3} \sinh^3 \theta_F = \frac{\Lambda \pi V m^3 c^3}{3 h^3} x^3 \quad (11)$$

و

$$P_0 = \frac{\Lambda \pi m^4 c^5}{3 h^3} \int_0^{\theta_F} \sinh^2 \theta d\theta = \frac{\pi m^4 c^5}{3 h^3} A(x) \quad (12)$$

که در آن

$$A(x) = x(x^2 + 1)^{1/2} (2x^2 - 3) + 3 \sinh^{-1} x \quad (13)$$

با

$$x = \sinh \theta_F = p_F / mc = (3n / \Lambda \pi)^{1/3} (h / mc). \quad (14)$$

تابع  $A(x)$  را می‌توان به‌ازای هر مقدار دلخواه  $x$  محاسبه نمود. به‌ر حال، نتایج مجانبی (به‌ازای  $x \ll 1$  و

$x \gg 1$ ) معمولاً مفیدند؛ این نتایج توسط

$$\left. \begin{aligned} A(x) &= \frac{\Lambda}{5} x^5 - \frac{4}{V} x^7 + \frac{1}{3} x^9 - \frac{5}{22} x^{11} + \dots & x \ll 1 \\ A(x) &= 2x^2 - 2x^4 + 3 \left( \ln 2x - \frac{V}{12} \right) + \frac{5}{4} x^{-2} + \dots & x \gg 1 \end{aligned} \right\} \quad (15)$$

داده می‌شوند؛ کوتاری و سینگ (۱۹۴۲) را ببینید.

اکنون، پیکربندی تعادلی این مدل را به‌اختصار بررسی می‌کنیم. در غیاب گرانش، لازم است یک «دیوار خارجی» برای حفظ گاز الکترونی در چگالی مفروض  $n$  داشته باشیم. گاز، فشار  $P_0(n)$  را به دیواره‌ها وارد می‌کند و هر انقباض یا انبساط (گاز) مستلزم صرف کار خواهد بود. با فرض کروی بودن پیکربندی، یک تغییر بی دررو در  $V$  موجب تغییری در انرژی گاز می‌گردد که توسط

$$dE_0 = -P_0(n) dV = -P_0(R) \cdot 4\pi R^2 dR \quad (16)$$

داده می‌شود. در حضور گرانش هیچ دیواره خارجی‌ای مورد نیاز نیست، اما تغییر انرژی جنبشی گاز ناشی از تغییر در اندازه کره، هنوز هم توسط فرمول (۱۶) داده می‌شود؛ البته، اکنون باید در عبارت  $P_0$  به‌عنوان

تابعی از چگالی «میانگین»  $n$ ، غیریکنواختی سیستم را نیز به حساب آوریم (موضوعی که در بررسی ساده حاضر به حساب آورده نشده بود). به هر حال، معادله (۱۶) دیگر بتهایی تغییر خالص انرژی سیستم را به دست نمی‌دهد، چرا که در این صورت، سیستم بی نهایت منبسط می‌شد تا هم  $n$  و هم  $P_0(n)$  به صفر برسند. در واقع اکنون یک تغییر در انرژی پتانسیل پدید می‌آید که توسط

$$dE_g = \left( \frac{dE_g}{dR} \right) dR = \alpha \frac{GM^\gamma}{R^\gamma} dR \quad (17)$$

داده می‌شود. در این رابطه  $M$  جرم کل گاز و  $G$  ثابت گرانش است، در حالی که  $\alpha$  عددی (از مرتبه واحد) است که مقدار دقیقش به طبیعت تغییرات فضایی  $n$  در داخل کره وابسته است. اگر سیستم در حال تعادل باشد، تغییر خالص در انرژی کل آن  $(E_0 + E_g)$  ناشی از یک تغییر بی نهایت کوچک در اندازه آن، صفر خواهد بود؛ پس، در حالت تعادل داریم

$$P_0(R) = \frac{\alpha}{4\pi} \frac{GM^\gamma}{R^\gamma} \quad (18)$$

عبارت اخیر را می‌توانیم با استفاده از معادله (۱۲) که در آن

$$x = \left( \frac{3n}{4\pi} \right)^{1/3} \frac{h}{mc} = \left( \frac{9N}{32\pi^2} \right)^{1/3} \frac{h/mc}{R}$$

یا به کمک معادله (۱) که در آن

$$x = \left( \frac{9M}{64\pi^3 m_p} \right)^{1/3} \frac{h/mc}{R} = \left( \frac{9\pi M}{\lambda m_p} \right)^{1/3} \frac{\hbar/mc}{R} \quad (19)$$

بازنویسی کنیم. پس، معادله (۱۸) شکل زیر را به خود می‌گیرد

$$\begin{aligned} A \left( \left\{ \frac{9\pi M}{\lambda m_p} \right\}^{1/3} \frac{\hbar/mc}{R} \right) &= \frac{3\alpha h^3}{4\pi^3 m^3 c^3} \frac{GM^\gamma}{R^\gamma} \\ &= 6\pi\alpha \left( \frac{\hbar/mc}{R} \right)^3 \frac{GM^\gamma/R}{mc^3}; \end{aligned} \quad (20)$$

تابع  $A(x)$  توسط (۱۳) و (۱۵) داده می‌شود.

معادله (۲۰) یک تناظر یک به یک را بین جرم  $M$  و شعاع  $R$  ستارگان کوتوله سفید برقرار می‌کند؛ بنابراین، آن را به عنوان رابطه جرم - شعاع برای این ستارگان می‌شناسند. ترکیب پارامترهای ظاهر شده در این رابطه جالب توجه است؛ در اینجا (یک) جرم ستاره را بر حسب جرم پروتون، (دو) شعاع ستاره را بر حسب طول موج کامپتون الکترون و (سه) انرژی گرانشی ستاره را بر حسب انرژی سکون الکترون داریم. بنابراین، این رابطه مهم، معجونی از مکانیک کوانتومی، نسیت خاص و گرانش است.

به دلیل ضمنی بودن رابطه (۲۰)، نمی توان شعاع ستاره را به صورت تابع صریحی از جرم آن بیان کرد، مگر در دو حالت حدی. برای این منظور توجه می کنیم که چون  $M \sim 10^{33} \text{ g}$ ،  $m_p \sim 10^{-24} \text{ g}$  و  $\hbar/mc \sim 10^{-11} \text{ cm}$ ، آرگومان تابع  $A(x)$  هنگامی که  $R \sim 10^8 \text{ cm}$ ، از مرتبه واحد است. بنابراین، می توانیم دو حالت حدی را به صورت زیر تعریف کنیم:

(یک)  $R \gg 10^8 \text{ cm}$  که موجب می شود  $x \ll 1$  و از این رو  $A(x) \approx \frac{\lambda}{5} x^5$ ؛ در نتیجه داریم

$$R \approx \frac{3(9\pi)^{2/3} \hbar^2 M^{-1/3}}{40\alpha G m m_p^{5/3}} \propto M^{-1/3}. \quad (21)$$

(دو)  $R \ll 10^8 \text{ cm}$  که موجب می شود  $x \gg 1$  و از این رو  $A(x) \approx 2x^2$ ؛ در نتیجه داریم

$$R \approx \frac{(9\pi)^{1/3} \hbar}{2 mc} \left(\frac{M}{m_p}\right)^{1/3} \left\{1 - \left(\frac{M}{M_0}\right)^{2/3}\right\}^{1/2} \quad (22)$$

که در آن

$$M_0 = \frac{9}{64} \left(\frac{3\pi}{a^3}\right)^{1/2} \frac{(\hbar c/G)^{3/2}}{m_p^2}. \quad (23)$$

بنابراین، هرچه جرم ستاره کوتوله سفید بیشتر باشد، اندازه آن کوچکتر است. فقط توجه کنید که یک جرم حدی  $M_0$  موجود است که توسط عبارت (۲۳) داده می شود و متناظر با اندازه صفر ستاره است. واضح است که اگر  $M > M_0$  باشد، رابطه جرم - شعاع ما دارای جواب حقیقی نخواهد بود. بنابراین، نتیجه می گیریم تمام ستارگان کوتوله سفید در تعادل، جرمی کمتر از  $M_0$  دارند (نتیجه ای که کاملاً توسط مشاهدات تأیید شده است).

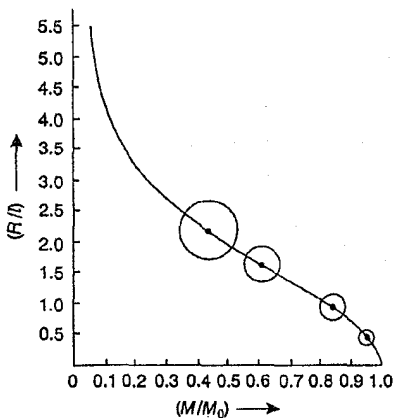
جرم حدی صحیح ستاره کوتوله سفید را عموماً حد چاندرااسکار می نامند. دلیل فیزیکی برای وجود چنین حدی این است که اگر جرم بخواهد از این حد بیشتر باشد، فشار حالت پایه گاز الکترونی (که ناشی از تبعیت الکترونها از اصل طرد پائولی است)، برای حفاظت از سیستم در برابر «تمایل به رمبش گرانشی» کافی نخواهد بود. مقدار عددی جرم حدی که از عبارت (۲۳) به دست می آید، در حدود  $10^{33} \text{ g}$  است. ارزیابیهای مفصل تر که توسط چاندرااسکار انجام شد، منجر به نتیجه

$$M_0 = \frac{5.75}{\mu_e^2} \odot \quad (24)$$

گردید که در آن  $\odot$  معرف جرم خورشید بوده و در حدود  $2 \times 10^{33} \text{ g}$  است، درحالی که  $\mu_e$  عددی است که درجه یونش گاز را نمایش می دهد. طبق تعریف،  $\mu_e = M/Nm_H$ ؛ به معادله (۱) مراجعه کنید. بنابراین، در اکثر موارد،  $\mu_e \approx 2$ . بر این اساس،  $M_0 \approx 1.44 \odot$ .

در شکل ۹.۸ نمودار رابطه نظری بین جرم و شعاع ستارگان کوتوله سفید رسم شده است. می توان

دید که رفتار در دو حالت حدی  $R \ll l$  و  $R \gg l$  بخوبی توسط فرمولهای (۲۲) شبیه‌سازی می‌شود.



■ شکل ۹.۸. رابطهٔ جرم - شعاع برای کوتوله‌های سفید (براساس تحقیقات چاندراسکار، ۱۹۳۹).  
جرمها برحسب جرم حدی  $M_0$  و شعاعها برحسب طول مشخصه  $l$  (که توسط  $l \approx 3.86 \times 10^8 \text{ cm} \approx 10^8 \mu_e^{-1} \times 7.71$  داده می‌شود) بیان می‌شوند.

## ۵.۸. مدل آماری اتم

به‌عنوان کاربردی دیگر، آمار فرمی توسط توماس<sup>۱</sup> (۱۹۲۷) و فرمی (۱۹۲۸) برای محاسبهٔ توزیع بار و میدان الکتریکی فضای هستهٔ اتمهای سنگین به کار رفت. رهیافت آنها براین اساس بود که الکترونها سیستم را می‌توان به صورت یک گاز فرمیونی کاملاً تبهگن با توزیع غیر یکنواخت  $n(r)$  انگاشت. با بررسی حالت تعادل پیکربندی، به معادلهٔ دیفرانسیلی می‌رسیم که جواب آن مستقیماً پتانسیل  $\phi(r)$  و چگالی الکترون  $n(r)$  را در نقطهٔ  $r$  به دست می‌دهد. با توجه به طبیعت مدل که عموماً از آن به‌عنوان مدل توماس - فرمی یاد می‌شود، تابع  $n(r)$  حاصل، تابع همواری از  $r$  است (یعنی فاقد «قله‌ها»یی است که یادآور مدارهای الکترونی نظریهٔ بوهر هستند). با این وجود، این مدل در استنتاج خواص کلی مثل انرژی بستگی اتم کاملاً سودمند است و با اصلاحات مناسب می‌توان آن را بطور موفقیت آمیزی در ملکولها، جامدات و هسته‌ها به کار برد. اینجا فقط رفتار سادهٔ این مدل، آن طوری که در سیستم اتمی به کار می‌رود را بررسی می‌کنیم؛ برای مطالعهٔ مفصل‌تر و کاربردهای دیگر، گومبس<sup>۲</sup> (۱۹۴۹ تا ۵۲) و مارچ<sup>۳</sup> (۱۹۵۷) را ببینید که در آنها مراجع دیگر مقالات این موضوع را هم می‌توانید بیابید.

مطابق آمار گاز فرمیونی کاملاً تبهگن، در هر سلول پایهٔ فضای فاز، با  $p \leq p_F$  دقیقاً دو الکترون (با اسپینهای مخالف) داریم؛ تکانهٔ فرمی  $p_F$  گاز الکترونی طبق فرمول زیر، با استفاده از چگالی الکترونی  $n$  تعیین می‌شود

$$p_F = (\frac{3}{2}\pi^2 n)^{1/3} \hbar. \quad (1)$$

در سیستم مورد مطالعه، چگالی الکترون و در نتیجه  $p_F$  از نقطه‌ای به نقطه دیگر تغییر می‌کند. بنابراین، می‌توان از تکانه محدودکننده  $p_F$  به صورت تابعی از  $r$  صحبت کرد که بروشنی توصیفی «شبه کلاسیکی» از وضعیت است. چنین توصیفی به شرطی معتبر است که طول موج دوپروی الکترونها در ناحیه مفروضی از فضای فاز از فاصله‌ای که توابع  $p_F(r)$ ،  $n(r)$  و  $\phi(r)$  متحمل تغییر محسوس می‌شوند، بسیار کوچکتر باشد؛ بعداً خواهیم دید که این الزام بطور رضایت‌بخشی توسط اتمهای سنگین برآورده می‌شود. اکنون، انرژی کل  $\varepsilon$  یک الکترون در بالای دریای فرمی در نقطه  $r$  توسط

$$\varepsilon(r) = \frac{1}{2m} p_F^2(r) - e\phi(r) \quad (2)$$

داده می‌شود که در آن  $e$  اندازه بار الکترون است. هنگامی که سیستم در حالت پایا باشد، مقدار  $\varepsilon(r)$  همه جا یکسان است بطوری که الکترونها در هر جای سیستم هیچ تمایلی به «شارش» به دیگر قسمتهای سیستم ندارند. حال،  $p_F$  در مرز سیستم باید صفر شود؛ همچنین، با انتخاب مناسب صفر انرژی می‌توان  $\phi$  را هم در آنجا صفر کرد. پس،  $\varepsilon$  در مرز سیستم (و از آنجا در سرتاسر سیستم) صفر است. بنابراین، به‌ازای همه  $r$  ها داریم

$$\frac{1}{2m} p_F^2(r) - e\phi(r) = 0. \quad (3)$$

با استفاده از معادله پواسون

$$\nabla^2 \phi(r) = -\varphi \pi \rho(r) = \varphi \pi n(r) \quad (4)$$

و جانشین کردن (۱) داریم

$$\nabla^2 \phi(r) = \frac{\varphi e (\varphi m e)^{3/2}}{3\pi \hbar^3} \{ \phi(r) \}^{3/2}. \quad (5)$$

با فرض تقارن کروی، معادله (۵) به شکل

$$\frac{1}{r^2} \frac{d}{dr} \left\{ r^2 \frac{d}{dr} \phi(r) \right\} = \frac{\varphi e (\varphi m e)^{3/2}}{3\pi \hbar^3} \{ \phi(r) \}^{3/2} \quad (6)$$

در می‌آید که به معادله توماس - فرمی معروف است. با معرفی متغیرهای بی‌بعد  $x$  و  $\Phi$  به صورت

$$x = \gamma \left( \frac{\varphi}{3\pi} \right)^{1/2} Z^{1/2} \frac{m e^2}{\hbar^2} r = \frac{Z^{1/2}}{0.88534 a_B} r \quad (7)$$

و

$$\Phi(x) = \frac{\phi(r)}{Ze|r} \quad (8)$$



که در آن  $Z$  عدد اتمی سیستم و  $a_B$  شعاع نخستین مدار اتم بوهر است، معادله (۶) به فرم زیر کاهش می یابد

$$\frac{d^2\Phi}{dx^2} = \frac{\Phi^{3/2}}{x^{1/2}}. \quad (9)$$

معادله (۹)، معادله بی بعد توماس - فرمی سیستم است. شرط مرزی جوابهای این معادله را می توان به صورتی که در ادامه می آید به دست آورد. همین طور که به هسته سیستم نزدیک می شویم ( $r \rightarrow 0$ )، پتانسیل  $\phi(r)$  به سمت مقدار استارنشده  $Ze/r$  میل می کند. بنابراین، باید  $\Phi(x \rightarrow 0) = 1$ . از طرف دیگر، در مورد اتمهای خنثی، هنگامی که به مرز سیستم نزدیک می شویم ( $r \rightarrow r_0$ )،  $\phi(r)$  باید به صفر میل کند، یعنی  $\Phi(x \rightarrow x_0) = 0$ . اساساً، این دو شرط برای تعیین تابع  $\Phi(x)$  بطور کامل کفایت می کنند. اما به هر حال دانستن شیب اولیه این تابع که به نوبه خود به موقعیت دقیق مرز وابسته است، می تواند مفید باشد. با انتخاب مرز در بی نهایت ( $r_0 = \infty$ )، شیب اولیه مناسب برای تابع  $\Phi(x)$  در حدود  $1.58886 -$  خواهد بود؛ در حقیقت سرشت جواب در نزدیکی مبدأ عبارت است از

$$\Phi(x) = 1 - 1.58886x + \frac{4}{3}x^{3/2} + \dots \quad (10)$$

سامرفلد (۱۹۳۲) جواب تقریبی این معادله را به ازای  $x > 10$  تعیین کرده است:

$$\Phi(x) \approx \left\{ 1 + \left( \frac{x^3}{144} \right)^\lambda \right\}^{-1/\lambda} \quad (11)$$

که در آن

$$\lambda = \frac{\sqrt{73} - 7}{6} \approx 0.257. \quad (12)$$

هنگامی که  $x \rightarrow \infty$ ، جواب به شکل ساده  $\Phi(x) \approx 144/x^3$  میل می کند. جواب کامل که تابعی یکنوا نزولی است، توسط بوش<sup>۱</sup> و کالدول<sup>۲</sup> (۱۹۳۱) جدول بندی شده است. برای آزمودن نتایج عددی، توجه می کنیم که جواب باید از شرط انتگرالی

$$\int_0^\infty \Phi^{3/2} x^{1/2} dx = 1 \quad (13)$$

تبعیت کند. یعنی انتگرال چگالی الکترونی  $n(r)$  روی کل فضای در دسترس سیستم مساوی  $Z$  (تعداد کل الکترونهای حاضر) است.

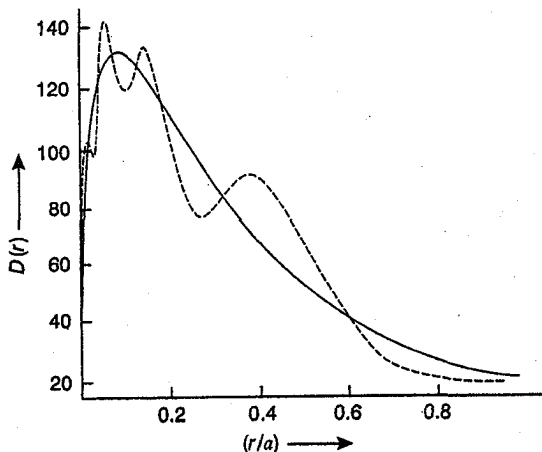
از تابع  $\Phi(x)$ ، می توان براحتی پتانسیل الکتریکی  $\phi(r)$  و چگالی الکترونی  $n(r)$  را به دست آورد:

$$\phi(r) = \frac{Ze}{r} \Phi\left(\frac{rZ^{1/2}}{0.88534 a_B}\right) \propto Z^{2/3} \quad (14)$$

و

$$n(r) = \frac{(2me)^{3/2}}{3\pi^2 \hbar^3} \{\phi(r)\}^{3/2} \propto Z^2. \quad (15)$$

شکل ۱۰.۸ نمودار توماس - فرمی تابع توزیع الکترونی  $\{n(r) \cdot 4\pi r^2\}$  را برای یک اتم جیوه نشان می دهد؛ توزیع «قله دار» واقعی که بدون شک حاکی از اولویت الکترونها برای قرارگیری در مدارهای شبه کلاسیکی است نیز در شکل نشان داده شده است.



■ شکل ۱۰.۸. تابع توزیع الکترونی  $D(r)$  برای یک اتم جیوه. فاصله  $r$  برحسب واحد اتمی طول  $(= \hbar^2/me^2)$  بیان شده است.

برای محاسبه انرژی بستگی اتم، انرژی کل ابر الکترونی را تعیین می کنیم. اکنون، انرژی جنبشی میانگین الکترون در نقطه  $r$  برابر  $\frac{3}{5} \epsilon_F(r)$  و طبق معادله (۳) برابر  $\frac{3}{5} e\phi(r)$  است. بنابراین، انرژی جنبشی کل ابر الکترونی توسط

$$\frac{3}{5} e \int_0^{\infty} \phi(r) n(r) \cdot 4\pi r^2 dr \quad (16)$$

داده می شود. برای انرژی پتانسیل این ابر، ملاحظه می کنیم که قسمتی از این پتانسیل  $\phi(r)$  در نقطه  $r$  ناشی از هسته های اتمی و مابقی ناشی از خود ابر الکترونی است؛ بوضوح، اولی به صورت  $(Ze/r)$  و بنابراین، دومی به صورت  $\{\phi(r) - Ze/r\}$  است. پس، انرژی پتانسیل کل ابر توسط

$$-e \int_0^{\infty} \left[ \frac{Ze}{r} + \frac{1}{V} \left\{ \phi(r) - \frac{Ze}{r} \right\} \right] n(r) \cdot 4\pi r^2 dr \quad (17)$$

داده می‌شود. بنابراین، انرژی کل ابر برابر است با

$$E_0 = \int_0^{\infty} \left\{ \frac{1}{V_0} e\phi(r) - \frac{1}{V} \frac{Ze^2}{r} \right\} n(r) \cdot 4\pi r^2 dr; \quad (18)$$

البته، چگالی الکترونی  $n(r)$  بر حسب تابع پتانسیل  $\phi(r)$  توسط معادله (۱۵) داده می‌شود. میلنه<sup>۱</sup> (۱۹۲۷) نشان داد انتگرالهای

$$\int_0^{\infty} \{\phi(r)\}^{5/2} r^2 dr, \quad \int_0^{\infty} \{\phi(r)\}^{3/2} r dr \quad (19)$$

که در عبارت  $E_0$  ظاهر می‌شوند را می‌توان مستقیماً برحسب شیب اولیه تابع  $\Phi(x)$ ، یعنی برحسب عدد ۱۵۸۸۶ - معادله (۱۰) نوشت. بعد از کمی محاسبه پی‌می‌بریم که

$$E_0 = \frac{15886}{0.88534} \left( \frac{e^2}{2a_B} \right) Z^{7/3} \left( \frac{1}{V} - 1 \right) \quad (20)$$

که از آن، برای انرژی بستگی (توماس - فرمی) اتم، مقدار

$$E_B = -E_0 = 1538 Z^{7/3} \chi \quad (21)$$

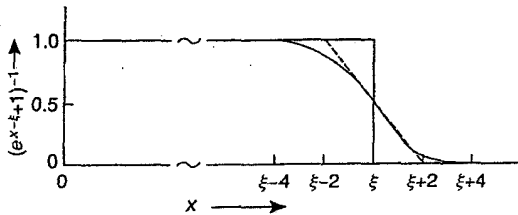
به دست می‌آید که در آن  $\chi$  (برابر با  $1376 eV \approx e^2/2a_B$ ) انرژی بستگی (واقعی) اتم هیدروژن است. واضح است که نتیجه آماری (۲۱) ما چیزی بیش از جمله نخست «بسط مجانبی» انرژی بستگی  $E_B$  برحسب توانهای پارامتر  $Z^{-1/3}$  نیست. برای مقادیر عملی  $Z$ ، جملات دیگر بسط نیز مهم خواهند بود؛ به هر حال این مقادیر از روش ذهنی ساده فعلی نیز قابل حصول نیستند. خواننده علاقمند را به مقاله مروری مارچ (۱۹۵۷) ارجاع می‌دهیم.

در آخر مشاهده می‌کنیم از آنجایی که انرژی کل ابر الکترونی، متناسب با  $Z^{7/3}$  است، انرژی میانگین بر الکترون متناسب با  $Z^{4/3}$  است؛ بطور متناظر، طول موج دوبروی میانگین الکترونهاى ابر، متناسب با  $Z^{-2/3}$  خواهد بود. در عین حال، ابعاد خطی سراسری ابر متناسب با  $Z^{-1/3}$  است؛ معادله (۷) را ببینید. بنابراین، پی‌می‌بریم که توصیف شبه کلاسیکی مدل توماس - فرمی برای اتمهای سنگین (بطوری که  $Z^{-2/3} \ll Z^{-1/3}$  باشد)، بسیار مناسب است. همچنین، سرشت آماری رهیافتمان ایجاب می‌کند که تعداد

ذرات در سیستم زیاد باشد.

### مسائل

۱.۸ فرض کنید در دماهای پایین توزیع فرمی با خط شکسته نشان داده شده در شکل ۱.۸.۱؛ نمایش داده شود (این خط در نقطه  $\varepsilon = \mu$  بر منحنی واقعی مماس است). نشان دهید بجز در ضریب عددی که باید به اندازه ضریب  $3/\pi^2$  کمتر باشد، این نمایش تقریبی، نتیجه «صحیحی» را برای گرمای ویژه گاز فرمی به ازای دماهای پایین به دست می دهد. بطور کیفی درباره منشأ مغایرت عددی بحث کنید.



■ شکل ۱.۸.۱. نمایش تقریبی توزیع فرمی در دماهای پایین. در اینجا ،  $x = \varepsilon/kT$  و  $\xi = \mu/kT$ .

۲.۸ برای گاز فرمی - دیراک، می توانیم دمای  $T$  ای را تعریف کنیم که در آن، پتانسیل شیمیایی گاز صفر است ( $z = 1$ ).  $T_0$  را برحسب دمای فرمی  $T_F$  گاز بیان کنید.

[راهنمایی: معادله (۱۴) پیوست (ث) را به کار ببندید.]

۳.۸ برای یک گاز فرمی ایده آل نشان دهید که

$$\frac{1}{z} \left( \frac{\partial z}{\partial T} \right)_P = - \frac{5}{2T} \frac{f_{5/2}(z)}{f_{3/2}(z)} ;$$

به معادله (۹.۱.۸) مراجعه کنید. نشان دهید که

$$\gamma \equiv \frac{C_P}{C_V} = \frac{(\partial z / \partial T)_P}{(\partial z / \partial T)_V} = \frac{5}{3} \frac{f_{5/2}(z) f_{1/2}(z)}{\{f_{3/2}(z)\}^2}$$

در دماهای پایین نتیجه

$$\gamma \approx 1 + \frac{\pi^2}{3} \left( \frac{kT}{\varepsilon_F} \right)^2$$

را بیازماید.

۴.۸ (آ) برای یک گاز فرمی ایده آل، نشان دهید که تراکمپذیری همدمای  $K_T$  و تراکمپذیری بی درروی

$\kappa_s$  توسط روابط زیر داده می‌شوند

$$\kappa_T = \frac{1}{nkT} \frac{f_{1/2}(z)}{f_{3/2}(z)}, \quad \kappa_s = \frac{3}{5nkT} \frac{f_{3/2}(z)}{f_{5/2}(z)}$$

که  $n (= N/V)$  چگالی ذره در گاز است. تحقیق کنید که در دماهای پایین داریم

$$\kappa_T \approx \frac{3}{2n\varepsilon_F} \left[ 1 - \frac{\pi^2}{12} \left( \frac{kT}{\varepsilon_F} \right)^2 \right], \quad \kappa_s \approx \frac{3}{2n\varepsilon_F} \left[ 1 - \frac{5\pi^2}{12} \left( \frac{kT}{\varepsilon_F} \right)^2 \right].$$

(ب) با استفاده از رابطه ترمودینامیکی

$$C_P - C_V = T \left( \frac{\partial P}{\partial T} \right)_V \left( \frac{\partial V}{\partial T} \right)_P = TV\kappa_T \left( \frac{\partial P}{\partial T} \right)_V^2$$

نشان دهید که

$$\begin{aligned} \frac{C_P - C_V}{C_V} &= \frac{4}{9} \frac{C_V}{Nk} \frac{f_{1/2}(z)}{f_{3/2}(z)} \\ &\approx \frac{\pi^2}{3} \left( \frac{kT}{\varepsilon_F} \right)^2 \quad (kT \ll \varepsilon_F). \end{aligned}$$

(پ) سرانجام با استفاده از رابطه ترمودینامیکی  $\gamma = \kappa_T / \kappa_s$ ، صحت نتایج مسأله ۳.۸ را تحقیق کنید.

۵.۸ برای یک گاز فرمی ایده‌آل،  $(\partial^2 P / \partial T^2)_V$ ،  $(\partial^2 \mu / \partial T^2)_V$  و  $(\partial^2 \mu / \partial T^2)_P$  را ارزیابی کرده و بررسی کنید که نتایجتان در روابط ترمودینامیکی زیر صدق می‌کند

$$C_V = VT \left( \frac{\partial^2 P}{\partial T^2} \right)_V - NT \left( \frac{\partial^2 \mu}{\partial T^2} \right)_V$$

و

$$C_P = -NT \left( \frac{\partial^2 \mu}{\partial T^2} \right)_P.$$

رفتار دمای پایین این کمیتها را امتحان کنید.

۶.۸ نشان دهید که سرعت صوت  $w$  در یک گاز فرمی ایده‌آل توسط

$$w^2 = \frac{5kT}{3m} \frac{f_{5/2}(z)}{f_{3/2}(z)} = \frac{5}{9} \langle u^2 \rangle$$

داده می‌شود که در آن  $\langle u^2 \rangle$  میانگین مربع سرعت ذرات گاز است.  $w$  را در حد  $z \rightarrow \infty$  ارزیابی و آن را با سرعت فرمی  $u_F$  مقایسه کنید.

۷.۸ برای یک گاز فرمی ایده‌آل نشان دهید

$$\langle u \rangle \langle \frac{1}{u} \rangle = \frac{4}{\pi} \frac{f_1(z)f_2(z)}{\{f_{3/2}(z)\}^2}$$

که  $u$  سرعت ذره است. به‌علاوه، نشان دهید در دماهای پایین داریم

$$\langle u \rangle \langle \frac{1}{u} \rangle \simeq \frac{9}{8} \left[ 1 + \frac{\pi^2}{12} \left( \frac{kT}{\varepsilon_F} \right)^2 \right];$$

به‌مسألهٔ ۶.۶ مراجعه کنید.

۸.۸ برای سیستمهای زیر تخمین عددی انرژی فرمی (برحسب eV) و دمای فرمی (برحسب K) را به‌دست

آورید:

(آ) الکترونهای هدایت نقره، سرب و آلومینیوم،

(ب) هسته در هسته‌های سنگین مثل  $^{200}_{80}\text{Hg}$  و

(پ) اتمهای  $\text{He}^3$  در هلیوم مایع سه (حجم اتمی:  $63 \text{ \AA}^3$  بر اتم).

۹.۸ با استفاده از جملهٔ دیگر لم سامرفلد (معادلهٔ (۱۵) پیوست (ث))، نشان دهید که در تقریب دوم،

پتانسیل شیمیایی گاز فرمی در دماهای پایین توسط

$$\mu \simeq \varepsilon_F \left[ 1 - \frac{\pi^2}{12} \left( \frac{kT}{\varepsilon_F} \right)^2 - \frac{\pi^4}{80} \left( \frac{kT}{\varepsilon_F} \right)^4 \right] \quad (۳۵.۱.۸ \text{ الف})$$

و انرژی میانگین بر ذره توسط

$$\frac{U}{N} \simeq \frac{3}{5} \varepsilon_F \left[ 1 + \frac{5\pi^2}{12} \left( \frac{kT}{\varepsilon_F} \right)^2 - \frac{\pi^4}{16} \left( \frac{kT}{\varepsilon_F} \right)^4 \right] \quad (۳۷.۱.۸ \text{ الف})$$

داده می‌شود. از اینجا تصحیح  $T^3$  را بر نتیجهٔ  $T^1$  مرسوم گرمای ویژهٔ گاز الکترونی تعیین کنید.

بزرگی جملهٔ  $T^3$ ، در یک فلز نوعی مثل مس را با گرمای ویژهٔ دمای پایین (ناشی از مدهای دبای

شبکه) مقایسه کنید. برای جمله‌های بیشتر این بسطها کیز<sup>۱</sup> (۱۹۸۷) را ببینید.

۱۰.۸ گاز فرمی ایده‌آلی با طیف انرژی  $\varepsilon \propto p^s$  را در نظر بگیرید که در جعبه‌ای به «حجم»  $V$  در فضای

$n$  بعدی محبوس است. برای این سیستم نشان دهید که

$$PV = \frac{s}{n} U(\bar{T})$$

$$\left( \frac{C_V}{Nk} = \frac{n}{s} \left( \frac{n}{s} + 1 \right) \right) \frac{f_{(n/s)+1}(z)}{f_{n/s}(z)} - \left( \frac{n}{s} \right)^2 \frac{f_{n/s}(z)}{f_{(n/s)-1}(z)} \quad (د)$$

$$\left\{ \frac{C_P - C_V}{Nk} = \left( \frac{s C_V}{n N k} \right)^2 \frac{f_{(n/s) - 1}(z)}{f_{n/s}(z)} \right. \quad (2)$$

(7) معادله منحنی بی‌دررو عبارت است از: ثابت =  $PV^{1+(s/n)}$ .

(8) توان  $1 + (s/n)$  در معادله قبلی فقط هنگامی با نسبت  $(C_P/C_V)$  گاز توافق دارد که  $T \gg T_F$  باشد. از طرف دیگر، هنگامی که  $T \ll T_F$ ، مستقل از مقدار  $s$  و  $n$  داریم

$$(C_P/C_V) \approx 1 + (\pi^2/3)(kT/\varepsilon_F)^2.$$

۱۱.۸ نتایج (9) و (10) مسأله قبلی را در حد دمای بالا ( $T \gg T_F$ ) و همین‌طور در حد دمای پایین ( $T \ll T_F$ ) بیازمایید و عبارت حاصل را با همتای گاز غیر نسیتی و فرین نسیتی در سه بعد مقایسه کنید.

۱۲.۸ نشان دهید در دو بعد به‌ازای همه  $N$ ها و  $T$ ها، گرمای ویژه  $C_V(N, T)$  گاز فرمی ایده‌آل با گرمای ویژه گاز بوزی ایده‌آل برابر است.

[راهنمایی: کافی است نشان دهید که برای  $N$  و  $T$  مفروض، انرژی حرارتی دو سیستم حداکثر در یک ثابت با هم متفاوتند. برای این منظور نخست نشان دهید که فوگاسیتی  $z_B$  و  $z_F$  این دو سیستم متقابلاً به‌هم مربوطند:

$$z_B = z_F / (1 + z_F) \quad \text{یعنی} \quad (1 + z_F)(1 - z_B) = 1$$

سپس، نشان دهید که توابع  $g_V(z_B)$  و  $f_V(z_F)$  نیز به‌هم مربوطند:

$$f_V(z_F) = \int_0^{z_F} \frac{\ln(1+z)}{z} dz = g_V\left(\frac{z_F}{1+z_F}\right) + \frac{1}{V} \ln^2(1+z_F).$$

اکنون نشان دادن

$$E_F(N, T) = E_B(N, T) + \text{ثابت}$$

سر راست است. ثابت،  $E_F(N, 0)$  است. ]

۱۳.۸ نشان دهید رفتار دمای پایین پتانسیل شیمیایی، گرمای ویژه و آنتروپی گاز فرمیونی ایده‌آل بطور کاملاً عمومی از

$$\mu \approx \varepsilon_F \left[ 1 - \frac{\pi^2}{6} \left( \frac{\partial \ln a(\varepsilon)}{\partial \ln \varepsilon} \right)_{\varepsilon = \varepsilon_F} \left( \frac{kT}{\varepsilon_F} \right)^2 \right]$$

و

$$C_V \approx S \approx \frac{\pi^2}{3} k^2 T a(\varepsilon_F)$$

به دست می آید که در آن  $a(\varepsilon)$  چگالی حالت‌های (تک ذره) سیستم است. این نتایج را برای گازی با طیف انرژی  $\varepsilon \propto p^n$ ، محبوس در فضای  $n$  بعدی بیازمایید و در مورد خاص:  $s = 1, 2$  با  $n = 2, 3$  بحث کنید.

[راهنمایی: از معادله (۱۶) پیوست (ث) استفاده کنید.]

۱۴.۸ با بررسی پارامغناطیس پاؤولی یک گاز ایده آل فرمیونی با گشتاور مغناطیسی ذاتی  $\mu^*$  و اسپین  $J \hbar$  ( $J = \frac{1}{2}, \frac{3}{2}, \dots$ )، عبارتهایی را برای پذیرفتاری دمای پایین و دمای بالای گاز استخراج کنید.

۱۵.۸ نشان دهید که عبارت (۲۰.۲.۸) برای پذیرفتاری پارامغناطیسی یک گاز فرمیونی ایده آل را می توان به صورت

$$\chi = \frac{n\mu^{*2}}{kT} \frac{f_{1/2}(z)}{f_{3/2}(z)}$$

نوشت. با استفاده از این نتیجه معادلات (۲۴.۲.۸) و (۲۷.۲.۸) را تحقیق کنید.

۱۶.۸ مقدار مشاهده شده  $\gamma$  برای سدیم  $^{-2}K^{-2} \text{ cal mole}^{-1} \times 10^{-4}$  است؛ معادله (۶.۳.۸) را ببینید. انرژی فرمی  $\varepsilon_F$  و چگالی عددی  $n$  الکترونهاى هدایت فلز سدیم را ارزیابی کنید. نتیجه آخری را با چگالی عددی آنها مقایسه کنید (برای سدیم داریم  $\rho = 0.954 \text{ gm cm}^{-3}$  و  $M = 23$ ).

۱۷.۸ کسر الکترونهاى هدایت تنگستن ( $\varepsilon_F = 9.0 \text{ eV}$ ) را در  $3000 \text{ K}$  که در این دما انرژی جنبشی  $\varepsilon \left( = \frac{1}{2} m u^2 \right)$  بزرگتر از  $W (= 13.5 \text{ eV})$  است، محاسبه کنید.

۱۸.۸ نشان دهید انرژی حالت پایه  $E_0$  گاز الکترونی نسبیستی توسط

$$E_0 = \frac{\pi V m^2 c^5}{3 h^3} B(x)$$

داده می شود که در آن

$$B(x) = 8x^3 \{ (x^2 + 1)^{1/2} - 1 \} - A(x).$$

$A(x)$  و  $x$  توسط معادلات (۱۳.۴.۸) و (۱۴.۴.۸) داده می شوند. بررسی کنید که نتیجه قبلی برای  $E_0$  و معادله (۱۲.۴.۸) برای  $P_0$  در روابط ترمودینامیکی

$$E_0 + P_0 V = N \mu_0, \quad P_0 = -(\partial E_0 / \partial V)_{N, T}$$

صدق می کنند.

۱۹.۸ نشان دهید گرمای ویژه دمای پایین گاز فرمی نسبیستی (بررسی شده در بخش ۴.۸) توسط

$$\frac{C_V}{Nk} = \pi^2 \frac{(x^2 + 1)^{1/2}}{x^2} \frac{kT}{mc^2} \left( x = \frac{P_F}{mc} \right)$$



داده می‌شود. تحقیق کنید که این فرمول نتایج صحیحی را برای مورد نانسیتی و همین‌طور فرین نسیتی به دست می‌دهد.

۲۰.۸ انتگرالهای (۱۹.۵.۸) را برحسب شیب اولیه تابع  $\Phi(x)$  بیان کرده و صحت معادله (۲۰.۵.۸) را تحقیق کنید.

۲۱.۸ انرژی کل  $E$  ابر الکترونی در یک اتم را می‌توان به صورت

$$E = K + V_{ne} + V_{ee}$$

نوشت که در آن  $K$  انرژی جنبشی الکترونها،  $V_{ne}$  انرژی برهمکنش بین الکترون و هسته‌ها و  $V_{ee}$  انرژی برهمکنش متقابل الکترونهاست. نشان دهید طبق مدل توماس-فرمی اتمهای خنثی،

$$V_{ee} = -\frac{1}{3}E \text{ و } V_{ne} = +\frac{2}{3}E, K = -E$$

بطوری که  $V = (V_{ne} + V_{ee}) = 2E$  کل. توجه کنید که این نتایج با قضیه ویریا سازگار است؛ مسأله ۲۰.۳ را با  $n = -1$  ببینید.

## یادداشتها

[۱] بنابراین، می‌توان از تمام ترازهای انرژی پر شده در  $T = 0$ ، به عنوان «دریای فرمی» و از کسر جزئی ذراتی که در نزدیک صدر برانگیخته‌اند (هنگامی که  $T > 0$ ) به عنوان «مه بالای دریا» یاد کرد. از نظر فیزیکی منشأ این رفتار در اصل طرد پاؤولی نهفته است که مطابق آن اگر تراز انرژی  $\epsilon + \epsilon_T$  بیشتر پر شده باشد، فرمیونی با انرژی  $\epsilon$  نمی‌تواند کوانتوم برانگیختگی حرارتی  $\epsilon_T$  را جذب کند. از آنجایی که  $\epsilon_T = O(kT)$ ، فقط فرمیونهایی که ترازهای انرژی نزدیک تراز بالای  $\epsilon_F$ ، حداکثر تا  $O(kT)$ ، را اشغال می‌کنند می‌توانند به صورت حرارتی برانگیخته شوند تا به ترازهای انرژی در دسترس بروند.

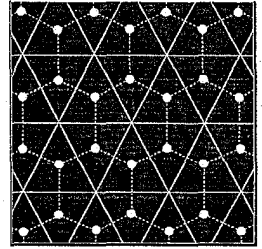
[۲] برای مثال، تحقیقات گولدمن<sup>۱</sup> و همکارانش (۱۹۶۰) را ببینید؛ مسأله ۳.۶.

[۳] برای توجیه این فرض که «الکترونهای هدایت فلز را می‌توان به عنوان الکترونهای «آزاد» پنداشت» لازم است به آنها جرم مؤثری به اندازه  $m' (\neq m)$  را نسبت دهیم. این، روش غیر مستقیم منظور کردن این حقیقت است که الکترونهای فلز واقعاً آزاد نیستند؛ نسبت  $m'/m$  به جزئیات ساختاری فلز وابسته است و از فلزی به فلز دیگر تغییر می‌کند. در سدیم،  $m'/m \approx 0.98$ .

[۴] راه دیگر بیان چگالی الکترونی نوشتن  $N/V = f\rho/M$  است که در آن  $f$  ظرفیت فلز،  $\rho$  چگالی جرم و  $M$  جرم اتم است (بنابراین،  $\rho/M$  چگالی عددی اتمهاست).

[۵] در پرتو اعدادی که در اینجا ذکر شد، براحتی می‌توان دید که کمیت  $e^{(\mu - \varepsilon_z)/kT}$  در معادله (۸) حداکثر مساوی  $e^{(\mu_0 - W)/kT} \equiv e^{-\phi/kT}$  است که در همه دماهای مورد توجه، خیلی کوچکتر از واحد است. این یعنی ما در اینجا با دنباله (ماکسولی) توزیع فرمی - دیراک کار می‌کنیم و بنابراین، تقریب به کار رفته در معادله (۸) در (۹) توجیه می‌شود.

[۶] در نوشتن این شرط، تلویحاً فرض کردیم که مؤلفه‌های  $p_x$  و  $p_y$  تکانه الکترون، در جذب یک فوتون بدون تغییر می‌مانند.



## پیوستها

### (آ) تاثیر شرایط مرزی بر توزیع حالت‌های کوانتومی

در این پیوست توزیع مجانبی حالت‌های تک‌ذره را تحت شرایط مرزی مختلف بررسی می‌کنیم. برای سادگی، محفظه‌ای به شکل مکعب مستطیل با ابعاد  $a$ ،  $b$  و  $c$  را در نظر می‌گیریم. جوابهای قابل قبول معادله شرودینگر ذره آزاد یعنی

$$\nabla^2 \psi + k^2 \psi = 0 \quad (k = p \hbar^{-1}), \quad (1)$$

که شرایط مرزی دیریکله را برآورده می‌کنند (یعنی در همه نقاط مرزی  $\psi = 0$ )، با رابطه

$$\psi_{lmn}(r) \propto \sin\left(\frac{l\pi x}{a}\right) \sin\left(\frac{m\pi y}{b}\right) \sin\left(\frac{n\pi z}{c}\right) \quad (2)$$

داده می‌شوند که در آن

$$k = \pi \left( \frac{l^2}{a^2} + \frac{m^2}{b^2} + \frac{n^2}{c^2} \right)^{1/2}; \quad l, m, n = 1, 2, 3, \dots \quad (3)$$

یادآوری می‌کنیم که در این حالت، هیچ یک از اعداد کوانتومی  $l$ ،  $m$  یا  $n$  نمی‌توانند صفر باشند، زیرا در این صورت تابع موج ما عیناً به صفر میل می‌کند. از سوی دیگر، اگر شرایط مرزی نیومن را اعمال نماییم (یعنی، در همه نقاط مرز  $\partial\psi/\partial n = 0$ )، جواب مورد نظر به شکل زیر در می‌آید

$$\psi_{lmn}(r) \propto \cos\left(\frac{l\pi x}{a}\right) \cos\left(\frac{m\pi y}{b}\right) \cos\left(\frac{n\pi z}{c}\right) \quad (4)$$

که در آن

$$l, m, n = 0, 1, 2, \dots; \quad (5)$$

واضح است که مقدار صفر اعداد کوانتومی در این وضعیت مجاز است! با این حال در هر مورد، مقادیر انتگرال منفی اعداد کوانتومی به هیچ تابع موج جدیدی منجر نمی‌شوند.

تعداد کل  $g(K)$  توابع موج متفاوت  $\psi$ ، با عدد موج  $k$  که از یک مقدار مشخص  $K$  فراتر نمی‌رود را

می‌توان به صورت زیر نوشت

$$g(K) = \sum'_{l,m,n} f(l, m, n) \quad (6)$$

که در هر مورد، به ازای اعداد  $(l, m, n)$  متعلق به مجموعه فرمولهای (۳) یا (۵)،  $f(l, m, n) = 1$ ؛ جمع‌زنی  $\sum'$  در هر وضعیت با شرط زیر محدود می‌شود

$$\left( \frac{l^2}{a^2} + \frac{m^2}{b^2} + \frac{n^2}{c^2} \right) \leq \frac{K^2}{\pi^2} \quad (7)$$

حال جمع زیر را تعریف می‌کنیم

$$G(K) = \sum'_{l,m,n} f^*(l, m, n) \quad (8)$$

که در آن به ازای تمام مقادیر انتگرال  $l, m$  و  $n$  (مثبت، منفی یا صفر)،  $f^*(l, m, n) = 1$ ؛ محدودیت روی اعداد  $(l, m, n)$  مانند همان وضعیتی است که در (۷) برقرار بود. با قرار دادن مقادیر متناظر با هر یک از جمله‌ها می‌توان نشان داد که رابطه زیر برقرار است

$$\begin{aligned} \sum'_{l,m,n} f(l, m, n) &= \frac{1}{\lambda} \left[ \sum'_{l,m,n} f^*(l, m, n) \right. \\ &= \left. \left\{ \sum'_{l,m} f^*(l, m, 0) + \sum'_{l,n} f^*(l, 0, n) + \sum'_{m,n} f^*(0, m, n) \right\} \right. \\ &\left. + \left\{ \sum'_l f^*(l, 0, 0) + \sum'_m f^*(0, m, 0) + \sum'_n f^*(0, 0, n) \right\} \right] = \Gamma; \quad (9) \end{aligned}$$

علامتهای بالایی و پایینی به ترتیب مربوط به شرایط مرزی دیریگله و نیومن هستند.

واضح است که اولین جمع‌زنی در سمت راست (۹) نشان‌دهنده تعداد نقاط شبکه در بیضی  $K^2/\pi^2 = X^2/a^2 + Y^2/b^2 + Z^2/c^2$  است؛ [۱] سه جمع‌زنی بعدی نشان‌دهنده تعداد نقاط شبکه در بیضیهایی است که سطح مقطعی این بیضی با صفحات  $X, Y, Z$  هستند و سه جمع دیگر تعداد نقاط شبکه روی محورهای اصلی بیضی را نشان می‌دهند. حال، اگر  $a, b, c$  در مقایسه با  $\pi/K$  به اندازه کافی بزرگ باشند، می‌توانیم این اعداد را با مقادیر متناظر، به ترتیب حجم، مساحتها و طولها، جایگزین نماییم که نتیجه

$$g(K) = \frac{K^3}{\pi^2} (abc) \mp \frac{K^2}{\lambda\pi} (ab + ca + bc) + \frac{K}{4\pi} (a + b + c) \mp \frac{1}{\lambda} + E(K) \quad (10)$$

خواهد بود. جمله  $E(K)$  در اینجا نشان‌دهنده خطای خالص پیش‌آمده در جایگزینیهای بالاست. در نتیجه، می‌فهمیم که جمله اصلی جواب مستقیماً با حجم محفظه متناسب است در حالی که اولین جمله تصحیح متناسب با مساحت آن (و در نتیجه نشان‌دهنده اثر سطح) است؛ جمله‌های مراتب بالاتر در طبیعت «اثر لبه‌ای» و «اثر زاویه‌ای» ظاهر می‌شوند.

حال، مراجعه به یکی از مراجع بحث تعیین تعداد نقاط شبکه در یک محدوده مشخص نشان می‌دهد که جمله خطای  $E(K)$  در معادله (۱۰)، از مرتبه  $K^\alpha$  است که  $1/4 < \alpha < 1$ ؛ در نتیجه، عبارت (۱۰) به ازای  $g(K)$  تنها تا جمله (شامل) سطح قابل اطمینان است. با توجه به این امر می‌توان نوشت

$$g(K) = \frac{K^3}{6\pi^2} V \mp \frac{K^2}{16\pi} S + \text{یک باقیمانده از مرتبه پایین تر} \quad (11)$$

بر حسب  $\varepsilon^*$

$$\varepsilon^* = \frac{\lambda mL^2}{h^2} \varepsilon = \frac{FL^2}{h^2} P^2 = \frac{L^2}{\pi^2} K^2, \quad (12)$$

معادله (۱۱) به معادلات (۱۵.۴.۱) و (۱۶.۴.۱) متن کتاب کاهش خواهد یافت.

در مورد شرایط مرزی متناوب، یعنی

$$\psi(x, y, z) = \psi(x+a, y, z) = \psi(x, y+b, z) = \psi(x, y, z+c) \quad (13)$$

توابع موج مناسب عبارت خواهند بود از

$$\psi_{lmn}(r) \propto \exp\{i(k.r)\} \quad (14)$$

با

$$k = \pi \left( \frac{l}{a}, \frac{m}{b}, \frac{n}{c} \right), \quad l, m, n = 0, \pm 1, \pm 2, \dots \quad (15)$$

حال، تعداد حالت‌های ذره آزاد  $g(K)$  با رابطه زیر داده می‌شود

$$g(K) = \sum'_{l,m,n} f^*(l, m, n) \quad (16)$$

به گونه‌ای که

$$(l^2/a^2 + m^2/b^2 + n^2/c^2) \leq K^2/(4\pi^2). \quad (17)$$

این دقیقاً تعداد نقاط شبکه درون بیضی یا نیمه اقطار  $Ka/2\pi$ ،  $Kb/2\pi$  و  $Kc/2\pi$  است که با مجاز دانستن تقریب اعمال شده در حالت قبل، دقیقاً برابر با جمله حجم در (۱۱) است. از این رو، در مورد شرایط مرزی متناوب، در عبارت چگالی حالتها جمله سطحی به دست نمی‌آید.

برای اطلاعات بیشتر در مورد این موضوع به فدوسوف<sup>۱</sup> (۱۹۶۳ و ۱۹۶۴)، پاتریا (۱۹۶۶) و چابا<sup>۲</sup> و پاتریا (۱۹۷۳) و بالتز<sup>۳</sup> و هیلف<sup>۴</sup> (۱۹۷۶) مراجعه نمایید.

## (ب) توابع خاص ریاضی

در این پیوست ویژگیهای اصلی توابع خاص ریاضی که برای موضوعات مربوط به این کتاب اهمیت دارند را اجمالاً بیان می‌نمایم.

بحث خود را با تابع گاما  $\Gamma(\nu)$  آغاز می‌کنیم. اگر این تابع به صورت انتگرال زیر بیان شود با تابع

1.Fedosov

2.Chaba

3.Baltes

4.Hilf

فاکتوریل  $(\nu - 1)!$  برابر است

$$\Gamma(\nu) \equiv (\nu - 1)! = \int_0^{\infty} e^{-x} x^{\nu-1} dx; \nu > 0. \quad (1)$$

ابتدا یادآوری می‌کنیم که

$$\Gamma(1) \equiv 0! = 1. \quad (2)$$

سپس با استفاده از انتگرال جزء به جزء، رابطه بازگشتی زیر را به دست می‌آوریم

$$\Gamma(\nu) = \frac{1}{\nu} \Gamma(\nu + 1) \quad (3)$$

که به این شکل دنبال می‌شود

$$\Gamma(\nu + 1) = \nu(\nu - 1) \dots (1 + p)p\Gamma(p), \quad 0 < p \leq 1 \quad (4)$$

که  $p$  بخش کسری  $\nu$  است. برای مقادیر صحیح  $\nu$  (مثلاً،  $\nu = n$ ) نمایش آشنای زیر را داریم

$$\Gamma(n + 1) \equiv n! = n(n - 1) \dots 2 \times 1; \quad (5)$$

از سوی دیگر، چنانچه  $\nu$  مقدار نیم صحیح (مثلاً  $\nu = m + \frac{1}{p}$ ) باشد آنگاه

$$\begin{aligned} \Gamma\left(m + \frac{1}{p}\right) &\equiv \left(m - \frac{1}{p}\right)! = \left(m - \frac{1}{p}\right)\left(m - \frac{2}{p}\right) \dots \frac{2}{p} \times \left(\frac{1}{p}\right) \Gamma\left(\frac{1}{p}\right) \\ &= \frac{(2m - 1)(2m - 3) \dots 3 \times 1}{p^m} \pi^{1/2} \end{aligned} \quad (6)$$

که در آن از این حقیقت که

$$\Gamma\left(\frac{1}{p}\right) \equiv \left(-\frac{1}{p}\right)! = \pi^{1/2} \quad (7)$$

استفاده شده است؛ به معادله (۲۱) مراجعه نمایید. با به کار بردن متوالی رابطه بازگشتی (۳)، می‌توان تعریف تابع گاما  $\Gamma(\nu)$  را برای تمامی مقادیر  $\nu$  بجز  $\dots, -2, -1, 0$  که تکینگیهای تابع در آنها واقع شده‌اند، گسترش داد. رفتار  $\Gamma(\nu)$  در همسایگی یک تکینگی را می‌توان با قرار دادن  $\nu = -n + \varepsilon$  که در

آن  $n = 0, 1, 2, \dots$  و  $|\varepsilon| \ll 1$  و با  $n + 1$  مرتبه استفاده از رابطه (۳) به دست آورد که حاصل آن

$$\begin{aligned} \Gamma(-n + \varepsilon) &= \frac{1}{(-n + \varepsilon)(-n + 1 + \varepsilon) \dots (-1 + \varepsilon)\varepsilon} \Gamma(1 + \varepsilon) \\ &\approx \frac{(-1)^n}{n! \varepsilon} \end{aligned} \quad (8)$$

است. با جانشین کردن  $\alpha y^2$  به جای  $x$ ، معادله (۱) شکل زیر را به خود می‌گیرد

$$\Gamma(\nu) = \alpha^\nu \int_0^{\infty} e^{-\alpha y^2} y^{2\nu-1} dy, \quad \nu > 0. \quad (9)$$

پس، انتگرال دیگری که رابطه نزدیکی با تابع گاما دارد به دست می‌آید، یعنی

$$I_{2\nu-1} \equiv \int_0^{\infty} e^{-\alpha y^2} y^{2\nu-1} dy = \frac{1}{\alpha^\nu} \Gamma(\nu), \nu > 0; \quad (10)$$

با تغییر نمادگذاریها می‌توان این رابطه را به صورت زیر نوشت

$$I_\nu \equiv \int_0^\infty e^{-\alpha y^\nu} y^\nu dy = \frac{1}{\nu \alpha^{(\nu+1)/\nu}} \Gamma\left(\frac{\nu+1}{\nu}\right), \quad \nu > -1. \quad (11)$$

بسادگی می توان مشاهده کرد که این انتگرالها رابطه

$$I_{\nu+\nu} = -\frac{\partial}{\partial \alpha} I_\nu \quad (12)$$

را بر آورده می سازند. از آنجا که انتگرال  $I_\nu$  در این کتاب بارها تکرار می شود، برخی از مقادیر آن را دقیقاً ذکر می نمایم:

$$I_0 = \frac{1}{\nu} \left(\frac{\pi}{\alpha}\right)^{1/\nu}, \quad I_2 = \frac{1}{\nu} \left(\frac{\pi}{\alpha^2}\right)^{1/\nu}, \quad I_4 = \frac{\nu}{\lambda} \left(\frac{\pi}{\alpha^4}\right)^{1/\nu} \dots \quad (13 \text{ الف})$$

در حالی که

$$I_1 = \frac{1}{\nu \alpha}, \quad I_3 = \frac{1}{\nu \alpha^3}, \quad I_5 = \frac{1}{\alpha^3} \dots \quad (13 \text{ ب})$$

در رابطه با این انتگرالها می توان به این نکته نیز اشاره کرد که

$$\begin{cases} \int_0^\infty e^{-\alpha y^\nu} y^\nu dy = 0 & \text{اگر عدد صحیح فردی باشد} \\ = \nu I_\nu & \text{اگر عدد صحیح زوجی باشد} \end{cases} \quad (14)$$

سپس، حاصلضرب دو تابع گاما، مثلاً  $\Gamma(\mu)$  و  $\Gamma(\nu)$  را مدنظر قرار می دهیم. با استفاده از نمایش (۹) با  $\alpha = 1$  داریم

$$\Gamma(\mu)\Gamma(\nu) = \int_0^\infty \int_0^\infty e^{-(x^\mu+y^\nu)} x^{\mu-1} y^{\nu-1} dx dy, \quad \mu > 0, \nu > 0. \quad (15)$$

با تغییر دستگاه مختصات به مختصات قطبی  $(r, \theta)$  معادله (۱۵) به صورت

$$\begin{aligned} \Gamma(\mu)\Gamma(\nu) &= \int_0^\infty \int_0^{\pi/2} e^{-r^\mu r^\nu (\mu+\nu)^{-1}} dr \int_0^{\pi/2} \cos^{\mu-1} \theta \sin^{\nu-1} \theta d\theta \\ &= \nu \Gamma(\mu+\nu) \int_0^{\pi/2} \cos^{\mu-1} \theta \sin^{\nu-1} \theta d\theta \end{aligned} \quad (16)$$

در می آید. با تعریف تابع بتا  $B(\mu, \nu)$  به صورت انتگرال

$$B(\mu, \nu) = \int_0^{\pi/2} \cos^{\mu-1} \theta \sin^{\nu-1} \theta d\theta, \quad \mu > 0, \nu > 0, \quad (17)$$

به رابطه مهمی دست می یابیم:

$$B(\mu, \nu) = \frac{\Gamma(\mu)\Gamma(\nu)}{\Gamma(\mu+\nu)} = B(\nu, \mu). \quad (18)$$

با جایگزین کردن  $\cos^2 \theta = \eta$  معادله (۱۷) شکل استاندارد زیر را به خود می گیرد

$$B(\mu, \nu) = \int_0^1 \eta^{\mu-1} (1-\eta)^{\nu-1} d\eta, \quad \mu > 0, \nu > 0; \quad (19)$$

حالت خاص  $\mu = \nu = \frac{1}{2}$  به رابطه زیر منجر می شود

$$B\left(\frac{1}{2}, \frac{1}{2}\right) = \int_0^1 d\theta = \pi; \quad (20)$$

با کنار هم گذاشتن معادلات (۲) و (۱۸) به رابطه زیر می رسیم:

$$\Gamma\left(\frac{1}{2}\right) = \pi^{1/2}. \quad (21)$$

(یک) فرمول استرلینگ برای  $v!$ 

حال، یک عبارت مجانبی را برای تابع فاکتوریل

$$v! = \int_0^{\infty} e^{-x} x^v dx \quad (22)$$

به ازای  $v \gg 1$  استنتاج می‌نماییم. مشاهده اینک که برای  $v \gg 1$  سهم عمده در این انتگرال مربوط است به آن محدوده  $x$  که حول نقطه  $x = v$  واقع شده و عرضی در حدود  $\sqrt{v}$  دارد مشکل نیست. با توجه به این نکته، از جایگزینی

$$x = v + \sqrt{v} u \quad (23)$$

کمک می‌گیریم که با این کار معادله (۲۲) شکل زیر را به خود می‌گیرد

$$v! = \sqrt{v} \left( \frac{v}{e} \right)^v \int_{-\sqrt{v}}^{\infty} e^{-\sqrt{v} u} \left( 1 + \frac{u}{\sqrt{v}} \right)^v du. \quad (24)$$

انتگرالده در (۲۴) در  $u = 0$  به بیشینه مقدار خود یعنی واحد می‌رسد و در هر دو سمت این بیشینه سریعاً به صفر افت می‌نماید. از این روی، این ایده القا می‌شود که می‌توان آن را با گوسین تقریب زد. به همین دلیل لگاریتم عبارت زیر انتگرال را حول  $u = 0$  بسط داده و با اکسپونانسیل گرفتن از عبارت حاصل، رابطه زیر را به دست می‌آوریم

$$v! = \sqrt{v} \left( \frac{v}{e} \right)^v \int_{-\sqrt{v}}^{\infty} \exp \left\{ -\frac{u^2}{2} + \frac{u^3}{3\sqrt{v}} - \frac{u^4}{4v} + \dots \right\} du. \quad (25)$$

چنانچه  $v$  به اندازه کافی بزرگ باشد، انتگرالده در (۲۵) را می‌توان با تک عامل  $(-u^2/2)$  جایگزین نمود؛ به علاوه از آنجا که سهم عمده در این انتگرال صرفاً از آن محدوده از  $u$  که  $|u|$  از مرتبه واحد باشد ناشی می‌شود، حد پایین انتگرالگیری را می‌توان با  $-\infty$  جایگزین کرد. بنابراین، به فرمول استرلینگ

می‌رسیم

$$v! \approx \sqrt{2\pi v} (v/e)^v, \quad v \gg 1. \quad (26)$$

تحلیلهای دقیقتر به سری استرلینگ

$$v! = \sqrt{2\pi v} \left( \frac{v}{e} \right)^v \left[ 1 + \frac{1}{12v} + \frac{1}{288v^2} - \frac{139}{51840v^3} - \frac{571}{2488320v^4} + \dots \right] \quad (27)$$

منجر می‌گردند.

اکنون، تابع  $\ln(v!)$  را بررسی می‌کنیم. مشابه با فرمول (۲۷) برای  $v$ های بزرگ داریم

$$\begin{aligned} \ln(v!) &= \left( v + \frac{1}{4} \right) \ln v - v + \frac{1}{2} \ln(2\pi) \\ &+ \left[ \frac{1}{12v} - \frac{1}{360v^3} + \frac{1}{1260v^5} - \frac{1}{1680v^7} + \dots \right]. \end{aligned} \quad (28)$$



برای اغلب مقاصد می توان نوشت

$$\ln(v!) \approx (v \ln v - v). \quad (29)$$

یادآوری می کنیم که رابطه (۲۹) را می توان بسیار ساده با استفاده از رابطه اویلر - مک لورن به دست آورد. از آن جا که  $v$  بزرگ است، می توان با تعریف زیر تنها مقادیر صحیح آن را در نظر گرفت

$$\ln(n!) = \sum_{i=1}^n (\ln i).$$

با جایگزین کردن جمعزنی با انتگرالگیری به دست می آوریم

$$\begin{aligned} \ln(n!) &\approx \int_1^n (\ln x) dx = (x \ln x - x) \Big|_1^n \\ &\approx (n \ln n - n) \end{aligned}$$

که با (۲۹) برابر است.

با این حال باید توجه داشته باشیم که چون تقریب (۲۹) در وضعیت موجود خود بسیار کوچک است، پس اکسپونانسیل گرفتن از آن و نوشتن  $v! \approx (v/e)^v$  کاری اشتباه است، زیرا این کار با ایجاد خطایی با ضریبی از مرتبه  $v^{1/2}$  - که می تواند بطور قابل ملاحظه ای بزرگ باشد - ارزیابی کردن  $v!$  را تحت تأثیر قرار خواهد داد؛ به (۲۶) مراجعه نمایید. در واقع، در عبارت مربوط به  $\ln(v!)$  از جمله متناظر صرف نظر می گردد.

(دو) تابع  $\delta$  دیراک

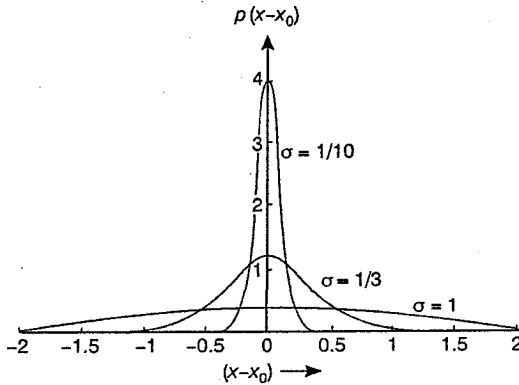
بحث خود را با تابع توزیع گاوسی آغاز می کنیم

$$p(x, x_0, \sigma) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}\sigma} e^{-(x-x_0)^2/2\sigma^2} \quad (30)$$

که شرط بهنجارش

$$\int_{-\infty}^{\infty} p(x, x_0, \sigma) dx = 1 \quad (31)$$

را برآورده می کند. تابع  $p(x)$  حول مقدار  $x_0$  که دارای یک مقدار بیشینه بوده، متقارن است؛ ارتفاع این ماکسیمم با عکس ضریب  $\sigma$  متناسب است در حالی که عرض آن مستقیماً با  $\sigma$  تناسب دارد؛ مساحت کل زیر نمودار واحد است. با کوچکتر شدن تدریجی  $\sigma$ ، عرض تابع  $p(x)$  باریک و باریکتر می شود در حالی که ارتفاع آن در نقطه میانی  $x_0$  بلند و بلندتر می گردد؛ شرط (۳۱) به ازای تمامی  $\sigma$  ها برقرار می ماند؛ به شکل ب. ۱ نگاه کنید.



■ شکل ب. ۱.

در حد  $\sigma \rightarrow 0$  تابعی به دست می آید که مقدار آن در  $x = x_0$  بی نهایت بزرگ است در حالی که در  $x \neq x_0$  از کوچکی به صفر میل می کند؛ سطح زیر منحنی همچنان برابر واحد است. این حالت حدی تابع  $p(x, x_0, \sigma)$  تابع  $\delta$  دیراک را تعریف می کند. از این رو می توانیم این تابع را به صورت تابعی با خواص زیر تعریف نماییم:

$$(۳۲) \quad \delta(x - x_0) = 0 \quad \text{داریم} \quad x \neq x_0 \quad \text{که} \quad x_0 \text{ها همه} \quad x \text{ها که}$$

$$(۳۳) \quad \int_{-\infty}^{\infty} \delta(x - x_0) dx = 1 \quad \text{(دو)}$$

شرطهای (۳۲) و (۳۳) ذاتاً بر این موضوع دلالت دارند که در  $x = x_0$ ،  $\delta(x - x_0) = \infty$  و اینکه لازم نیست محدوده انتگرالگیری در (۳۳) تمام بازه  $-\infty$  تا  $+\infty$  را در برگیرد؛ در واقع، هر محدوده ای که شامل نقطه  $x = x_0$  باشد کفایت خواهد کرد. لذا اگر  $A < x_0 < B$  باشد، می توان (۳۳) را به صورت

$$(۳۴) \quad \int_A^B \delta(x - x_0) dx = 1$$

نوشت؛ کار را به این صورت پی می گیریم که به ازای هر تابع خوش رفتار  $f(x)$ ، اگر  $A < x_0 < B$  باشد داریم

$$(۳۵) \quad \int_A^B f(x) \delta(x - x_0) dx = f(x_0)$$

فرایند محدود کننده دیگری که برای نمایش تابع  $\delta$  مرتباً مورد استفاده قرار می گیرد به شکل زیر است:

$$(۳۶) \quad \delta(x - x_0) = \lim_{\gamma \rightarrow 0} \frac{\gamma}{\pi \{(x - x_0)^2 + \gamma^2\}}$$

برای اینکه بینیم این نمایش مناسب است یا نه، یادآوری می کنیم که به ازای  $x \neq x_0$  این تابع (مانند  $\gamma$ ) به صفر میل می کند در حالی که به ازای  $x = x_0$  (مانند  $\gamma^{-1}$ ) واگرا می شود؛ به علاوه به ازای همه  $\gamma$ ها داریم

$$(۳۷) \quad \int_{-\infty}^{\infty} \frac{\gamma}{\pi \{(x - x_0)^2 + \gamma^2\}} dx = \frac{1}{\pi} \left[ \tan^{-1} \frac{(x - x_0)}{\gamma} \right]_{-\infty}^{\infty} = 1.$$

نمایش انتگرالی تابع  $\delta$  به صورت زیر است

$$\delta(x-x_0) = \frac{1}{\sqrt{\pi}} \int_{-\infty}^{\infty} e^{ik(x-x_0)} dk \quad (38)$$

که این یعنی تابع  $\delta$  «تبدیل فوری به یک عدد ثابت» است. تذکار می‌دهیم که به ازای  $x = x_0$  عبارت زیر انتگرال در (۳۸) به خودی خود واحد است، لذا تابع واگرا می‌شود. از سوی دیگر به ازای  $x \neq x_0$  ویژگی نوسانی عبارت زیر انتگرال به گونه‌ای است که باعث میل کردن انتگرال به صفر می‌شود. نهایتاً، انتگرالگیری از این تابع حول محدوده‌ای از  $x$  که نقطه  $x = x_0$  را شامل می‌شود عبارت زیر را به دست

می‌دهد

$$\begin{aligned} \frac{1}{\sqrt{\pi}} \int_{-\infty}^{\infty} \left[ \int_{x_0-L}^{x_0+L} e^{ik(x-x_0)} dx \right] dk &= \int_{-\infty}^{\infty} \frac{e^{ikL} - e^{-ikL}}{\sqrt{\pi}(ik)} dk \\ &= \int_{-\infty}^{\infty} \frac{\sin(kL)}{\pi k} dk = 1 \end{aligned} \quad (39)$$

که مستقل از انتخاب  $L$  است.

مشاهدهٔ اینکه چگونه نمایش انتگرالی تابع  $\delta$  به نمایش قبلی آن مربوط می‌شود آموزنده است. به این منظور، ضریبی به صورت  $\exp(-\gamma k^2)$  را در انتگرالده رابطه (۳۸) وارد می‌کنیم که در آن  $\gamma$  یک عدد مثبت کوچک است. تابع حاصل در حد  $\gamma \rightarrow 0$  باید تابع  $\delta$  را تولید کند؛ لذا، انتظار داریم که

$$\delta(x-x_0) = \frac{1}{\sqrt{\pi}} \lim_{\gamma \rightarrow 0} \int_{-\infty}^{\infty} e^{ik(x-x_0) - \gamma k^2} dk. \quad (40)$$

ارزیابی انتگرال رابطه (۴۰) اگر به یاد بیاوریم

$$\int_{-\infty}^{\infty} \cos(kx) e^{-\gamma k^2} dk = \sqrt{\pi/\gamma} e^{-x^2/4\gamma} \quad (41)$$

که

$$\int_{-\infty}^{\infty} \sin(kx) e^{-\gamma k^2} dk = 0. \quad (42)$$

ساده است. بر این اساس معادله (۴۰) به صورت زیر در می‌آید

$$\delta(x-x_0) = \lim_{\gamma \rightarrow 0} \frac{1}{\sqrt{4\pi\gamma}} e^{-(x-x_0)^2/4\gamma} \quad (43)$$

که دقیقاً همان نمایشی است که کار را با آن آغاز نمودیم. [۲]

نهایتاً، می‌توان بسادگی نمایش تابع  $\delta$  را به فضاهایی بیش از یک بعد گسترش داد. مثلاً برای  $n$  بعد

داریم

$$\delta(r) = \delta(x_1) \dots \delta(x_n), \quad (44)$$

به گونه‌ای که

$$(۴۵) \quad \delta(r) = 0 \text{ ، به ازای همه } r \neq 0$$

$$(۴۶) \quad \int_{-\infty}^{+\infty} \dots \int_{-\infty}^{+\infty} \delta(r) dx_1 \dots dx_n = 1 \text{ (دو)}$$

نمایش انتگرالی  $\delta(r)$  بدین شکل است

$$(۴۷) \quad \delta(r) = \frac{1}{(\sqrt{\pi})^n} \int_{-\infty}^{+\infty} \dots \int_{-\infty}^{+\infty} e^{i(k \cdot r)} d^n k$$

مجدداً می توان نوشت

$$(۴۸) \quad \delta(r) = \frac{1}{(\sqrt{\pi})^n} \lim_{\gamma \rightarrow 0} \int_{-\infty}^{+\infty} \dots \int_{-\infty}^{+\infty} e^{i(k \cdot r) - \gamma k^2} d^n k$$

$$(۴۹) \quad = \lim_{\gamma \rightarrow 0} \left( \frac{1}{\sqrt{\pi\gamma}} \right)^n e^{-r^2/4\gamma}$$

(پ) «حجم» و «مساحت سطح» کره  $n$  بعدی به شعاع  $R$

یک فضای  $n$  بعدی که در آن وضعیت یک نقطه به وسیله بردار  $r$  با مؤلفه های دکارتی  $x_1, x_2, \dots, x_n$  مشخص شده است را بررسی می کنیم. المان حجم  $dV_n$  در این فضا به صورت زیر است:

$$d^n r = \prod_{i=1}^n (dx_i) ;$$

بر این اساس، «حجم»  $V_n$  کره به شعاع  $R$  به وسیله رابطه زیر داده می شود

$$(۱) \quad V_n(R) = \int \dots \int \prod_{i=1}^n (dx_i) \cdot \left[ \sum_{i=1}^n x_i^2 \leq R^2 \right]$$

واضح است که  $V_n$  متناسب با  $R^n$  است، لذا می توانیم  $V_n$  را به صورت زیر بنویسیم

$$(۲) \quad V_n(R) = C_n R^n$$

که  $C_n$  ثابتی است که فقط به دیمانسیون (ابعاد) فضا وابسته است. بوضوح «المان حجم»  $dV_n$  را می توان به صورت زیر نوشت

$$(۳) \quad dV_n = S_n(R) dR = n C_n R^{n-1} dR$$

که  $S_n(R)$  مساحت سطح کره را نشان می دهد.

برای ارزیابی  $C_n$  فرمول زیر را به کار می گیریم

$$(۴) \quad \int_{-\infty}^{+\infty} \exp(-x^2) dx = \pi^{1/2}$$

اگر فرمول (۴) را  $n$  بار در خودش ضرب کنیم، به ازای هر  $x_i$  به دست می آوریم

$$\begin{aligned} \pi^{n/\gamma} &= \int_{x_1=-\infty}^{\infty} \dots \int_{x_n=-\infty}^{\infty} \exp\left(-\sum_{i=1}^n x_i\right) \prod_{i=1}^n (dx_i) \\ &= \int_0^{\infty} \exp(-R^\gamma) n C_n R^{n-1} dR \\ &= n C_n \times \frac{1}{\gamma} \Gamma\left(\frac{n}{\gamma}\right) = \left(\frac{n}{\gamma}\right)! C_n ; \end{aligned} \quad (5)$$

در اینجا از فرمول (۱۱) بیوست (ب) با  $\alpha = 1$  استفاده کرده‌ایم؛ بنابراین،

$$C_n = \pi^{n/\gamma} / \left(\frac{n}{\gamma}\right)! \quad (6)$$

از این رو

$$V_n(R) = \frac{\pi^{n/\gamma}}{(n/\gamma)!} R^n, \quad S_n(R) = \frac{\gamma \pi^{n/\gamma}}{\Gamma(n/\gamma)} R^{n-1} \quad (7 \text{ الف و ب})$$

که نتایج مطلوب ما هستند.

بطور جایگزین، شاید کسی ترجیح دهد از ابتدا با مختصات قطبی-کروی کار کند. برای مثال، در

ارزیابی انتقال فوریه داریم

$$I(k) = \int f(r) e^{ik \cdot r} d^n r. \quad (8)$$

در این حالت

$$d^n r = r^{n-1} (\sin \theta_1)^{n-2} \dots (\sin \theta_{n-2})^1 dr d\theta_1 \dots d\theta_{n-2} d\phi \quad (9)$$

که حدود  $\theta_i$  از صفر تا  $\pi$  و حدود  $\phi$  از صفر تا  $2\pi$  است. با انتخاب محور قطبی در جهت  $k$ ، معادله (۸)

به شکل زیر در می‌آید

$$I(k) = \int f(r) e^{ikr \cos \theta_1} r^{n-1} (\sin \theta_1)^{n-2} \dots (\sin \theta_{n-2})^1 dr d\theta_1 \dots d\theta_{n-2} d\phi. \quad (10)$$

انتگرالگیری روی مختصات زاویه‌ای  $\theta_1, \theta_2, \dots, \theta_{n-2}$  و  $\phi$  ضریبهای زیر را می‌دهد

$$\begin{aligned} \pi^{1/\gamma} \Gamma\left(\frac{n-1}{\gamma}\right) \left(\frac{\gamma}{kr}\right)^{(n-2)/\gamma} J_{(n-2)/\gamma}(kr) \times \\ B\left(\frac{n-2}{\gamma}, \frac{1}{\gamma}\right) \cdot B\left(\frac{n-4}{\gamma}, \frac{1}{\gamma}\right) \dots B\left(1, \frac{1}{\gamma}\right) \cdot 2\pi \end{aligned}$$

که  $J_\nu(x)$  تابع معمولی بسل است، در حالی که  $B(\mu, \nu)$  تابع بتاست؛ معادلات (۱۷) و (۱۸) بیوست (ب)

را ببینید. حال، معادله (۱۰) به صورت زیر در می‌آید

$$I(k) = (\gamma\pi)^{n/\gamma} \int_0^{\infty} f(r) \left(\frac{1}{kr}\right)^{(n-2)/\gamma} J_{(n-2)/\gamma}(kr) r^{n-1} dr \quad (11)$$

که همان نتیجه اصلی ماست.

در حد  $k \rightarrow 0$ ،  $J_\nu(kr) \rightarrow \left(\frac{1}{\gamma} kr\right)^\nu / \Gamma(\nu + 1)$ ، پس

$$I(0) = \frac{\gamma\pi^{n/\gamma}}{\Gamma(n/\gamma)} \int_0^{\infty} f(r) r^{n-1} dr \quad (12)$$

که با رابطه (۳) و (۷) سازگار است. از طرف دیگر، اگر  $f(r)$  را یک ثابت فرض کنیم، مثلاً  $1/(2\pi)^n$ ، شکل دیگری از تابع دلتای دیراک در  $n$  بعد را به دست خواهیم آورد؛ معادله (۸) این پیوست و معادله (۴۷) پیوست (ب) را ببینید. بنابراین از معادله (۱۱)، معادله زیر را خواهیم داشت

$$\delta(k) = \frac{1}{(2\pi)^{n/2}} \int_0^{\infty} \left(\frac{1}{kr}\right)^{(n-2)/2} J_{(n-2)/2}(kr) r^{n-1} dr. \quad (13)$$

به عنوان یک بررسی، ضریب  $\exp(-\alpha r^2)$  را در انتگرالده (۱۳) معرفی می کنیم و رابطه زیر را به دست می آوریم

$$\begin{aligned} \delta(k) &= \lim_{\alpha \rightarrow 0} \frac{1}{(2\pi)^{n/2}} \int_0^{\infty} e^{-\alpha r^2} \left(\frac{1}{kr}\right)^{(n-2)/2} J_{(n-2)/2}(kr) r^{n-1} dr \\ &= \lim_{\alpha \rightarrow 0} \left(\frac{1}{2\pi\alpha}\right)^{n/2} e^{-k^2/4\alpha} \end{aligned} \quad (14)$$

که در توافق کامل با معادله (۴۹) پیوست (ب) است. از طرف دیگر، اگر ضریب  $\exp(-\alpha r)$  را به جای به  $\exp(-\alpha r^2)$  به کار بگیریم، معادله زیر به دست می آید

$$\delta(k) = \lim_{\alpha \rightarrow 0} \Gamma\left(\frac{n+1}{2}\right) \frac{\alpha}{\{\pi(k^2 + \alpha^2)\}^{(n+1)/2}} \quad (15)$$

که حالت عمومیت یافته فرمول (۳۶) پیوست (ب) است.

### (ت) بحثی در مورد توابع بوز - انیشتین

در تئوری سیستمهای بوز - انیشتین به انتگرالهایی از نوع زیر برخورد می کنیم

$$G_\nu(z) \int_0^1 \frac{x^{\nu-1} dx}{z^{-1} e^x - 1} \quad (0 \leq z < 1, \nu > 0; z = 1, \nu > 1). \quad (1)$$

در این پیوست، رفتار  $G_\nu(z)$  را در سرتاسر حوزه بیان شده با پارامتر  $z$  بررسی می کنیم. [۳] اول از همه، به این نکته توجه می کنیم که

$$\lim_{z \rightarrow 0} G_\nu(z) = \int_0^{\infty} z e^{-x} x^{\nu-1} dx = z \Gamma(\nu). \quad (2)$$

از این رو، معرفی تابع دیگری به نام  $g_\nu(z)$  با تعریف زیر سودمند به نظر می رسد

$$g_\nu(z) \equiv \frac{1}{\Gamma(\nu)} G_\nu(z) = \frac{1}{\Gamma(\nu)} \int_0^1 \frac{x^{\nu-1} dx}{z^{-1} e^x - 1} \quad (3)$$

برای  $z$ های کوچک، انتگرالده (۳) را می توان به صورت (توانهایی) از  $z$  بسط داد، نتیجه اینکه

$$g_\nu(z) = \frac{1}{\Gamma(\nu)} \int_0^1 x^{\nu-1} \sum_{l=1}^{\infty} (ze^{-x})^l dx$$

$$= \sum_{l=1}^n \frac{z^l}{l^\nu} = z + \frac{z^2}{2^\nu} + \frac{z^3}{3^\nu} + \dots ; \quad (۴)$$

بنابراین، برای  $z \ll 1$ ، تابع  $g_\nu(z)$  برای تمام  $\nu$  ها شبیه خود  $z$  رفتار می کند. به علاوه، تابع صعودی یکنواختی از  $z$  است که بیشترین مقدارش در حدود فیزیکی مورد نظر هنگامی به دست می آید که  $z \rightarrow 1$ ؛ سپس، به ازای  $\nu > 1$ ،  $g_\nu(z)$  به تابع زتای ریمنان  $\zeta(\nu)$  نزدیک می شود:

$$g_\nu(1) = \sum_{l=1}^{\infty} \frac{1}{l^\nu} = \zeta(\nu) \quad (\nu > 1). \quad (۵)$$

مقادیر عددی برخی از  $\zeta(\nu)$  ها به صورت زیر است:

$$\zeta(2) = \frac{\pi^2}{6} \approx 1.645, \zeta(4) = \frac{\pi^4}{90} \approx 1.082, \zeta(6) = \frac{\pi^6}{945} \approx 1.017,$$

$$\zeta\left(\frac{3}{2}\right) \approx 2.612, \zeta\left(\frac{5}{2}\right) \approx 1.341, \zeta\left(\frac{7}{2}\right) \approx 1.127,$$

و سرانجام،

$$\zeta(3) \approx 1.202, \zeta(5) \approx 1.037, \zeta(7) \approx 1.008.$$

به ازای  $\nu \leq 1$ ، تابع  $g_\nu(z)$  همچنان که  $z \rightarrow 1$  واگرا می شود. مورد  $\nu = 1$  ساده تر است؛ در این حالت برای تابع  $g_\nu(z)$  یک شکل بسته را فرض می کنیم:

$$g_1(z) = \int \frac{dx}{z^{-1}e^x - 1} = \ln(1 - ze^{-x}) \Big|_0^{\infty} = -\ln(1 - z) \quad (۶)$$

وقتی  $z \rightarrow 1$ ،  $g_1(z)$  به صورت لگاریتمی واگرا می شود. با انتخاب  $z = e^{-\alpha}$ ، خواهیم داشت

$$g_1(e^{-\alpha}) = -\ln(1 - e^{-\alpha}) \xrightarrow{\alpha \rightarrow 0} \ln(1/\alpha). \quad (۷)$$

برای  $\nu < 1$ ، رفتار  $g_\nu(e^{-\alpha})$ ، همچنان که  $\alpha \rightarrow 0$ ، به طریق زیر تعیین می شود:

$$g_\nu(e^{-\alpha}) = \frac{1}{\Gamma(\nu)} \int_0^{\infty} \frac{x^{\nu-1} dx}{e^{\alpha+x} - 1} \approx \frac{1}{\Gamma(\nu)} \int_0^{\infty} \frac{x^{\nu-1} dx}{\alpha + x}.$$

با انتخاب  $x = \alpha \tan^2 \theta$  و استفاده از معادله (۱۷) پیوست (ب)، به دست می آوریم

$$g_\nu(e^{-\alpha}) \approx \frac{\Gamma(1-\nu)}{\alpha^{1-\nu}} \quad (0 < \nu < 1). \quad (۸)$$

عبارت (۸)، تابع  $g_\nu(e^{-\alpha})$  را در نقطه  $\alpha = 0$  ایزوله می کند؛ باقیمانده تابع را می توان برحسب توانهای  $\alpha$  بسط داد، نتیجه اینکه (رابینسون<sup>۱</sup>، ۱۹۵۱)

$$g_\nu(e^{-\alpha}) = \frac{\Gamma(1-\nu)}{\alpha^{1-\nu}} + \sum_{i=0}^{\infty} \frac{(-1)^i}{i!} \zeta(\nu-i) \alpha^i \quad (۹)$$

که  $\zeta(s)$  ادامه تحلیلی تابع زتای ریمنان برای تمام  $s \neq 1$  هاست.

یک مشتقگیری ساده از  $g_\nu(z)$ ، رابطه بازگشتی زیر را نتیجه می‌دهد:

$$z \frac{\partial}{\partial z} [g_\nu(z)] \equiv \frac{\partial}{\partial (\ln z)} g_\nu(z) = g_{\nu-1}(z). \quad (۱۰)$$

این رابطه از بسط سری (۴) به دست می‌آید، اما می‌توان آن را از تعریف انتگرال (۳) نیز استخراج نمود.

پس، ما داریم

$$z \frac{\partial}{\partial z} [g_\nu(z)] = \frac{z}{\Gamma(\nu)} \int_0^\infty \frac{e^x x^{\nu-1} dx}{(e^x - z)^\nu}.$$

با استفاده از روش انتگرال جزء به جزء خواهیم داشت

$$z \frac{\partial}{\partial z} [g_\nu(z)] = \frac{z}{\Gamma(\nu)} \left[ \frac{x^{\nu-1}}{e^x - z} \Big|_0^\infty + (\nu-1) \int_0^\infty \frac{x^{\nu-2} dx}{e^x - z} \right].$$

انتگرالده در هر دو حد حذف می‌شود (مشروط بر اینکه  $\nu > 1$ )، حال آنکه قسمتی که باید انتگرالگیری شود، دقیقاً  $g_{\nu-1}(z)$  را به دست می‌دهد. بنابراین، اعتبار رابطه بازگشتی (۱۰) برای تمام  $\nu > 1$ ها برقرار است. با قبول (۱۰) به عنوان قسمتی از تعریف تابع  $g_\nu(z)$ ، می‌توان نمادگذاری این تابع را برای همه  $\nu$ ها، شامل  $\nu \leq 0$ ، تعمیم داد. با ادامه این روش، راینسون نشان داد که معادله (۹) را می‌توان برای همه  $\nu < 1$  و همه  $\nu$ های غیر صحیح بزرگتر از یک به کار برد. برای  $\nu = m$  که  $m$  یک عدد صحیح مثبت است، داریم:

$$g_m(e^{-\alpha}) = \frac{(-1)^{m-1}}{(m-1)!} \left[ \sum_{i=1}^{m-1} \frac{1}{i} - \ln \alpha \right] \alpha^{m-1} + \sum_{i=m-1}^{\infty} \frac{(-1)^i}{i!} \zeta(m-i) \alpha^i. \quad (۱۱)$$

معادلات (۹) و (۱۱) به همراه هم، یک توصیف کامل از تابع  $g_\nu(e^{-\alpha})$  برای  $\alpha$ های کوچک را ارائه می‌دهند. می‌توان بررسی کرد که هر دوی این عبارات، در رابطه بازگشتی زیر صدق می‌کنند:

$$\frac{\partial}{\partial \alpha} g_\nu(e^{-\alpha}) = -g_{\nu-1}(e^{-\alpha}). \quad (۱۲)$$

برای حالات خاص  $\nu = \frac{1}{2}, \frac{3}{2}, \frac{5}{2}$ ، از رابطه (۹) به دست می‌آوریم

$$g_{5/2}(\alpha) = 2.36\alpha^{3/2} + 1.34 - 2.61\alpha - 0.73\alpha^2 + 0.247\alpha^3 + \dots, \quad (۱۳ الف)$$

$$g_{3/2}(\alpha) = -3.54\alpha^{1/2} + 2.61 + 1.46\alpha - 0.104\alpha^2 + 0.00425\alpha^3 + \dots, \quad (۱۳ ب)$$

$$g_{1/2}(\alpha) = 1.77\alpha^{-1/2} - 1.46 + 0.208\alpha - 0.0128\alpha^2 + \dots, \quad (۱۳ پ)$$

جمله‌های نشان داده شده برای به دست آوردن خطایی بهتر از یک درصد برای همه  $\alpha \leq 1$ ها کافی هستند. مقادیر عددی این توابع به وسیله لندن (۱۹۵۴) در حدود  $0 \leq \alpha \leq 2$  جدول بندی شده‌اند.

### (ث) بحثی در مورد توابع فرمی - دیراک

در تئوری سیستمهای فرمی - دیراک به انتگرالهایی به فرم زیر برمی‌خوریم:



$$F_\nu(z) = \int_0^\infty \frac{x^{\nu-1} dx}{z^{-1}e^x + 1} \quad (0 \leq z < \infty, \nu > 0). \quad (1)$$

در این پیوست، رفتار  $F_\nu(z)$  را در سرتاسر حوزه کامل پارامتر  $z$  مطالعه می‌کنیم. به همان دلیلی که در مورد انتگرالهای بوز - انیشتین گفتیم، اینجا تابع دیگری به نام  $f_\nu(z)$  را معرفی می‌کنیم بطوری که

$$f_\nu(z) \equiv \frac{1}{\Gamma(\nu)} F_\nu(z) = \frac{1}{\Gamma(\nu)} \int_0^\infty \frac{x^{\nu-1} dx}{z^{-1}e^x + 1}. \quad (2)$$

برای  $z$ های کوچک، انتگرالده در (۲) را می‌توان به صورت توانهای  $z$  بسط داد، نتیجه اینکه

$$f_\nu(z) = \frac{1}{\Gamma(\nu)} \int_0^\infty x^{\nu-1} \sum_{l=1}^\infty (-1)^{l-1} (ze^{-x})^l dx \quad (3)$$

$$= \sum_{l=1}^\infty (-1)^{l-1} \frac{z^l}{l^\nu} = z - \frac{z^2}{2^\nu} + \frac{z^3}{3^\nu} - \dots;$$

بنابراین، برای  $z \ll 1$ ، تابع  $f_\nu(z)$  برای همه  $\nu$ ها مانند خود  $z$  رفتار می‌کند.

توابع  $f_\nu(z)$  و  $f_{\nu-1}(z)$  از طریق رابطه بازگشتی زیر به هم مرتبط می‌شوند:

$$z \frac{\partial}{\partial z} [f_\nu(z)] \equiv \frac{\partial}{\partial (\ln z)} f_\nu(z) = f_{\nu-1}(z); \quad (4)$$

این رابطه از بسط سری (۳) به دست می‌آید اما می‌توان آن را از تعریف انتگرال (۲) نیز استنتاج نمود.

به منظور مطالعه رفتار انتگرالهای فرمی - دیراک برای  $z$ های بزرگ، متغیر

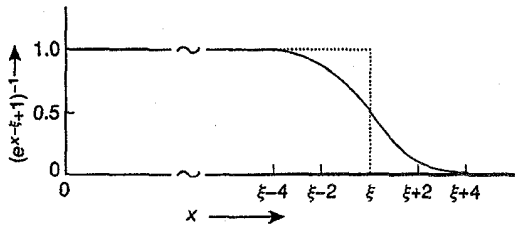
$$\xi = \ln z \quad (5)$$

را معرفی می‌کنیم، بنابراین

$$F_\nu(e^\xi) \equiv \Gamma(\nu) f_\nu(e^\xi) = \int_0^\infty \frac{x^{\nu-1} dx}{e^{x-\xi} + 1}. \quad (6)$$

برای  $\xi$ های بزرگ، شرایط در (۶) با ضرب  $(e^{x-\xi} + 1)^{-1}$  کنترل می‌شود که در آن انحراف از مقادیر حدی [یعنی، صفر (وقتی  $x \rightarrow \infty$ ) و تقریباً واحد (وقتی  $x \rightarrow 0$ )] فقط در همسایگی نقطه  $x = \xi$  مهم است؛ شکل ث. ۱ را ببینید. پهنای این «محدوده اهمیت»  $O(1)$  است و بنابراین خیلی کوچکتر خواهد بود از جمع حدود مؤثر انتگرال که  $O(\xi)$  است. بنابراین، در پایین‌ترین تقریب، می‌توان نمودار حقیقی شکل ث. ۱ را با یک تابع پله‌ای جایگزین کرد، همان‌طور که در شکل با خط چین نشان داده شده است. اکنون، معادله (۶) به صورت زیر خلاصه می‌شود

$$F_\nu(e^\xi) \approx \int_0^\xi x^{\nu-1} dx = \frac{\xi^\nu}{\nu} \quad (7)$$



■ شکل ث. ۱.

و بر این اساس،

$$f_\nu(e^\xi) \approx \frac{\xi^\nu}{\Gamma(\nu+1)}. \quad (۸)$$

برای یک تقریب بهتر، (۶) را به صورت زیر بازنویسی می‌کنیم

$$F_\nu(e^\xi) = \int_0^\xi x^{\nu-1} \left[ 1 - \frac{1}{e^{\xi-x} + 1} \right] dx + \int_\xi^\infty x^{\nu-1} \frac{1}{e^{x-\xi} + 1} dx \quad (۹)$$

و روابط زیر را به ترتیب در انتگرال بالا جایگزین می‌کنیم

$$x = \xi - \eta_1, \quad x = \xi + \eta_2, \quad (۱۰)$$

نتیجه اینکه

$$F_\nu(e^\xi) = \frac{\xi^\nu}{\nu} - \int_0^\xi \frac{(\xi - \eta_1)^{\nu-1} d\eta_1}{e^{\eta_1} + 1} + \int_0^\infty \frac{(\xi + \eta_2)^{\nu-1} d\eta_2}{e^{\eta_2} + 1}. \quad (۱۱)$$

از آنجا که  $\xi \gg 1$  و با توجه به اینکه انتگرالدهای ما فقط به ازای  $\eta$  های از مرتبه واحد مهم هستند، حد بالایی در انتگرال اول را می‌توان با  $\infty$  جایگزین کرد. به علاوه، می‌توان در هر دو انتگرال، متغیر یکسان  $\eta$

را به کار برد، نتیجه اینکه

$$F_\nu(e^\xi) \approx \frac{\xi^\nu}{\nu} + \int_0^\infty \frac{(\xi + \eta)^{\nu-1} - (\xi - \eta)^{\nu-1}}{e^\eta + 1} d\eta \quad (۱۲)$$

$$= \frac{\xi^\nu}{\nu} + \sum_{j=1,2,3,\dots} \binom{\nu-1}{j} \left[ \xi^{\nu-1-j} \int_0^\infty \frac{\eta^j}{e^\eta + 1} d\eta \right]; \quad (۱۳)$$

در آخرین مرحله، صورت کسر انتگرالده (۱۲) به صورت توانهایی از  $\eta$  بسط داده شده است. اکنون،

$$\begin{aligned} \frac{1}{\Gamma(j+1)} \int_0^\infty \frac{\eta^j}{e^\eta + 1} d\eta &= 1 - \frac{1}{2^{j+1}} + \frac{1}{3^{j+1}} - \dots \\ &= \left( 1 - \frac{1}{2^j} \right) \zeta(j+1); \end{aligned} \quad (۱۴)$$

معادلات (۲) و (۳) را با  $\nu = j+1$  و  $z = 1$  ببینید. با جایگذاری (۱۴) در (۱۳) به دست می‌آوریم

$$f_\nu(e^\xi) = \frac{\xi^\nu}{\Gamma(\nu+1)} \left[ 1 + \nu \sum_{j=1,2,3,\dots} \left\{ (\nu-1)\dots(\nu-j) \left(1 - \frac{1}{\nu^j}\right) \frac{\xi^{j+1}}{\xi^{j+1}} \right\} \right]$$

$$= \frac{\xi^\nu}{\Gamma(\nu+1)} \left[ 1 + \nu(\nu-1) \frac{\pi^2}{6} \frac{1}{\xi^2} + \nu(\nu-1)(\nu-2)(\nu-3) \frac{7\pi^4}{360} \frac{1}{\xi^4} + \dots \right] \quad (15)$$

که همان فرمول مجانبی مطلوب ماست. این عبارت عموماً به عنوان لم سامرفلد شناخته می‌شود (سامرفلد، ۱۹۲۸). [۴]

با روش مشابهی، می‌توان نتیجه مجانبی زیر را استنتاج کرد که بوضوح تعمیم یافته رابطه (۱۵) است:

$$\int_0^\infty \frac{\phi(x) dx}{e^{x-\xi} + 1} = \int_0^\xi \phi(x) dx + \frac{\pi^2}{6} \left( \frac{d\phi}{dx} \right)_{x=\xi} + \frac{7\pi^4}{360} \left( \frac{d^3\phi}{dx^3} \right)_{x=\xi} + \frac{31\pi^6}{15120} \left( \frac{d^5\phi}{dx^5} \right)_{x=\xi} + \dots \quad (16)$$

که هر نوع تابع خوش رفتاری از  $x$  است. توجه شود که ضرایب عددی در این بسط به مقدار حدی ۲ نزدیک می‌شوند.

بلک مور<sup>۱</sup> (۱۹۶۲) مقادیر عددی تابع  $f_\nu(e^\xi)$  را در محدوده  $-4 \leq \xi \leq +10$  جدول بندی کرده است؛ جدول وی همه انتگرالهای از مرتبه ۰ تا ۵ و همه انتگرالهای نیم صحیح از مرتبه  $\frac{1}{4}$  تا  $\frac{9}{4}$  را پوشش داده است.

## یادداشتها

- [۱] عبارت «در بیضی» یعنی «نه بیرون بیضی»؛ یعنی نقاط شبکه «روی بیضی» هم شامل می‌شوند. تمام عبارات به این صورت معنی مشابهی دارند.
- [۲] خواننده می‌تواند تحقیق کند که با وارد کردن ضریب  $(-\gamma |k|)$   $\exp(-\gamma k^2)$  به جای  $\exp(-\gamma k^2)$  در فرمول (۳۸)، فرمول (۳۶) به دست می‌آید.
- [۳] رفتار  $G_\nu(z)$  برای  $z > 1$  را کلونی<sup>۲</sup> بررسی کرده است.
- [۴] در این مورد تحلیل دقیقتری توسط رودز<sup>۳</sup> (۱۹۵۰) و پس از آن دینگل<sup>۴</sup> (۱۹۵۶) صورت گرفت. این تحقیقات نشان داد که در حرکت از معادله (۱۱) به (۱۲) عبارتی پدید می‌آید که برای  $\xi$ های بزرگ از مرتبه  $e^{-\xi}$  است. این عبارت به صورت زیر است:

$$\cos\{(v-1)\pi\}F_v(e^{-\xi}) \equiv \cos\{(v-1)\pi\}F_v(1/z)$$

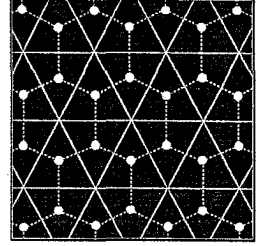
برای  $z$ های بزرگ، این جمله بسیار نزدیک به  $\cos\{(v-1)\pi\}/z$  است و لذا در مقایسه با سایر عبارتهای (۱۵) قابل صرف نظر کردن خواهد بود. البته، برای  $v = \frac{1}{4}, \frac{3}{4}, \frac{5}{4}, \dots$  (مقادیری که در بیشتر کاربردهای مهم آمار فرمی - دیراک وارد می شوند)، عبارت حذف شده عیناً برابر صفر است.

برای  $r = 2$ ، به عبارت زیر می رسیم

$$f_2(e^{\xi}) + f_2(e^{-\xi}) = \frac{1}{4}\xi^2 + \frac{\pi^2}{6}$$

که در ارتباط با مطالب بند (ب) بخش ۳.۸ است.

## کتابنامه



- ABE, R. (1972) *Prog. Theor. Phys. Japan* **48**, 1414.
- ABE, R. (1973) *Prog. Theor. Phys. Japan* **49**, 113, 1851.
- ABE, R. and HIKAMI, S. (1973) *Prog. Theor. Phys. Japan* **49**, 442.
- ABRAHAM, D. B. (1986) in *Phase Transitions and Critical Phenomena*, eds. C. DOMB and J. L. LEBOWITZ (Academic Press, London), Vol. 10, pp. 1-74.
- ABRAMOWITZ, M. and STEGUN, I. A. (eds.) (1964) *Handbook of Mathematical Functions* (National Bureau of Standards, Washington, D.C.).
- ABRIKOSOV, A. A. and KHALATNIKOV, I. M. (1957) *J. Exptl. Theoret. Phys. USSR* **33**, 1154; English transl. *Soviet Phys. JETP* **6**, 888 (1958).
- ABRIKOSOV, A. A., GOR'KOV, L. P. and DZHALOSHINSKII, I. Y. (1965) *Quantum Field Theoretical Methods in Statistical Physics* (Pergamon Press, Oxford)
- AHARONY, A. (1976) in *Phase Transitions and Critical Phenomena*, eds. C. DOMB and M. S. GREEN (Academic Press, London), Vol. 6, pp. 357-424.
- AHLERS, G. (1980) *Rev. Mod. Phys.* **52**, 489.
- ALLEN, S. and PATHRIA, R. K. (1989) *Can. J. Phys.* **67**, 952.
- ALLEN, S. and PATHRIA, R. K. (1991) *Can. J. Phys.* **69**, 753.
- ALS-NIELSEN, J. (1976) in *Phase Transitions and Critical Phenomena*, eds. C. DOMB and M. S. GREEN (Academic Press, London), Vol. 5a, pp. 87-164.
- ALS-NIELSEN, J. and BIRGENEAU, R. J. (1977) *Am. J. Phys.* **45**, 554.
- ANDERSON, P. W. (1984) *Basic Notions of Condensed Matter Physics* (Benjamin/Cummings Publishing Company, Menlo Park, California).
- AULUCK, F. C. and KOTHARI, D. S. (1946) *Proc. Camb. Phil. Soc.* **42**, 272.
- AULUCK, F. C. and KOTHARI, D. S. (1946-47) *Proc. Roy. Irish Academy*, p. 13.
- AU-YANG, H. and PERK, J. H. H. (1984) *Phys. Lett. A* **104**, 131.
- BAK, P., KRINSKY, S. and MUKAMEL, D. (1976) *Phys. Rev. Lett.* **36**, 52.
- BAKER, G. A., JR. (1990) *Quantitative Theory of Critical Phenomena* (Academic Press, New York).
- BALTES, H. P. and HILF, E. R. (1976) *Spectra of Finite Systems* (Bibliographisches Institut AG, Zürich).
- BAND, W. (1955) *An Introduction to Quantum Statistics* (Van Nostrand, Princeton).
- BARBER, M. N. (1983) in *Phase Transitions and Critical Phenomena*, eds. C. DOMB and J. L. LEBOWITZ (Academic Press, London), Vol. 8, pp. 145-266.
- BARBER, M. N. and FISHER, M. E. (1973) *Annals of Physics (N.Y.)* **77**, 1.
- BARDEEN, J., COOPER, L. N. and SCHRIEFFER, J. R. (1957) *Phys. Rev.* **108**, 1175.
- BARNETT, S. J. (1944) *Proc. Am. Acad. Arts & Sci.* **75**, 109.
- BAROUCH, E. et al. (1973) *Phys. Rev. Lett.* **31**, 1409.
- BAXTER, R. J. (1982) *Exactly Solved Models in Statistical Mechanics* (Academic Press, London).
- BELINFANTE, F. J. (1939) *Physica* **6**, 849, 870.
- BERLIN, T. H. and KAC, M. (1952) *Phys. Rev.* **86**, 821.
- BERNOULLI, D. (1738) *Hydrodynamica* (Argentorati).
- BETH, E. and UHLENBECK, G. E. (1937) *Physica* **4**, 915; see also (1936) *Physica* **3**, 729.
- BETHE, H. A. (1935) *Proc. Roy. Soc. London A* **150**, 552.
- BETTS, D. D. (1974) in *Phase Transitions and Critical Phenomena*, eds. C. DOMB and M. S. GREEN (Academic Press, London), Vol. 3, pp. 569-652.
- BETTS, D. D. and LEE, M. H. (1968) *Phys. Rev. Lett.* **20**, 1507.
- BETTS, D. D. et al. (1969) *Phys. Lett.* **29A**, 150; (1970) *ibid.* **32A**, 152.
- BETTS, D. D. et al. (1970) *Can. J. Phys.* **48**, 1566; (1971) *ibid.* **49**, 1327; (1973) *ibid.* **51**, 2249.
- BETTS, D. S. (1969) *Contemp. Phys.* **10**, 241.
- BIIL, A. (1940) *Physica* **7**, 869.
- BINDER, K. (1983) in *Phase Transitions and Critical Phenomena*, eds. C. DOMB and J. L. LEBOWITZ (Academic Press, London), Vol. 8, pp. 1-144.

- BINDER, K. (ed.) (1986) *Monte Carlo Methods in Statistical Physics*, 2nd edn., Topics in Current Physics (Springer-Verlag, Berlin), Vol. 7.
- BINDER, K. (ed.) (1987) *Applications of the Monte Carlo Method in Statistical Physics*, 2nd edn., Topics in Current Physics (Springer-Verlag, Berlin), Vol. 36.
- BINDER, K. (ed.) (1992) *The Monte Carlo Method in Condensed Matter Physics*, Topics in Applied Physics (Springer-Verlag, Berlin), Vol. 71.
- BLAKEMORE, J. S. (1962) *Semiconductor Statistics* (Pergamon Press, Oxford).
- BOGOLIUBOV, N. N. (1947) *J. Phys. USSR* 11, 23.
- BOGOLIUBOV, N. N. (1962) *Phys. Abhandl. S.U.* 6, 113.
- BOGOLIUBOV, N. N. (1963) *Lectures on Quantum Statistics* (Gordon & Breach, New York).
- BOLTZMANN, L. (1868) *Wien. Ber.* 58, 517.
- BOLTZMANN, L. (1871) *Wien. Ber.* 63, 397, 679, 712.
- BOLTZMANN, L. (1872) *Wien. Ber.* 66, 275.
- BOLTZMANN, L. (1875) *Wien. Ber.* 72, 427.
- BOLTZMANN, L. (1876) *Wien. Ber.* 74, 503.
- BOLTZMANN, L. (1877) *Wien. Ber.* 76, 373.
- BOLTZMANN, L. (1879) *Wien. Ber.* 78, 7.
- BOLTZMANN, L. (1884) *Ann. Physik.* 22, 31, 291, 616.
- BOLTZMANN, L. (1896, 1898) *Vorlesungen über Gastheorie*, 2 vols. (J. A. Barth, Leipzig). English transl. (1964) *Lectures on Gas Theory* (Berkeley, California).
- BOLTZMANN, L. (1899) *Amsterdam Ber.* 477; see also (1909) *Wiss. Abhandl. von L. Boltzmann III*, 658.
- BOSE, S. N. (1924) *Z. Physik* 26, 178.
- BRAGG, W. L. and WILLIAMS, E. J. (1934) *Proc. Roy. Soc. London A* 145, 699.
- BRAGG, W. L. and WILLIAMS, E. J. (1935) *Proc. Roy. Soc. London A* 151, 540; 152, 231.
- BRÉZIN, E., LE GUILLOU, J. C. and ZINN-JUSTIN, J. (1976) in *Phase Transitions and Critical Phenomena*, eds. C. DOMB and M. S. GREEN (Academic Press, London), Vol. 6, pp. 125-247.
- BRUECKNER, K. A. and GAMMEL, J. L. (1958) *Phys. Rev.* 109, 1040.
- BRUECKNER, K. A. and SAWADA, K. (1957) *Phys. Rev.* 106, 1117, 1128.
- BRUSH, S. G. (1957) *Annals of Sci.* 13, 188, 273.
- BRUSH, S. G. (1958) *Annals of Sci.* 14, 185, 243.
- BRUSH, S. G. (1961a) *Am. J. Phys.* 29, 593.
- BRUSH, S. G. (1961b) *Am. Scientist* 49, 202.
- BRUSH, S. G. (1965-66) *Kinetic Theory*, 3 vols. (Pergamon Press, Oxford).
- BRUSH, S. G. (1967) *Rev. Mod. Phys.* 39, 883.
- BUCKINGHAM, M. J. and GUNTON, J. D. (1969) *Phys. Rev.* 178, 848.
- BUSH, V. and CALDWELL, S. H. (1931) *Phys. Rev.* 38, 1898.
- CARDY, J. L. (1987) in *Phase Transitions and Critical Phenomena*, eds. C. DOMB and J. L. LEBOWITZ (Academic Press, London), Vol. 11, pp. 55-126.
- CARDY, J. L. (ed.) (1988) *Finite-size Scaling* (North-Holland Publishing Company, Amsterdam).
- CHABA, A. N. and PATHRIA, R. K. (1973) *Phys. Rev. A* 8, 3264.
- CHANDRASEKHAR, S. (1939) *Introduction to the Study of Stellar Structure* (University of Chicago Press, Chicago); now available in a Dover edition.
- CHANDRASEKHAR, S. (1943) *Rev. Mod. Phys.* 15, 1.
- CHANDRASEKHAR, S. (1949) *Rev. Mod. Phys.* 21, 383.
- CHANG, C. H. (1952) *Phys. Rev.* 88, 1422.
- CHANG, T. S. (1939) *Proc. Camb. Phil. Soc.* 35, 265.
- CHAPMAN, S. (1916) *Trans. Roy. Soc. London A* 216, 279.
- CHAPMAN, S. (1917) *Trans. Roy. Soc. London A* 217, 115.
- CHAPMAN, S. and COWLING, T. G. (1939) *The Mathematical Theory of Non-uniform Gases* (Cambridge University Press).
- CHISHOLM, J. S. R. and BORDE, A. H. (1958) *An Introduction to Statistical Mechanics* (Pergamon Press, New York).
- CHRÉTIEN, M., GROSS, E. P. and DESER, S. (eds.) (1968) *Statistical Physics, Phase Transitions and Superfluidity*, 2 vols. (Gordon & Breach, New York).
- CLAUSIUS, R. (1857) *Ann. Phys.* 100, 353 (= (1857) *Phil. Mag.* 14, 108).
- CLAUSIUS, R. (1859) *Ann. Phys.* 105, 239 (= (1859) *Phil. Mag.* 17, 81).
- CLAUSIUS, R. (1870) *Ann. Phys.* 141, 124 (= (1870) *Phil. Mag.* 40, 122).
- DES CLOIZEAUX, J. (1974) *Phys. Rev. A* 10, 1665.
- DES CLOIZEAUX, J. (1982) in *Phase Transitions: Cargèse 1980*, eds. M. LÉVY et al. (Plenum Press, New York), pp. 371-394.
- CLUNIE, J. (1954) *Proc. Phys. Soc. A* 67, 632.
- COHEN, E. G. D. and VAN LERUWEN, J. M. J. (1960) *Physica* 26, 1171.
- COHEN, E. G. D. and VAN LERUWEN, J. M. J. (1961) *Physica* 27, 1157.
- COHEN, E. G. D. (ed.) (1962) *Fundamental Problems in Statistical Mechanics* (John Wiley, New York).

- COHEN, M. and FEYNMAN R. P. (1957) *Phys. Rev.* **107**, 13.
- COMPTON, A. H. (1923a) *Phys. Rev.* **21**, 207, 483.
- COMPTON, A. H. (1923b) *Phil. Mag.* **46**, 897.
- COOPER, L. N. (1956) *Phys. Rev.* **104**, 1189.
- COOPER, L. N. (1960) *Am. J. Phys.* **28**, 91.
- CORAK, GARFUNKEL, SATTERTHWAITTE and WEXLER (1955) *Phys. Rev.* **98**, 1699.
- DARWIN, C. G. and FOWLER, R. H. (1922a) *Phil. Mag.* **44**, 450, 823.
- DARWIN, C. G. and FOWLER, R. H. (1922b) *Proc. Camb. Phil. Soc.* **21**, 262.
- DARWIN, C. G. and FOWLER, R. H. (1923) *Proc. Camb. Phil. Soc.* **21**, 391, 730; see also FOWLER, R. H. (1923) *Phil. Mag.* **45**, 1, 497; (1925) *Proc. Camb. Phil. Soc.* **22**, 861; (1926) *Phil. Mag.* **1**, 845; (1926) *Proc. Roy. Soc. London A* **113**, 432.
- DEBYE, P. (1912) *Ann. Phys.* **39**, 789.
- DENNISON, D. M. (1927) *Proc. Roy. Soc. London A* **115**, 483.
- DIEHL, H. W. (1986) in *Phase Transitions and Critical Phenomena*, eds. C. DOMB and J. L. LEBOWITZ (Academic Press, London), Vol. 10, pp. 75-267.
- DINGLE, R. B. (1956) *J. App. Res. B* **6**, 225.
- DIRAC, P. A. M. (1926) *Proc. Roy. Soc. London A* **112**, 661, 671.
- DIRAC, P. A. M. (1929) *Proc. Camb. Phil. Soc.* **25**, 62.
- DIRAC, P. A. M. (1930) *Proc. Camb. Phil. Soc.* **26**, 361, 376.
- DIRAC, P. A. M. (1931) *Proc. Camb. Phil. Soc.* **27**, 240.
- DOMB, C. (1960) *Advances in Physics* **9**, 150.
- DOMB, C. (1974) in *Phase Transitions and Critical Phenomena*, eds. C. DOMB and M. S. GREEN (Academic Press, London), Vol. 3, pp. 357-484.
- DOMB, C. (1985) *Contemp. Phys.* **26**, 49.
- DOMB, C. and GREEN, M. S. (eds.) (1972-1976) *Phase Transitions and Critical Phenomena* (Academic Press, London), Vols. 1-6.
- DOMB, C. and HUNTER, D. L. (1965) *Proc. Phys. Soc.* **86**, 1147.
- DOMB, C. and LEBOWITZ, J. L. (eds.) (1983-1992) *Phase Transitions and Critical Phenomena* (Academic Press, London), Vols. 7-15.
- DRUDE, P. (1900) *Ann. Phys.* **1**, 566; **3**, 369.
- EHRENFEST, P. (1905) *Wiener Ber.* **114**, 1301.
- EHRENFEST, P. (1906) *Phys. Zeits.* **7**, 528.
- EHRENFEST, P. and T. (1912) *Enzyklopädie der mathematischen Wissenschaften*, vol. IV (Teubner, Leipzig). English transl. (1959) *The Conceptual Foundations of the Statistical Approach in Mechanics* (Cornell University Press, Ithaca).
- EINSTEIN, A. (1902) *Ann. Phys.* **9**, 417.
- EINSTEIN, A. (1903) *Ann. Phys.* **11**, 170.
- EINSTEIN, A. (1905a) *Ann. Phys.* **17**, 132; see also (1906b) *ibid.* **20**, 199.
- EINSTEIN, A. (1905b) *Ann. Phys.* **17**, 549; see also (1906a) *ibid.* **19**, 289, 371.
- EINSTEIN, A. (1905c) *Ann. Phys.* **17**, 891; see also (1905d) *ibid.* **18**, 639 and (1906c) *ibid.* **20**, 627.
- EINSTEIN, A. (1907) *Jb. Radioakt.* **4**, 411.
- EINSTEIN, A. (1909) *Physik Z.* **10**, 185.
- EINSTEIN, A. (1910) *Ann. Phys.* **33**, 1275.
- EINSTEIN, A. (1924) *Berliner Ber.* **22**, 261.
- EINSTEIN, A. (1925) *Berliner Ber.* **1**, 3.
- EISENSCHITZ, R. (1958) *Statistical Theory of Irreversible Processes* (Oxford University Press).
- ELCOCK, E. W. and LANDSBERG, P. T. (1957) *Proc. Phys. Soc.* **70**, 161.
- ENSKOG, D. (1917) *Kinetische Theorie der Vorgänge in mässig verdünnten Gasen*, dissertation (Almqvist & Wiksell, Uppsala).
- EYRING, H., HENDERSON, D., STOVER, B. J. and EYRING, E. M. (1963) *Statistical Mechanics and Dynamics* (John Wiley, New York).
- FAROUHAR, I. E. (1964) *Ergodic Theory in Statistical Mechanics* (Interscience Publishers, New York).
- FAY, J. A. (1965) *Molecular Thermodynamics* (Addison-Wesley, Reading, Mass.).
- FEDOSOV, B. V. (1963) *Dokl. Akad. Nauk SSSR* **151**, 786; English transl. *Sov. Math. (Doklady)* **4**, 1092.
- FEDOSOV, B. V. (1964) *Dokl. Akad. Nauk SSSR* **157**, 536; English transl. *Sov. Math. (Doklady)* **5**, 988.
- FERMI, E. (1926) *Z. Physik* **36**, 902.
- FERMI, E. (1928) *Zeit. für Phys.* **48**, 73; see also (1927) *Acc. Lencei* **6**, 602.
- FETTER, A. L. (1963) *Phys. Rev. Lett.* **10**, 507.
- FETTER, A. L. (1965) *Phys. Rev.* **138**, A 429.
- FEYNMAN, R. P. (1953) *Phys. Rev.* **91**, 1291, 1301.
- FEYNMAN, R. P. (1954) *Phys. Rev.* **94**, 262.
- FEYNMAN, R. P. (1955) *Progress In Low Temperature Physics*, ed. C. J. GORTER (North-Holland, Amsterdam) **1**, 17.
- FEYNMAN, R. P. and COHEN, M. (1956) *Phys. Rev.* **102**, 1189.

- TER HAAR, D. and WERGELAND, H. (1966) *Elements of Thermodynamics* (Addison-Wesley, Reading, Mass.).
- HABER, H. E. and WELDON, H. A. (1981) *Phys. Rev. Lett.* **46**, 1497.
- HABER, H. E. and WELDON, H. A. (1982) *Phys. Rev. D* **25**, 502.
- HANBURY BROWN, R. and TWISS, R. Q. (1956) *Nature* **177**, 27; **178**, 1447.
- HANBURY BROWN, R. and TWISS, R. Q. (1957) *Proc. Roy. Soc. London A* **242**, 300; **243**, 291.
- HANBURY BROWN, R. and TWISS, R. Q. (1958) *Proc. Roy. Soc. London A* **248**, 199, 222.
- HEISENBERG, W. (1928) *Z. Physik* **49**, 619.
- HELLER, P. (1967) *Rep. Prog. Phys.* **30**, 731.
- HENRY, W. E. (1952) *Phys. Rev.* **88**, 561.
- HENSHAW, D. G. (1960) *Phys. Rev.* **119**, 9.
- HENSHAW, D. G. and WOODS, A. D. B. (1961) *Phys. Rev.* **121**, 1266.
- HERAPATH, J. (1821) *Ann. Philos.* **1**, 273, 340, 401.
- HILL, T. L. (1953) *J. Phys. Chem.* **57**, 324.
- HILL, T. L. (1956) *Statistical Mechanics* (McGraw-Hill, New York).
- HILL, T. L. (1960) *Introduction to Statistical Thermodynamics* (Addison-Wesley, Reading, Mass.).
- HIRSCHFELDER, J. O., CURTISS, C. F. and BIRD, R. B. (1954) *Molecular Theory of Gases and Liquids* (John Wiley, New York).
- HOLLIDAY, D. and SAGE, M. L. (1964) *Annals of Physics* **29**, 125.
- VAN HOVE, L. (1949) *Physica*, **15**, 951.
- HUANG, K. (1959) *Phys. Rev.* **115**, 765.
- HUANG, K. (1960) *Phys. Rev.* **119**, 1129.
- HUANG, K. (1963) *Statistical Mechanics*, 1st ed. (John Wiley, New York).
- HUANG, K. (1987) *Statistical Mechanics*, 2nd ed. (John Wiley, New York).
- HUANG, K. and KLEIN, A. (1964) *Annals of Physics* **30**, 203.
- HUANG, K. and YANG, C. N. (1957) *Phys. Rev.* **105**, 767.
- HUANG, K., YANG, C. N. and LUTTINGER, J. M. (1957) *Phys. Rev.* **105**, 776.
- HUPSE, J. C. (1942) *Physica* **9**, 633.
- HURST, C. A. and GREEN, H. S. (1960) *J. Chem. Phys.* **33**, 1059.
- ISING, E. (1925) *Z. Physik* **31**, 253.
- JACKSON, H. W. and FEENBERG, E. (1962) *Rev. Mod. Phys.* **34**, 686.
- JASNOW, D. (1986) in *Phase Transitions and Critical Phenomena*, eds. C. DOMB and J. L. LEBOWITZ (Academic Press, London), Vol. 10, pp. 269-363.
- JEANS, J. H. (1905) *Phil. Mag.* **10**, 91.
- JOHNSON, J. B. (1927a) *Nature* **119**, 50.
- JOHNSON, J. B. (1927b) *Phys. Rev.* **29**, 367.
- JOHNSON, J. B. (1928) *Phys. Rev.* **32**, 97.
- JOSEPHSON, B. D. (1967) *Proc. Phys. Soc.* **92**, 269, 276.
- JOULE, J. P. (1851) *Mem. and Proc. Manchester Lit. and Phil. Soc.* **9**, 107 (= 1857) *Phil. Mag.* **14**, 211).
- JOYCE, G. S. (1972) in *Phase Transitions and Critical Phenomena*, eds. C. DOMB and M. S. GREEN (Academic Press, London), Vol. 2, pp. 375-442.
- KAC, M. and THOMPSON, C. J. (1971) *Phys. Norveg.* **5**, 163.
- KAC, M., UHLENBECK, G. E. and HEMMER, P. C. (1963) *J. Math. Phys.* **4**, 216, 229; see also (1964) *ibid.* **5**, 60.
- KAC, M. and WARD, J. C. (1952) *Phys. Rev.* **88**, 1332.
- KADANOFF, L. P. (1966a) *Nuovo Cim.* **44**, 276.
- KADANOFF, L. P. (1966b) *Physics* **2**, 263.
- KADANOFF, L. P. (1976a) *Annals of Physics* **100**, 359.
- KADANOFF, L. P. (1976b) in *Phase Transitions and Critical Phenomena*, eds. C. DOMB and M. S. GREEN (Academic Press, London), Vol. 5a, pp. 1-34.
- KADANOFF, L. P. *et al.* (1967) *Rev. Mod. Phys.* **39**, 395.
- KAHN, B. (1938) *On the Theory of the Equation of State*, Thesis, Utrecht; English translation appears in DE BOER and UHLENBECK, eds. (1965) *Studies in Statistical Mechanics*, Vol. III (North-Holland, Amsterdam).
- KAHN, B. and UHLENBECK, G. E. (1938) *Physica* **5**, 399.
- KAPPLER, E. (1931) *Ann. Phys.* **11**, 233.
- KAPPLER, E. (1938) *Ann. Phys.* **31**, 377, 619.
- KASTELEYN, P. W. (1963) *J. Math. Phys.* **4**, 287.
- KATSURA, S. (1959) *Phys. Rev.* **115**, 1417.
- KAUFMAN, B. (1949) *Phys. Rev.* **76**, 1232.
- KAUFMAN, B. and ONSAGER, L. (1949) *Phys. Rev.* **76**, 1244.
- KAWATRA, M. P. and PATHRIA, R. K. (1966) *Phys. Rev.* **151**, 132.
- KEESOM, P. H. and PEARLMAN, N. (1953) *Phys. Rev.* **91**, 1354.
- KHALATNIKOV, I. M. (1965) *Introduction to the Theory of Superfluidity* (W. A. BENJAMIN, New York).



- KHINTCHINE, A. (1934) *Math. Ann.* **109**, 604.
- KIESS, E. (1987) *Am. J. Phys.* **55**, 1006.
- KILPATRICK, J. E. (1953) *J. Chem. Phys.* **21**, 274.
- KILPATRICK, J. E. and FORD, D. I. (1969) *Am. J. Phys.* **37**, 881.
- KIRKWOOD, J. G. (1965) *Quantum Statistics and Cooperative Phenomena* (Gordon & Breach, New York).
- KITTEL, C. (1958) *Elementary Statistical Physics* (John Wiley, New York).
- KITTEL, C. (1969) *Thermal Physics* (John Wiley, New York).
- KLEIN, M. J. and TISZA, L. (1949) *Phys. Rev.* **76**, 1861.
- DE KLERK, D., HUDSON R. P. and PELLAM, J. R. (1953) *Phys. Rev.* **89**, 326, 662.
- KNOBLER, C. M. and SCOTT, R. L. (1984) in *Phase Transitions and Critical Phenomena*, eds. C. DOMB and J. L. LEBOWITZ (Academic Press, London), Vol. 9, pp. 163–231.
- KOSTERLITZ, J. M. (1974) *J. Phys. C* **7**, 1046.
- KOSTERLITZ, J. M. and THOULESS, D. J. (1972) *J. Phys. C* **5**, L124.
- KOSTERLITZ, J. M. and THOULESS, D. J. (1973) *J. Phys. C* **6**, 1181.
- KOSTERLITZ, J. M. and THOULESS, D. J. (1978) *Prog. Low Temp. Phys.* **78**, 371.
- KOTHARI, D. S. and AULUCK, F. C. (1957) *Curr. Sci.* **26**, 169.
- KOTHARI, D. S. and SINGH, B. N. (1941) *Proc. Roy. Soc. London A* **178**, 135.
- KOTHARI, D. S. and SINGH, B. N. (1942) *Proc. Roy. Soc. London A* **180**, 414.
- KRAMERS, H. A. (1938) *Proc. Kon. Ned. Akad. Wet. (Amsterdam)* **41**, 10.
- KRAMERS, H. A. and WANNIER, G. H. (1941) *Phys. Rev.* **60**, 252, 263.
- KRÖNIG, A. (1856) *Ann. Phys.* **99**, 315.
- KUBO, R. (1956) *Can. J. Phys.* **34**, 1274.
- KUBO, R. (1957) *Proc. Phys. Soc. Japan* **12**, 570.
- KUBO, R. (1959) *Some Aspects of the Statistical Mechanical Theory of Irreversible Processes*, University of Colorado Lectures in Theoretical Physics (Interscience Publishers, New York), Vol. 1, p. 120.
- KUBO, R. (1965) *Statistical Mechanics* (Interscience Publishers, New York).
- KUBO, R. (1966) *Rep. Prog. Phys.* **29**, 255.
- LANDAU, L. D. (1927) *Z. Phys.* **45**, 430; reprinted in the *Collected Papers of L. D. Landau*, ed. D. TER HAAR (Pergamon Press, Oxford), p. 8.
- LANDAU, L. D. (1930) *Z. Phys.* **64**, 629.
- LANDAU, L. D. (1937) *Phys. Z. Sowjetunion* **11**, 26; reprinted in the *Collected Papers of L. D. Landau*, ed. D. TER HAAR (Pergamon Press, Oxford), p. 193.
- LANDAU, L. D. (1941) *J. Phys. USSR* **5**, 71.
- LANDAU, L. D. (1947) *J. Phys. USSR* **11**, 91.
- LANDAU, L. D. (1956) *J. Exptl. Theoret. Phys. USSR* **30**, 1058; English transl. *Soviet Physics JETP* **3**, 920 (1957).
- LANDAU, L. D. and LIFSHITZ, E. M. (1958) *Statistical Physics* (Pergamon Press, Oxford).
- LANDSBERG, P. T. (1954a) *Proc. Nat. Acad. Sciences (U.S.A.)* **40**, 149.
- LANDSBERG, P. T. (1954b) *Proc. Camb. Phil. Soc.* **50**, 65.
- LANDSBERG, P. T. (1961) *Thermodynamics with Quantum Statistical Illustrations* (Interscience Publishers, New York).
- LANDSBERG, P. T. and DUNNING-DAVIES, J. (1965) *Phys. Rev.* **138**, A1049; see also their article in the *Statistical Mechanics of Equilibrium and Non-equilibrium* (1965), ed. J. MEIXNER (North-Holland Publishing Co., Amsterdam).
- LANGEVIN, P. (1905a) *J. Phys.* **4**, 678.
- LANGEVIN, P. (1905b) *Ann. Chim. et Phys.* **5**, 70.
- LANGEVIN, P. (1908) *Comptes Rend. Acad. Sci. Paris* **146**, 530.
- LAWRIE, I. D. and SARBACH, S. (1984) in *Phase Transitions and Critical Phenomena*, eds. C. DOMB and J. L. LEBOWITZ (Academic Press, London), Vol. 9, pp. 1–161.
- LEE, J. F., SEARS, F. W. and TURCOTTE, D. L. (1963) *Statistical Thermodynamics* (Addison-Wesley, Reading, Mass.).
- LEE, T. D., HUANG, K. and YANG, C. N. (1957) *Phys. Rev.* **106**, 1135.
- LEE, T. D. and YANG, C. N. (1952) *Phys. Rev.* **87**, 410; see also *ibid.*, p. 404.
- LEE, T. D. and YANG, C. N. (1957) *Phys. Rev.* **105**, 1119.
- LEE, T. D. and YANG, C. N. (1958) *Phys. Rev.* **112**, 1419.
- LEE, T. D. and YANG, C. N. (1959a,b) *Phys. Rev.* **113**, 1165; **116**, 25.
- LEE, T. D. and YANG, C. N. (1960a,b,c) *Phys. Rev.* **117**, 12, 22, 897.
- LENNARD-JONES, J. E. (1924) *Proc. Roy. Soc. London A* **106**, 463.
- LENZ, W. (1920) *Z. Physik* **21**, 613.
- LENZ, W. (1929) *Z. Physik* **56**, 778.
- LEWIS, H. W. and WANNIER, G. H. (1952) *Phys. Rev.* **88**, 682.

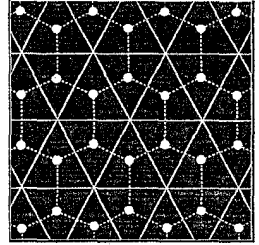
- LIEB, E. H. and MATTIS, D. C. (1966) *Mathematical Physics in One Dimension* (Academic Press, New York).
- LINES, M. E. and GLASS, A. M. (1977) *Principles and Applications of Ferroelectrics and Related Materials* (Clarendon Press, Oxford).
- LIUVILLE, J. (1838) *J. de Math.* 3, 348.
- LONDON, F. (1938a) *Nature* 141, 643.
- LONDON, F. (1938b) *Phys. Rev.* 54, 947.
- LONDON, F. (1954) *Superfluids*, Vols. 1 and 2 (John Wiley, New York); reprinted by Dover Publications, New York (1964).
- LORENTZ, H. A. (1904-05) *Proc. Kon. Ned. Akad. Wet. Amsterdam* 7, 438, 585, 684. See also (1909) *The Theory of Electrons* (Teubner, Leipzig), secs. 47-50; reprinted by Dover Publications, New York (1952).
- LOSCHMIDT, J. (1876) *Wien. Ber.* 73, 139.
- LOSCHMIDT, J. (1877) *Wien. Ber.* 75, 67.
- LUCK, J. M. (1985) *Phys. Rev. B* 31, 3069.
- LÜDERS, G. and ZUMINO, B. (1958) *Phys. Rev.* 110, 1450.
- MA, S. -K. (1973) *Phys. Rev. A* 7, 2712.
- MA, S. -K. (1976a) *Modern Theory of Critical Phenomena* (Benjamin/Cummings Publishing Co., Reading, Mass.).
- MA, S. -K. (1976b) *Phys. Rev. Lett.* 37, 461.
- MA, S. -K. (1976c) in *Phase Transitions and Critical Phenomena*, eds. C. DOMB and M. S. GREEN (Academic Press, London), Vol. 6, pp. 249-292.
- MACDONALD, D. K. C. (1948-49) *Rep. Prog. Phys.* 12, 56.
- MACDONALD, D. K. C. (1950) *Phil. Mag.* 41, 814.
- MACDONALD, D. K. C. (1962) *Noise and Fluctuations: An Introduction* (John Wiley, New York).
- MACDONALD, D. K. C. (1963) *Introductory Statistical Mechanics for Physicists* (John Wiley, New York).
- MAJUMDAR, R. (1929) *Bull. Calcutta Math. Soc.* 21, 107.
- MANDEL, L., SUDARSHAN, E. C. G. and WOLF, E. (1964) *Proc. Phys. Soc. London* 84, 435.
- MANOLI, A. and KITTEL, C. (1979) *Am. J. Phys.* 47, 678.
- MARCH, N. H. (1957) *Adv. in Phys.* 6, 1.
- MARTIN, P. C. and DE DOMINICIS, C. (1957) *Phys. Rev.* 105, 1417.
- MATSUBARA, T. and MATSUDA, H. (1956) *Prog. Theor. Phys. Japan* 16, 416.
- MAXWELL, J. C. (1860) *Phil. Mag.* 19, 19; 20, 1.
- MAXWELL, J. C. (1867) *Trans. Roy. Soc. London* 157, 49 (= (1868) *Phil. Mag.* 35, 129, 185).
- MAXWELL, J. C. (1879) *Camb. Phil. Soc. Trans.* 12, 547.
- MAYER, J. E. et al. (1937) *J. Chem. Phys.* 5, 67, 74.
- MAYER, J. E. et al. (1938) *J. Chem. Phys.* 6, 87, 101.
- MAYER, J. E. et al. (1942) *J. Chem. Phys.* 10, 629.
- MAYER, J. E. et al. (1951) *J. Chem. Phys.* 19, 1024.
- MAYER, J. E. and MAYER, M. G. (1940) *Statistical Mechanics* (John Wiley, New York).
- MCCOY, B. M. and WU, T. T. (1973) *The Two-dimensional Ising Model* (Harvard University Press).
- MEHRA, J. and PATHRIA, R. K. (1994) in *The Beat of a Different Drum: The Life and Science of Richard Feynman* by J. MEHRA (Clarendon Press, Oxford), Chap. 17, pp. 348-391.
- MERMIN, N. D. and WAGNER, H. (1966) *Phys. Rev. Lett.* 17, 1133, 1307.
- MILNE, E. (1927) *Proc. Camb. Phil. Soc.* 23, 794.
- MOHLING, F. (1961) *Phys. Rev.* 122, 1062.
- MONTROLL, E. (1963) *The Many-body Problem*, ed. J. K. PERCUS (Interscience Publishers, New York).
- MONTROLL, E. (1964) *Applied Combinatorial Mathematics*, ed. E. F. BECKENBACH (John Wiley, New York).
- MORSE, P. M. (1969) *Thermal Physics*, 2nd ed. (W. A. BENJAMIN, New York).
- MUKAMEL, D. (1975) *Phys. Rev. Lett.* 34, 481.
- NELSON, D. R. (1983) in *Phase Transitions and Critical Phenomena*, eds. C. DOMB and J. L. LEBOWITZ (Academic Press, London), Vol. 7, pp. 1-99.
- VON NEUMANN, J. (1927) *Göttinger Nachr.* 1, 24, 273.
- NIEMEIJER, TH. and VAN LEEUWEN, J. M. J. (1976) in *Phase Transitions and Critical Phenomena*, eds. C. DOMB and M. S. GREEN (Academic Press, London), Vol. 6, pp. 425-505.
- NIENHUIS, B. (1987) in *Phase Transitions and Critical Phenomena*, eds. C. DOMB and J. L. LEBOWITZ (Academic Press, London), Vol. 11, pp. 1-53.
- NOZIÈRES, P. (1964) *Theory of Interacting Fermi Systems* (W. A. BENJAMIN, New York).
- NYQUIST, H. (1927) *Phys. Rev.* 29, 614.
- NYQUIST, H. (1928) *Phys. Rev.* 32, 110.
- ONO, S. (1951) *J. Chem. Phys.* 19, 504.
- ONSAGER, L. (1931) *Phys. Rev.* 37, 405; 38, 2265.

- ONSAGER, L. (1944) *Phys. Rev.* **65**, 117.
- ONSAGER, L. (1949) *Nuovo Cim.* **6** (Suppl. 2), 249, 261.
- ORNSTEIN, L. S. and ZERNIKE, F. (1914) *Proc. Akad. Sci. Amsterdam* **17**, 793.
- ORNSTEIN, L. S. and ZERNIKE, F. (1916) *Proc. Akad. Sci. Amsterdam* **18**, 1520; reproduced in *The Equilibrium Theory of Classical Fluids*, eds. A. L. FRISCH and J. L. LEBOWITZ (Benjamin, New York, 1964).
- PAIS, A. and UHLENBECK, G. E. (1959) *Phys. Rev.* **116**, 250.
- PATASHINSKII, A. Z. and POKROVSKII, V. L. (1966) *Soviet Physics JETP* **23**, 292.
- PATHRIA, R. K. (1966) *Nuovo Cim. (Supp.)*, Ser. I, **4**, 276.
- PATHRIA, R. K. (1972) *Statistical Mechanics*, 1st ed. (Pergamon Press, Oxford).
- PATHRIA, R. K. (1974) *The Theory of Relativity*, 2nd ed. (Pergamon Press, Oxford).
- PATHRIA, R. K. and KAWATRA, M. P. (1962) *Prog. Theor. Phys. Japan* **27**, 638, 1085.
- PAULI, W. (1925) *Z. Physik* **31**, 776.
- PAULI, W. (1927) *Z. Physik* **41**, 81.
- PAULI, W. (1940) *Phys. Rev.* **58**, 716.
- PAULI, W. and BELINEANTE, F. J. (1940) *Physica* **7**, 177.
- PEIERLS, R. E. (1936) *Proc. Camb. Phil. Soc.* **32**, 471, 477.
- PENROSE, O. and ONSAGER, L. (1956) *Phys. Rev.* **104**, 576.
- PERCUS, J. K. (1963) *The Many-body Problem* (Interscience Publishers, New York).
- PINES, D. (1962) *The Many-body Problem* (W. A. BENJAMIN, New York).
- PITAEVSKII, L. P. (1959) *Soviet Phys. JETP* **9**, 830.
- PITAEVSKII, L. P. (1961) *Soviet Phys. JETP* **13**, 451.
- PLANCK, M. (1900) *Verhandl. Deut. Physik Ges.* **2**, 202, 237.
- PLANCK, M. (1908) *Ann. Phys.* **26**, 1.
- PLANCK, M. (1917) *Sitz. der Preuss. Akad.*, p. 324.
- PLISCHKE, M. and BERGERSEN, B. (1989) *Equilibrium Statistical Physics* (Prentice Hall, Englewood Cliffs, New Jersey, U.S.A.).
- POSPISIL, W. (1927) *Ann. Phys.* **83**, 735.
- POTTS, R. B. and WARD, J. C. (1955) *Prog. Theor. Phys. Japan* **13**, 38.
- PRIGOGINE, I. (1967) *Introduction to Thermodynamics of Irreversible Processes*, 3rd ed. (John Wiley, New York).
- PRIVMAN, V. (ed.) (1990) *Finite Size Scaling and Numerical Simulation of Statistical Systems* (World Scientific, Singapore).
- PRIVMAN, V. and FISHER, M. E. (1984) *Phys. Rev. B* **30**, 322.
- PRIVMAN, V., HOHENBERG, P. C. and AHARONY, A. (1991) in *Phase Transitions and Critical Phenomena*, eds. C. DOMB and J. L. LEBOWITZ (Academic Press, London), Vol. 14, pp. 1-134, 364-367.
- PURCELL, E. M. (1956) *Nature* **178**, 1449.
- PURCELL, E. M. and POUND, R. V. (1951) *Phys. Rev.* **81**, 279.
- RAMSEY, N. F. (1956) *Phys. Rev.* **103**, 20.
- RAYFIELD, G. W. and REIF, F. (1964) *Phys. Rev.* **136**, A1194; see also (1963) *Phys. Rev. Lett.* **11**, 305.
- RAYLEIGH, LORD (1900) *Phil. Mag.* **49**, 539.
- REE, F. H. and HOOVER, W. G. (1964) *J. Chem. Phys.* **40**, 939.
- REIF, F. (1965) *Fundamentals of Statistical and Thermal Physics* (McGraw-Hill, New York).
- RHODES, P. (1950) *Proc. Roy. Soc. London A* **204**, 396.
- RIECKE, E. (1898) *Ann. Phys.* **66**, 353, 545.
- RIECKE, E. (1900) *Ann. Phys.* **2**, 835.
- ROBERTS, T. R. and SYDORIAK, S. G. (1955) *Phys. Rev.* **98**, 1672.
- ROBINSON, J. E. (1951) *Phys. Rev.* **83**, 678.
- ROWLINSON, J. S. and SWINTON, F. L. (1982) *Liquids and Liquid Mixtures*, 3rd ed. (Butterworth Scientific, London).
- RUSHBROOKE, G. S. (1938) *Proc. Roy. Soc. London A* **166**, 296.
- RUSHBROOKE, G. S. (1955) *Introduction to Statistical Mechanics* (Clarendon Press, Oxford).
- RUSHBROOKE, G. S. (1963) *J. Chem. Phys.* **39**, 842.
- RUSHBROOKE, G. S., BAKER, G. A. JR., and WOOD, P. J. (1974) in *Phase Transitions and Critical Phenomena*, eds. C. DOMB and M. S. GREEN (Academic Press, London), Vol. 3, pp. 245-356.
- SACKUR, O. (1911) *Ann. Phys.* **36**, 958.
- SACKUR, O. (1912) *Ann. Phys.* **40**, 67.
- SCHIFF, L. I. (1968) *Quantum Mechanics*, 3rd ed. (McGraw-Hill, New York).
- SCHRÖDINGER, E. (1960) *Statistical Thermodynamics* (Cambridge University Press).
- SCHULTZ, T. D., LIEB, E. H. and MATTIS, D. C. (1964) *Rev. Mod. Phys.* **36**, 856.
- SCOTT, G. G. (1951) *Phys. Rev.* **82**, 542.
- SCOTT, G. G. (1952) *Phys. Rev.* **87**, 697.
- SHANNON, C. E. (1948) *Bell Syst. Tech. J.* **27**, 379, 623.

- SHANNON, C. E. (1949) *The Mathematical Theory of Communication* (University of Illinois Press, Urbana).
- SIMON, F. (1930) *Ergeb. Exakt. Naturwiss.* **9**, 222.
- SINGH, S. and PANDITA, P. N. (1983) *Phys. Rev. A* **28**, 1752.
- SINGH, S. and PATHRIA, R. K. (1985a) *Phys. Rev. B* **31**, 4483.
- SINGH, S. and PATHRIA, R. K. (1985b) *Phys. Rev. Lett.* **55**, 347.
- SINGH, S. and PATHRIA, R. K. (1986a) *Phys. Rev. Lett.* **56**, 2226.
- SINGH, S. and PATHRIA, R. K. (1986b) *Phys. Rev. B* **34**, 2045.
- SINGH, S. and PATHRIA, R. K. (1987a) *Phys. Rev. B* **36**, 3769.
- SINGH, S. and PATHRIA, R. K. (1987b) *J. Phys. A* **20**, 6357.
- SINGH, S. and PATHRIA, R. K. (1988) *Phys. Rev. B* **38**, 2740.
- SINGH, S. and PATHRIA, R. K. (1992) *Phys. Rev. B* **45**, 9759.
- SMITH, B. L. (1969) *Contemp. Phys.* **10**, 305.
- SMOLUCHOWSKI, M. v. (1906) *Ann. Phys.* **21**, 756.
- SMOLUCHOWSKI, M. v. (1908) *Ann. Phys.* **25**, 205.
- SOKAL, A. D. (1981) *J. Stat. Phys.* **25**, 25, 51.
- SOMMERFELD, A. (1928) *Z. Physik* **47**, 1; see also SOMMERFELD and FRANK (1931) *Rev. Mod. Phys.* **3**, 1.
- SOMMERFELD, A. (1932) *Z. Physik* **78**, 283.
- SOMMERFELD, A. (1956) *Thermodynamics and Statistical Mechanics* (Academic Press, New York).
- STANLEY, H. E. (1968) *Phys. Rev.* **176**, 718.
- STANLEY, H. E. (1969a) *J. Phys. Soc. Japan* **26S**, 102.
- STANLEY, H. E. (1969b) *Phys. Rev.* **179**, 570.
- STANLEY, H. E. (1971) *Introduction to Phase Transitions and Critical Phenomena* (Oxford University Press).
- STANLEY, H. E. (1974) in *Phase Transitions and Critical Phenomena*, eds. C. DOMB and M. S. GREEN (Academic Press, London), Vol. 3, pp. 485–567.
- STEFAN, J. (1879) *Wien. Ber.* **79**, 391.
- STIERSTADT, K. et al. (1990) *Physics Data: Experimental Values of Critical Exponents and Amplitude Ratios of Magnetic Phase Transitions* (Fachinformationszentrum, Karlsruhe, Germany).
- TARKO, H. B. and FISHER, M. E. (1975) *Phys. Rev. B* **11**, 1217.
- TETRODE, H. (1912) *Ann. Phys.* **38**, 434; corrections to this paper appear in (1912) *ibid.* **39**, 255.
- TETRODE, H. (1915) *Proc. Kon. Ned. Akad. Amsterdam* **17**, 1167.
- THOMAS, L. H. (1927) *Proc. Camb. Phil. Soc.* **23**, 542.
- THOMPSON, C. J. (1972a) in *Phase Transitions and Critical Phenomena*, eds. C. DOMB and M. S. GREEN (Academic Press, London), Vol. 1, pp. 177–226.
- THOMPSON, C. J. (1972b) *Mathematical Statistical Mechanics* (Princeton University Press).
- THOMPSON, C. J. (1988) *Classical Equilibrium Statistical Mechanics* (Clarendon Press, Oxford).
- TILLEY, D. R. and TILLEY, J. (1990) *Superfluidity and Superconductivity*, 3rd ed. (Adam Hilger, Bristol).
- TISZA, L. (1938a) *Nature* **141**, 913.
- TISZA, L. (1938b) *Compt. Rend. Paris* **207**, 1035, 1186.
- TOLMAN, R. C. (1934) *Relativity, Thermodynamics and Cosmology* (Clarendon Press, Oxford).
- TOLMAN, R. C. (1938) *The Principles of Statistical Mechanics* (Oxford University Press).
- TRACY, C. A. and MCCOY, B. M. (1973) *Phys. Rev. Lett.* **31**, 1500.
- TUTTLE, E. R. and MOHLING, F. (1966) *Annals of Physics* **38**, 510.
- UHLENBECK, G. E. (1966) in *Critical Phenomena*, eds. M. S. GREEN and J. V. SENGERS (National Bureau of Standards, Washington), pp. 3–6.
- UHLENBECK, G. E. and BETH, E. (1936) *Physica* **3**, 729; see also (1937) *Physica* **4**, 915.
- UHLENBECK, G. E. and FORD, G. W. (1963) *Lectures in Statistical Mechanics* (American Mathematical Society, Providence).
- UHLENBECK, G. E. and GROPPER, L. (1932) *Phys. Rev.* **41**, 79.
- UHLENBECK, G. E. and ORNSTEIN, L. S. (1930) *Phys. Rev.* **36**, 823.
- URSELL, H. D. (1927) *Proc. Camb. Phil. Soc.* **23**, 685.
- VDOVICHENKO, N. V. (1965) *Soviet Phys. JETP* **20**, 477; **21**, 350.
- VINEN, W. F. (1961) *Proc. Roy. Soc. London A* **260**, 218; see also *Progress in Low Temperature Physics*, Vol. III (1961), ed. C. J. GORTER (North-Holland Publishing Co., Amsterdam).
- VINEN, W. F. (1968) *Rep. Prog. Phys.* **31**, 61.
- VOLLHARDT, D. and WÖLFLE, P. (1990) *The Superfluid Phases of Helium 3* (Taylor and Francis, London).
- VORONEL, A. V. (1976) in *Phase Transitions and Critical Phenomena*, eds. C. DOMB and M. S. GREEN (Academic Press, London), Vol. 5b, pp. 343–394.
- VAN DER WAALS, J. D. (1873) *Over de Continuïteit van den Gas-en Vloeïstoofstand*, Thesis, Leiden.
- WALKER, C. B. (1956) *Phys. Rev.* **103**, 547.

- WALLACE, D. J. (1976) in *Phase Transitions and Critical Phenomena*, eds. C. DOMB and M. S. GREEN (Academic Press, London), Vol. 6, pp. 293–356.
- WALTON, A. J. (1969) *Contemp. Phys.* **10**, 181.
- WANNIER, G. H. (1945) *Rev. Mod. Phys.* **17**, 50.
- WANNIER, G. H. (1966) *Statistical Physics* (John Wiley, New York).
- WATERSTON, J. J. (1892) *Phil. Trans. Roy. Soc. London A* **183**, 5, 79; reprinted in his collected papers (1928), ed. J. S. HALDANE (Oliver & Boyd, Edinburgh), pp. 207, 318. An abstract of Waterston's work did appear earlier; see *Proc. Roy. Soc. London* **5**, 604 (1846).
- WATSON, P. G. (1969) *J. Phys. C* **2**, 1883, 2158.
- WAX, N. (ed.) (1954) *Selected Papers on Noise and Stochastic Processes* (Dover Publications, New York).
- WEINSTOCK, R. (1969) *Am. J. Phys.* **37**, 1273.
- WELLER, W. (1963) *Z. Naturforsch.* **18A**, 79.
- WERGELAND, H. (1969) *Lettere al Nuovo Cimento* **1**, 49.
- WHITMORE, S. C. and ZIMMERMANN, W. (1965) *Phys. Rev. Lett.* **15**, 389.
- WIDOM, B. (1965) *J. Chem. Phys.* **43**, 3892, 3898.
- WIEBES, NIELS-HAKKENBERG and KRAMERS (1957) *Physica* **23**, 625.
- WIEN, W. (1896) *Ann. Phys.* **58**, 662.
- WIENER, N. (1930) *Act. Math. Stockholm* **55**, 117.
- WILKS, J. (1961) *The Third Law of Thermodynamics* (Oxford University Press).
- WILSON, A. H. (1960) *Thermodynamics and Statistical Mechanics* (Cambridge University Press).
- WILSON, K. G. (1971) *Phys. Rev. B* **4**, 3174, 3184.
- WILSON, K. G. (1972) *Phys. Rev. Lett.* **28**, 548.
- WILSON, K. G. (1975) *Rev. Mod. Phys.* **47**, 773.
- WILSON, K. G. and FISHER, M. E. (1972) *Phys. Rev. Lett.* **28**, 240.
- WOODS, A. D. B. (1966) *Quantum Fluids*, ed. D. F. BREWER (North-Holland Publishing Co., Amsterdam), p. 239.
- WU, F. Y. (1982) *Rev. Mod. Phys.* **54**, 235.
- WU, T. T. (1959) *Phys. Rev.* **115**, 1390.
- WU, T. T. *et al.* (1976) *Phys. Rev. B* **13**, 316.
- YANG, C. N. (1952) *Phys. Rev.* **85**, 808.
- YANG, C. N. and LEE, T. D. (1952) *Phys. Rev.* **87**, 404; see also *ibid.*, p. 410.
- YANG, C. N. and YANG, C. P. (1964) *Phys. Rev. Lett.* **13**, 303
- YANG, C. P. (1962) *J. Math. Phys.* **3**, 797.
- YARNELL, J. L. *et al.* (1959) *Phys. Rev.* **113**, 1379, 1386.
- YEOMANS, J. M. (1992) *Statistical Mechanics of Phase Transitions* (Clarendon Press, Oxford).
- ZASADA, C. S. and PATHRIA, R. K. (1976) *Phys. Rev. A* **14**, 1269.
- ZERMELO, E. (1896) *Ann. Phys.* **57**, 485, 59, 793.

# واژه‌نامه انگلیسی به فارسی



<b>A</b>		Chandrasekhar limit	حد چاندرااسکار
Adiabatic processes	فرایندهای بی‌دررو	Chemical potential	پتانسیل شیمیایی
Adiabats	منحنیهای بی‌درروی	of a classical gas	گاز کلاسیکی
of a Bose gas	یک گاز بوزی	of a Fermi gas	یک گاز فرمیونی
of a Fermi gas	یک گاز فرمیونی	of a phonons	گازی از فوتونها
of black - body radiation	تابش جسم سیاه	of a photons	گازی از فوتونها
Adsorption	جذب شدگی	Classical limit	حد کلاسیکی
Anharmonic oscillators	نوسانگرهای ناهماهنگ	Classical systems	سیستمهای کلاسیکی
Argument	شناسه	in the canonical ensemble	در هنگرد بنادادی
		in the grand canonical ensemble	
		in the microcanonical ensemble	در هنگرد بنادادی بزرگ
<b>B</b>		interacting	برهمکنش
Barometric Formula	فرمول جوسنجی	Compressibility	تراکمپذیری
Binding energy of a Thomas - Fermi atom	انرژی بستگی یک اتم توماس - فرمی	adiabatic	بی دررو
Black body radiation	تابش جسم سیاه	isothermal	همدما
Bohr - van Leeuwen theorem	قضیه بوهر - ون لیوون	Conductivity	هدایت
Boltzmannian systems	سیستمهای بولتزمنی	electrical	الکتریکی
classical	کلاسیکی	thermal	حرارتی
Bose - Einstein condensation	چگالش بوز - انیشتین	Correlations	همبستگی
Bose - Einstein functions	توابع بوز - انیشتین	statistical	آماری
Bose - Einstein statistics	آمار بوز - انیشتین	Critical behavior	رفتار بحرانی
<b>C</b>		of a Bose gas	یک گاز بوزی
Canonical distribution	توزیع بنادادی	Critical opalescence	تعادل فاز مایع - بخار بحرانی
Canonical ensemble	هنگرد بنادادی	Critical velocity of superflow	سرعت بحرانی ابرشارگی
Canonical transformations	تبدیلهای بنادادی	Curie's Law	قانون کوری

**D**

Darwin - Fowler method	روش داروین - فالر
Debye function	تابع دبابی
Debye temperature	دمای دبابی
Debye's theory of specific heats	نظریه دبابی گرمای ویژه
Degeneracy criterion	ویژگی تبهگنی
Density fluctuation	افت و خیز چگالی
Density function in phase space	تابع چگالی در فضای فاز
Density matrix	ماتریس چگالی
of a free particle	یک ذره آزاد
of a linear harmonic oscillator	یک نوسانگر هماهنگ خطی
of a system of free particles	سیستمی از ذرات آزاد
of an electron	یک الکترون
Density of states	چگالی حالات
for a free particle	برای یک ذره آزاد
for a system of harmonic oscillators	برای سیستمی از نوسانگرهای هماهنگ
Detailed balancing	تعادلی در جزئیات
Diatomic molecules	ملکولهای دو اتمی
Dipole - dipole interaction	برهمکنش دو قطبی - دو قطبی
Distribution set	توزیع مجموعه
Doppler broadening	پهن‌شدگی دوپلری
Dulong - petit Law	قانون دولانگ - پتی

**E**

Effective mass	جرم مؤثر
Effusion	نشست (برون‌بخشی)
of electrons from metals	الکترونها از فلزات
of photons from a radiation cavity	فوتونها از یک کاواک تابشی
Einstein function	تابع انیشتین
Electron gas in metals	گاز الکترونی فلزات

Electrons in a magnetic field

	الکترونها در یک میدان مغناطیسی
Elementary excitations	برانگیختگیهای بنیادین
in liquid helium II	در هلیوم مایع II
Energy cells	سلولهای انرژی
Energy fluctuations	افت و خیزهای انرژی
Ensemble average	میانگین هنگرد
Ensemble theory	نظریه هنگرد
Enthalpy	آنتالپی
Entropy	آنتروپی
of mixing	مخلوط
statistical interpretation of	تفسیر آماری
Equation of state	معادله حالت
of a Bose gas	یک گاز بوزی
of a Fermi gas	یک گاز فرمیونی
of classical systems	سیستمهای کلاسیکی
Equilibrium	تعادلی
approach to	نزدیک شدن به
Equilibrium constant	ثابت تعادلی
Equilibrium particle density	چگالی تعادلی ذرات
Equipartition theorem	قضیه همباری
Ergodic hypothesis	فرضیه ارگودیک
Exclusion principle	اصل طرد
Extensive variables	متغیرهای فزونور

**F**

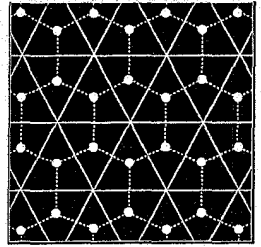
Fermi - Dirac functions	توابع فرمی - دیراک
Fermi - Dirac statistics	آمار فرمی - دیراک
Fermi - Dirac systems	سیستمهای فرمی - دیراک
n - dimensional	n بعدی
Fermi energy	انرژی فرمی
Fermi oscillators	نوسانگرهای فرمی
Fermi temperature	دمای فرمی
Fermi velocity	سرعت فرمی
Fluctuations	افت و خیزها

critical	بحرانی	Indistinguishability	تمیزناپذیر بودن
in the canonical ensemble	در هنگرد بندادی	of particles	ذرات
in the grand canonical ensemble	در هنگرد بندادی بزرگ	of photons	فوتونها
of occupation numbers	اعداد اشغال	Integrating factor for heat	عامل انتگرالگیری برای گرما
Fowler plot	نمودار فالر	Intensive variables	متغیرهای نافزونور
Free volume	حجم آزاد	Internal motions of molecules	حرکتهای درونی ملکولها
Fugacity	فوکاسیتی	Isothermal processes	فرایندهای همدم (تک‌دما)
of a Bose gas	یک گاز بوزی	Isothermals	همدماهای
of a Fermi gas	یک گاز فرمیونی	of a Bose gas	یک گاز بوزی
of a gas of phonons	گازی از فونونها		
of a gas of photons	گازی از فوتونها	<b>K</b>	
of a two - phase system	سیستمی متشکل از دو فاز	Kinetic pressure	فشار جنبشی
		Kramers' q - potential	پتانسیل q کرامرز
<b>G</b>		<b>L</b>	
Gibbs free energy	انرژی آزاد گیبس	Lagrange multipliers, method of	روش ضرایب لاگرانژ
Gibbs paradox	باطل‌نمای گیبس	Landau diamagnetism	دیامغناطیس لاندو
Grand canonical ensemble	هنگرد بندادی بزرگ	Langevin function	تابع لانگوین
Grand partition function	تابع پارش بزرگ	Langmuir equation	معادله لانگمور
of an ideal gas	یک گاز ایده‌آل	Law of mass action	قانون عمل جرم
<b>H</b>		Liouville's theorem	نظریه لیوویل
Hard sphere gas	گازی از کره‌های سخت	classical	کلاسیکی
Harmonic approximation	تقریب هماهنگ	quantum - mechanical	کوانتومی
Harmonic oscillators	نوسانگر هماهنگ	Localized	جایگزیده
Helmholtz free energy	انرژی آزاد هلمهولتز	Lorenz number	عدد لورنتس
Heteronuclear molecules	ملکولهای با هسته‌های مختلف		
Homonuclear molecules	ملکولهای هم‌هسته	<b>M</b>	
Hyperfine structure	ساختار فوق ریز	Macrostate	ماکرو حالت
		Mass motion	حرکت جرم
<b>I</b>		Mass radius relationship for white dwarfs	رابطه جرم - شعاع برای ستارگان کوتوله سفید
Ideal gas	گاز ایده‌آل	Maxwell - Boltzmann statistics	آمار ماکسول - بولتزمن
classical	کلاسیکی		
of bosons	از بوزونها	Mayer's function	تابع مایر
of fermions	از فرمیونها	Mean value, method of	روش مقادیر میانگین



Microcanonical ensemble	هنگرد میکروبندادی	in liquid helium II	در هلیوم مایع II
Microstates	میکرو حالتها	in mass motion	در حرکت جرمی
"Correct" enumeration of	شمارش دقیق	Photoelectric emission from metals	گسیل فوتوالکتریک از فلزات
Most probable distribution	محتمل ترین توزیع	Photons	فوتونها
Most probable values, method of	روش محتمل ترین مقادیر	Poisson equation	معادله پواسون
Mulholland's formula	فرمول مول هولند	Polyatomic molecules	ملکولهای چنداتمی
		Postulate of equal a priori probabilities	اصل بنیادین تساوی احتمالات
<b>N</b>		Postulate of random a priori phases	اصل بنیادین بی‌نظمی فازها
Negative temperatures	دماهای منفی	Probability amplitudes	دامنه‌های احتمال
Nernst heat theorem	قضیه گرمایی نرنست	Probability density	چگالی احتمال
Normal modes	مداهای طبیعی		
of a liquid	یک مایع	<b>Q</b>	
of a solid	یک جامد	Quantum statistics	آمار کوانتومی
<b>O</b>			
Occupation numbers	اعداد اشغال	<b>R</b>	
Ortho - and para - components	مؤلفه‌های اورتو و پارا	Rate of effusion	آهنگ برون‌پخشی
<b>P</b>		Rayleigh - Jeans law	قانون رایلی - جینز
Pair distribution function	تابع توزیع زوج	Relativistic gas	گاز نسبیتی
Paramagnetism	پارامگناطیس	of electrons	الکترونها
Partition function	تابع پارش	of fermions	فرمیونها
of a classical ideal gas	یک گاز ایده آل کلاسیکی	Richardson effect	اثر ریچاردسون
of a Fermi gas	یک گاز فرمیونی	Rigid rotator	چرخنده صلب
of a system of free particles	سیستمی از ذرات آزاد	Rotons	روتونها
of a system of harmonic oscillators	سیستمی از نوسانگرهای هماهنگ	in liquid helium II	در هلیوم مایع II
of a system of magnetic dipoles	سیستمی از دوقطبهای مغناطیسی	<b>S</b>	
Pauli paramagnetism	پارامگناطیس پاؤولی	Sackur - Tetrode equation	معادله ساکور - تتروده
Phase space	فضای فاز	Saddle - point method	روش نقطه زینی
Phonons	فونونها	Schottky effect	اثر شاتکی
effective mass of	جرم مؤثر	Schottky specific heat	گرمای ویژه شاتکی
		Solid - vapor equilibrium	تعادل بخار - جامد
		Sommerfeld's Lemma	لم سامرفلد
		Sommerfeld's theory of metals	نظریه سامرفلد فلزات

Sound waves	امواج صوتی	گسیل ترمویونی از فلزات
inertial density of	چگالی لختی	حد ترمودینامیکی
Specific heat	گرمای ویژه	فشار ترمودینامیکی
of a Bose gas	یک گاز بوزی	دمای ترمودینامیکی
of a classical gas	یک گاز کلاسیکی	ترمودینامیک سیستمهای مغناطیسی
of a Fermi gas	یک گاز فرمیونی	قانون سوم ترمودینامیک
of a system of harmonic oscillators	سیستمی از نوسانگرهای هماهنگ	Thomas - Fermi model of the atom
of a black - body radiation	تابش جسم سیاه	مدل توماس - فرمی اتم
of diatomic gases	گازهای دو اتمی	Tow - fluid model of superfluidity
of liquid helium II	هلیوم مایع II	مدل دو - سیال ( شماره ) ابر سیال ( ابر شارگی )
of magnetic materials	مواد مغناطیسی	Transmission coefficient
of polyatomic gases	گازهای چند اتمی	ضریب تراگسیل
of solids	جامدات	<b>V</b>
Spin and statistics	اسپین و آمار	Vapor pressure of a solid
Stationary ensemble	هنگرد پایا ( ساکن )	فشار بخار یک جامد
Statistical potential	پتانسیل آماری	Virial coefficients
Steepest descent, method of	روش بیشترین شیب	ضرایب ویریا
Stefan - Boltzmann Law	قانون استفان - بولتزمن	Virial expansion of the equation of state
Superfluid in mass motion	ابر شاره در حرکت جرمی	بسط ویریا معادلهٔ حالت
Superfluid transition in liquid He	گذار ابر شاره در He مایع	Virial theorem
Superfluidity	ابر شارگی	نظریهٔ ویریا
break of	محو شدگی	<b>W</b>
Landau's criterion for	معیار لاندو برای	Weight factor
Susceptibility, magnetic	پذیرفتاری مغناطیسی	ضریب وزنی
of a Fermi gas	یک گاز فرمیونی	White dwarf stars
Symmetry properties of the wave functions	ویژگیهای تشارنی توابع موج	ستارگان کوتولهٔ سفید
<b>T</b>		Wiedemann - Franz Law
$T^3$ - Law of specific heats	قانون $T^3$ گرماهای ویژه	قانون فرائتز - ویدمان
Thermal expansion, coefficient of	ضریب بسط حرارتی	Wien's distribution Law
Thermal wavelenght, mean	میانگین طول موج حرارتی	قانون توزیع وین
Thermoionic emission from metals		Work function
		تابع کار
		<b>Z</b>
		Zero - point energy
		انرژی نقطه - صفر
		of a Fermi system
		یک سیستم فرمیونی
		of a solid
		یک جامد
		Zero - point pressure
		فشار حالت پایه ( نقطه - صفر )
		of a Fermi system
		یک سیستم فرمیونی
		Zero - point susceptibility of a Fermi system
		پذیرفتاری حالت پایه یک سیستم فرمیونی
		Zeroth Law of thermodynamics
		قانون صفرم ترمودینامیک



# واژه‌نامه فارسی به انگلیسی

Density fluctuation	افت و خیز چگالی	آ	آمار بوز - انیشتین
Fluctuations of occupation numbers	افت و خیزها اعداد اشغال	Bose - Einstein statistics	آمار فرمی - دیراک
critical in the canonical ensemble	بحرانی در هنگرد بندادی	Fermi - Dirac statistics	آمار کوانتومی
in the grand canonical ensemble	در هنگرد بندادی بزرگ	Quantum statistics	آمار ماکسول - بولتزمن
Energy fluctuations	افت و خیزهای انرژی	Maxwell - Boltzmann statistics	آنتالپی
Sound waves	امواج صوتی	Enthalpy	آنتروپی
inertial density of	چگالی لختی الکترونها در یک میدان مغناطیسی	Entropy	تفسیر آماری مخلوط
Electrons in a magnetic field		statistical interpretation of of mixing	آهنگ برون پخشی
Gibbs free energy	انرژی آزاد گیبس	Rate of effusion	ابرشارگی
Helmholtz free energy	انرژی آزاد هلمهولتز	Superfluidity	محوشدگی
Binding energy of a Thomas - Fermi atom	انرژی بستگی یک اتم توماس - فرمی	break of	معیار لاندو برای
Fermi energy	انرژی فرمی	Landau's criterion for	ابرشاره در حرکت جرمی
Zero - point energy of a solid	انرژی نقطه - صفر یک جامد	Superfluid in mass motion	اثر ریچاردسون
of a Fermi system	یک سیستم فرمیونی	Richardson effect	اثر شاتکی
		Schottky effect	اسپین و آمار اصل بنیادین بی نظمی فازها
		Spin and statistics	اصل بنیادین بی نظمی فازها
		Postulate of random a priori phases	اصل بنیادین تساوی احتمالات
		Postulate of equal a priori probabilities	
Gibbs paradox	باطل نمای گیبس	Exclusion principle	اصل طرد
Elementary excitations	برانگیختگیهای بنیادین	Occupation numbers	اعداد اشغال

ب

of a Fermi gas	یک گاز فرمیونی	in liquid helium II	در هلیوم مایع II
Grand partition function	تابع پارش بزرگ		برهمکنش دو قطبی - دو قطبی
of an ideal gas	یک گاز ایده آل	Dipole - dipole interaction	
Pair distribution function	تابع توزیع زوج		بسط ویربال معادله حالت
	تابع چگالی در فضای فاز	Virial expansion of the equation of state	
Density function in phase space			
Debye function	تابع دبای		پ
Work function	تابع کار	Paramagnetism	پارامغناطیس
Langevin function	تابع لانگوین	Pauli	پاؤولی
Mayer's function	تابع مایر	Potential	پتانسیل
Canonical transformations	تبدیل‌های بنیادی	statistical	آمار
Compressibility	تراکم‌پذیری	chemical	شیمیایی
adiabatic	بی دررو	of a classical gas	گاز کلاسیکی
isothermal	همدم	of a photons	گازی از فوتونها
	ترمودینامیک سیستم‌های مغناطیسی	of a phonons	گازی از فونونها
Thermodynamics of magnetic systems		of a Fermi gas	یک گاز فرمیونی
Equilibrium	تعادل		پذیرفتاری حالت پایه یک سیستم فرمیونی
approach to	نزدیک شدن به	Zero - point susceptibility of a Fermi system	
Solid - vaper equilibrium	تعادل بخار - جامد	Susceptibility, magnetic	پذیرفتاری مغناطیسی
Detailed balancing	تعادل در جزئیات	of a Fermi gas	یک گاز فرمیونی
Critical apalescence	تعادل فاز مایع - بخار بحرانی	Doppler broadening	پهن شدگی دوپلری
Harmonic approximation	تقریب هماهنگ		
Indistinguishability	تمیزناپذیر بودن		ت
of particles	ذرات	Black body radiation	تابش جسم سیاه
of photons	فوتونها	Einstein function	تابع انیشتین
Bose - Einstein functions	توابع بوز - انیشتین	Partition function	تابع پارش
Fermi - Dirac functions	توابع فرمی - دیراک		سیستمی از دو قطب‌های مغناطیسی
Canonical distribution	توزیع بنیادی	of a system of magnetic dipoles	
Distribution set	توزیع مجموعه		سیستمی از ذرات آزاد
		of a system of free particles	
			سیستمی از نوسانگرهای هماهنگ
Equilibrium constant	ثابت تعادلی	of a system of harmonic oscillators	
			یک گاز ایده آل کلاسیکی
		of a classical ideal gas	

ث

ر

رابطه جرم - شعاع برای ستارگان کوتوله سفید	Localized
Mass radius relationship for white dwarfs	Adsorption
Critical behavior	Effective mass
of a Bose gas	
Rotons	
in liquid helium II	
Steepest descent, method of	
Darwin - Fowler method	
Lagrange multipliers, method of	
Most probable values, method of	
Mean value, method of	
Saddle - point method	

ج

جایگزیده	Localized
جذب شدگی	Adsorption
جرم مؤثر	Effective mass

چ

چرخندهٔ صلب	Rigid rotator
چگالش بوز - اینشتین	Bose - Einstein condensation
چگالی احتمال	Probability density
چگالی تعادلی ذرات	Equilibrium particle density
چگالی حالات	Density of states
برای سیستمی از نوسانگرهای هماهنگ	for a system of harmonic oscillators
برای یک ذرهٔ آزاد	for a free particle

س

ساختار فوق ریز	Hyperfine structure
ستارگان کوتولهٔ سفید	White dwarf stars
سرعت بحرانی ابرشارگی	Critical velocity of superflow
سرعت فرمی	Fermi velocity
سلولهای انرژی	Energy cells
سیستمهای بولتزمانی	Boltzmannian systems
کلاسیکی	classical
سیستمهای فرمی - دیراک	Fermi - Dirac systems
n بعدی	n - dimensional
سیستمهای کلاسیکی	Classical systems
برهمکنش	interacting
در هنگرد بنودادی	in the canonical ensemble
در هنگرد بنودادی بزرگ	in the grand canonical ensemble
در هنگرد میکروبنودادی	in the microcanonical ensemble

ح

حجم آزاد	Free volume
حد ترمودینامیکی	Thermodynamic limit
حد چاندراسهکار	Chandrasekhar limit
حد کلاسیکی	Classical limit
حرکت جرم	Mass motion
حرکتهای درونی ملکولها	Internal motions of molecules

د

دامنه‌های احتمال	Probability amplitudes
دماهای منفی	Negative temperatures
دمای ترمودینامیکی	Thermodynamic temperature
دمای دبی	Debye temperature
دمای فرمی	Fermi temperature
دیامغناطیس لاندو	Landau diamagnetism

of a Bose gas	یک گاز بوزی	ش	
of a Fermi gas	یک گاز فرمیونی		شناسه
Phonons	فونونها		Argument
effective mass of	جرم مؤثر	ض	
in mass motion	در حرکت جرمی		Virial coefficients
in liquid helium II	در هلیوم مایع II		ضرایب ویرال ضریب بسط حرارتی
			Thermal expansion, coefficient of
			Transmission coefficient
			Weight factor
			ضریب تراگسیل ضریب وزنی
		ع	عامل انتگرالگیری برای گرما
			Integrating factor for heat
			Lorenz number
			عدد لورنتس
		ق	
Stefan - Boltzmann Law	قانون استفان - بولتزمن		
Wien's distribution Law	قانون توزیع وین		
Dulong - petit Law	قانون دولانگ - پتی		
Rayleigh - Jeans law	قانون رایلی - جینز		
Third Law of thermodynamics	قانون سوم ترمودینامیک		
$T^3$ - Law of specific heats	قانون $T^3$ گرماهای ویژه		
	قانون صفرم ترمودینامیک		
Zeroth Law of thermodynamics			
Law of mass action	قانون عمل جرم		
Wiedemann - Franz Law	قانون فرانتز - ویدمان		
Curie's Law	قانون کوری		
Nernst heat theorem	قضیه گرمایی نرنست		
Equipartition theorem	قضیه همپاری		
Bohr - van Leeuwen theorem	قضیه بوهر - ون لیوون		
		ف	
			Adiabatic processes
			Isothermal processes
			Ergodic hypothesis
			Barometric Formula
			Mulholland's formula
			Vapor pressure of a solid
			Thermodynamic pressure
			Kinetic pressure
			Zero - point pressure
			of a Fermi system
			Phase space
			Photons
			Fugacity
			سیستمی متشکل از دو فاز
			of a two - phase system
			of a gas of photons
			of a gas of phonons
			فرایندهای بی دررو فرایندهای همدم (تکدما) فرضیه ارگودیک فرمول جو سنجی فرمول مول هولند فشار بخار یک جامد فشار ترمودینامیک فشار جنبشی فشار حالت پایه (نقطه - صفر) یک سیستم فرمیونی فضای فاز فوتونها فوگاسیتی گازی از فوتونها گازی از فونونها
		گ	
Electron gas in metals	گاز الکترونی فلزات		
Ideal gas	گاز ایده آل		
of bosons	از بوزونها		
of fermions	از فرمیونها		
classical	کلاسیکی		
Relativistic gas	گاز نسبیتی		
of electrons	الکترونها		
of fermions	فرمیونها		
Hard sphere gas	گازی از کره‌های سخت		

Intensive variables	متغیرهای نافزونور	گسیل ترمویونی از فلزات
Most probable distribution	محتتمل‌ترین توزیع	Thermoionic emission from metals
	مدل توماس - فرمی اتم	Specific heat
Thomas - Fermi model of the atom		گرمای ویژه
	مدل دو - سیال (شاره) ابر سیال (ابر شارگی)	تابش جسم سیاه
Tow - fluid model of superfluidity		of a black - body radiation of solids
Normal modes	مدهای طبیعی	سیستمی از نوسانگرهای هماهنگ
of a solid	یک جامد	of a system of harmonic oscillators
of a liquid	یک مایع	of polyatomic gases
Poisson equation	معادله پواسون	of diatomic gases
Equation of state	معادله حالت	of magnetic materials
of classical systems	سیستمهای کلاسیکی	of liquid helium II
of a Bose gas	یک گاز بوزی	of a Bose gas
of a Fermi gas	یک گاز فرمیونی	of a Fermi gas
Sackur - Tetrode equation	معادله ساکور - ترود	of a classical gas
Langmuir equation	معادله لانگمور	Schottky specific heat
Heteronuclear molecules	ملکولهای با هسته‌های مختلف	گرمای ویژه شاتکی
Polyatomic molecules	ملکولهای چنداتمی	گذار ابر شاره در He مایع
Diatomic molecules	ملکولهای دو اتمی	Superfluid transition in liquid He
Homonuclear molecules	ملکولهای هم‌هسته	گسیل فوتوالکتریک از فلزات
Adiabats	منحنیهای بی‌درروی	Photoelectric emission from metals
of black - body radiation	تابش جسم سیاه	ل
of a Bose gas	یک گاز بوزی	Sommerfeld's Lemma
of a Fermi gas	یک گاز فرمیونی	لم سامرفلد
Thermal wavelenght, mean	میانگین طول موج حرارتی	م
Ensemble average	میانگین هنگرد	Density matrix
Microstates	میکروحالتها	ماتریس چگالی
"Correct" enumeration of	شمارش دقیق	سیستمی از ذرات آزاد
		of a system of free particles
		of an electron
		of a free particle
		یک ذره آزاد
		یک نوسانگر هماهنگ خطی
		of a linear harmonic oscillator
		Macrostate
		ماکروحالت
Effusion	نشست (برون‌بخشی)	مؤلفه‌های اورتو و پارا
of electrons from metals	الکترونها از فلزات	Ortho - and para - components
		Extensive variables
		متغیرهای فزونور

ویژگیهای تقارنی توابع موج فوتونها از یک کواک تابشی

Symmetry properties of the wave functions

of photons from a radiation cavity

نظریه دمای گرمای ویژه

هـ

Debye's theory of specific heats

Conductivity

هدایت

Sommerfeld's theory of metals

نظریه سامرفلد فلزات

electrical

الکتریکی

Liouville's theorem

نظریه لیوویل

thermal

حرارتی

classical

کلاسیکی

Correlations

همبستگی

quantum - mechanical

کوانتومی

statistical

آماری

Virial theorem

نظریه ویریا

Isothermals

همدماهای

Ensemble theory

نظریه هنگرد

of a Bose gas

یک گاز بوزی

Fowler plot

نمودار فالر

Canonical ensemble

هنگرد بندادی

Fermi oscillators

نوسانگرهای فرمی

Grand canonical ensemble

هنگرد بندادی بزرگ

Anharmonic oscillators

نوسانگرهای ناهماهنگ

Stationary ensemble

هنگرد پایا (ساکن)

Harmonic oscillators

نوسانگر هماهنگ

Microcanonical ensemble

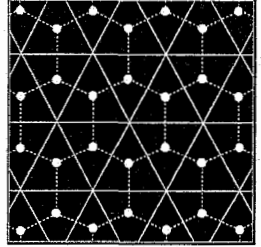
هنگرد میکروبندادی

و

Degeneracy criterion

ویژگی تبهگنی





# فهرست راهنما

- در هنگردبننادی ..... ۵۵,۹۵
- در هنگرد بننادی بزرگ ..... ۱۱۵
- افت و خیزهای انرژی ..... ۶۴,۱۱۵
- امواج صوتی ..... ۲۰۹
- چگالی لختی ..... ۲۱۶
- الکترونها در یک میدان مغناطیسی ..... ۱۳۱
- انرژی آزادگیس ..... ۹
- انرژی آزادلهمولتز ..... ۹,۵۶
- انرژی بستگی یک اتم توماس - فرمی ..... ۲۷۳,۲۷۴
- انرژی فرمی ..... ۲۴۰
- انرژی نقطه - صفر
- یک جامد ..... ۲۰۹,۲۱۰
- یک سیستم فرمیونی ..... ۲۴۱
- ب**
- باطل‌نمای‌گیس ..... ۱۷
- برانگیختگیهای بنیادین ..... ۲۱۹
- در هلیوم مایع II ..... ۲۱۹
- برهمکنش دو قطبی - دو قطبی ..... ۹۹
- بسط و بریال معادله‌حالت ..... ۱۹۴,۲۳۹
- پ**
- پارامغناطیس ..... ۷۸
- پاؤولی ..... ۲۴۵
- پتانسیل
- آ**
- آمار بوز - انیشتین ..... ۱۴۱,۱۷۷
- آمار فرمی - دیراک ..... ۱۴۰,۱۵۳
- آمارکوانتومی ..... ۲۱,۱۲۳
- آمار ماکسول - بولتزمن ..... ۱۵۳
- آنتالپی ..... ۹
- آنتروپی ..... ۸,۵۸,۱۱۰
- تفسیر آماری ..... ۶,۵۸
- مخلوط ..... ۱۷
- آهنگ برون پخششی ..... ۲۵۷
- ابرشارگی
- محوشدگی ..... ۲۲۵
- معیار لانڈو برای ..... ۲۲۶
- ابرشاره در حرکت جرمی ..... ۲۲۶
- اثر ریچاردسون ..... ۲۵۸
- اثر شاتکی ..... ۲۶۱
- اسپین و آمار ..... ۱۴۱
- اصل بنیادین بی‌نظمی فازها ..... ۱۲۸
- اصل بنیادین تساوی احتمالات ..... ۱۲۷
- اصل طرد ..... ۲۷
- اعداد اشغال ..... ۲۱,۲۲,۱۳۷,۱۳۸,۲۰۵
- افت و خیز چگالی ..... ۱۱۵,۱۱۶
- افت و خیزها ..... ۱۱۵
- اعداد اشغال ..... ۱۶۳
- بحرانی ..... ۱۱۷

۵	نزدیک شدن به	۱۴۷	آماری
۱۱۳	تبادل بخار - جامد	۷	شیمیایی
۱۲۶	تبادل در جزئیات	۲۲	گاز کلاسیکی
۱۱۷	تبادل فاز مایع - بخار بحرانی	۲۳۵	گازی از فونونها
۲۰۹	تقرب هماهنگ	۲۳۵	گازی از فونونها
	تمیزناپذیر بودن	۲۳۸	یک گاز فرمیونی
۲۰, ۱۱۰, ۱۵۱	ذرات	۲۴۸	پذیرفتاری حالت پایه یک سیستم فرمیونی
۲۰۵	فونونها	۸۱	پذیرفتاری مغناطیسی
۱۹۳	توابع بوز - انیشتین	۲۴۶	یک گاز فرمیونی
۲۳۸	توابع فرمی - دیراک	۱۸۳	پهن شدگی دوپلری
۵۶	توزیع بندادی		
۲۶	توزیع مجموعه		

ت

	ث		
۹۴	ثابت تعادلی	۲۰۴, ۲۳۰	تابش جسم سیاه
		۲۱۱	تابع انیشتین
		۵۷, ۵۹, ۱۲۹	تابع پارش
		۷۹, ۸۲	سیستمی از دو قطبیهای مغناطیسی
	ج	۱۳۳, ۱۶۷	سیستمی از ذرات آزاد
۱۱۲	جایگزیده	۷۳, ۷۶	سیستمی از نوسانگرهای هماهنگ
۱۲۰	جذب شدگی	۶۱, ۱۱۰	یک گاز ایده آل کلاسیکی
۲۲۵	جرم مؤثر	۲۴۶	یک گاز فرمیونی
	چ	۱۰۹, ۱۳۱	تابع پارش بزرگ
		۱۵۸	یک گاز ایده آل
		۷۲	تابع توزیع زوج
۴۱, ۱۸۰	چرخنده صلب	۳۰	تابع چگالی در فضای فاز
۱۶۰, ۲۲۶, ۲۳۷	چگالش بوز - انیشتین	۲۱۳	تابع دبابی
۱۳۳	چگالی احتمال	۲۵۹	تابع کار
۱۱۴	چگالی تعادلی ذرات	۸۰, ۲۵۲	تابع لانگوین
۶۰, ۲۷۹	چگالی حالات	۹۶	تابع مایر
۳۸	برای سیستمی از نوسانگرهای هماهنگ	۴۱	تبدیل‌های بندادی
۳۸	برای یک ذره آزاد		تراکم‌پذیری
	ح	۲۲۷	بی‌دررو
		۲۲۷	همدمنا
۹۳	حجم آزاد	۷۸	ترمودینامیک سیستمهای مغناطیسی
۲, ۶۷	حد ترمودینامیکی		تعادل

سیستمهای فرمی - دیراک	۲۶۹
بعدی	۲۲
سیستمهای کلاسیکی	۲۱۶, ۲۲۴
برهمکنش	۱۶۷
در هنگردبندادی	۶۱, ۱۵۶
در هنگرد بندادی بزرگ	۱۵۶
در هنگرد میکروبندادی	۱۵۲
<b>د</b>	
دامنه‌های احتمال	۱۲۴
دماهای منفی	۸۷, ۱۰۰
دمای ترمودینامیکی	۵
دمای دبای	۲۱۳
دمای فرمی	۲۴۴
دیامغناطیس لاندو	۲۴۵
<b>ر</b>	
رابطه جرم - شعاع برای ستارگان کوتوله سفید	۲۶۸
رفتار بحرانی	
یک گاز بوزی	۱۹۶
روتونها	
در هلیوم مایع II	۲۲۱
روش بیشترین شیب	۵۱
روش داروین - فالو	۵۱
روش ضرایب لاگرانژ	۴۹, ۱۵۴
روش محتمل‌ترین مقادیر	۱۵۴
روش مقادیر میانگین	۵۰, ۱۰۶
روش نقطه‌زینی	۵۱
<b>ع</b>	
عامل انتگرالگیری برای گرما	۱۰۸
عدد لورنتس	۲۵۴
<b>ف</b>	
فرایندهای بی‌دررو	۱۱, ۱۶, ۲۶, ۱۸۳
فرایندهای همدم (تک‌دما)	۱۶
فرضیه ارگودیک	۴۳
فرمول جوسنچی	۱۸۳
فرمول مول هولند	۱۷۳
فشار بخار یک جامد	۱۱۴
فشار ترمودینامیکی	۷
فشار جنبشی	۲۳۳
فشار حالت پایه (نقطه - صفر)	
یک سیستم فرمیونی	۲۴۱
فضای فاز	۲۹, ۶۱, ۱۴۵
<b>س</b>	
ساختار فوق‌ریز	۱۸۷
ستارگان کوتوله سفید	۲۶۴, ۲۶۵
سرعت بحرانی ابرشارگی	۲۱۸
سرعت فرمی	۲۷۶
سلولهای انرژی	۱۵۲
سیستمهای بولتزمنی	
کلاسیکی	۱۰, ۶۱, ۱۶۰

- ۲۶۶ ..... الکترونها
- ۲۷۹ ..... فرمیونها
- ۲۳ ..... گازی از کره‌های سخت
- ۲۵۷ ..... گسیل ترمیونی از فلزات
- ۵۷, ۶۵ ..... گرمای ویژه
- ۲۰۸ ..... تابش جسم سیاه
- ۲۵۶ ..... جامدات
- ۷۵, ۲۱۰ ..... سیستمی از نوسانگرهای هماهنگ
- ۱۸۰ ..... گازهای چند اتمی
- ۱۷۱ ..... گازهای دو اتمی
- ۸۵ ..... مواد مغناطیسی
- ۲۰۰, ۲۱۵ ..... هلیوم مایع II
- ۱۹۵, ۲۰۳ ..... یک گاز بوزی
- ۲۴۰, ۲۵۵ ..... یک گاز فرمیونی
- ۱۵ ..... یک گاز کلاسیکی
- ۸۷ ..... گرمای ویژه شاتکی
- ۲۲۵ ..... گذار ابرشاره در He مایع
- ۲۵۷ ..... گسیل فوتوالکترونیک از فلزات
- ل
- ۲۴۳ ..... لم سامرفلد
- م
- ۱۲۳, ۱۶۷ ..... ماتریس چگالی
- ۱۶۱ ..... سیستمی از ذرات آزاد
- ۱۳۱ ..... یک الکترون
- ۱۳۲ ..... یک ذره آزاد
- ۱۳۴ ..... یک نوسانگر هماهنگ خطی
- ۴, ۳۴ ..... ماکرو حالت
- ۱۷۷ ..... مؤلفه‌های اورتوپارا
- ۱۷ ..... متغیرهای فزونور
- ۲ ..... متغیرهای نافزونور
- ۴۸, ۱۰۶ ..... محتمل‌ترین توزیع
- ۲۷۰ ..... مدل توماس - فرمی‌اتم
- ۲۱۰, ۲۱۵ ..... فوتونها
- ۱۰۸, ۱۳۱, ۲۵۹ ..... فوگاسیتی
- ۱۱۳, ۱۱۴ ..... سیستمی متشکل از دوفاز
- ۲۳۵ ..... گازی از فوتونها
- ۲۳۵ ..... گازی از فوتونها
- ۱۹۷ ..... یک گاز بوزی
- ۲۴۴ ..... یک گاز فرمیونی
- ۲۱۰ ..... فوتونها
- ۳۳۴ ..... جرم مؤثر
- ۲۱۶, ۲۲۴ ..... در حرکت جرمی
- ۲۱۵, ۲۱۹ ..... در هلیوم مایع II
- ق
- ۲۰۷ ..... قانون استفان - بولتزمن
- ۲۰۶ ..... قانون توزیع وین
- ۲۱۱ ..... قانون دولانگ - پتی
- ۲۰۶ ..... قانون رایلی - جینز
- ۵۸, ۱۲۸ ..... قانون سوم ترمودینامیک
- ۲۱۴ ..... قانون  $T^3$  گرماهای ویژه
- ۲۵ ..... قانون صفرم ترمودینامیک
- ۹۴ ..... قانون عمل جرم
- ۲۵۷ ..... قانون فرانز - ویدمان
- ۸۱, ۲۴۴ ..... قانون کوری
- ۲۵ ..... قضیه گرمایی نرنست
- ۷۰, ۱۸۰ ..... قضیه همپاری
- ۱۰۰, ۲۵۲ ..... قضیه بوهر - ون لیوون
- گ
- ۲۵۳ ..... گاز الکترونی فلزات
- گاز ایده آل
- ۱۹۲ ..... از بوزونها
- ۲۳۷ ..... از فرمیونها
- ۹, ۳۶ ..... کلاسیکی
- ۴۰, ۹۴, ۱۸۳ ..... گاز نسبیتی

- مدل دو - سیال (شاره) ابر سیال (ابرشارگی) ..... ۲۰۰
- مدهای طبیعی
- یک جامد ..... ۲۱۰
- یک مایع ..... ۲۱۵
- معادله پواسون ..... ۲۷۱
- معادله حالت
- سیستمهای کلاسیکی ..... ۱۰,۷۰
- یک گاز بوزی ..... ۱۹۳
- یک گاز فرمیونی ..... ۲۳۸
- معادله ساکور - ترود ..... ۱۹
- معادله لانگمور ..... ۱۲۰
- ملکولهای با هسته‌های مختلف ..... ۱۷۲
- ملکولهای چنداتمی ..... ۱۸۰
- ملکولهای دواتمی ..... ۹۸,۱۱۹,۱۷۰
- ملکولهای هم هسته ..... ۱۷۲
- منحنیهای بی درروی
- تابش جسم سیاه ..... ۲۰۸
- یک گاز بوزی ..... ۲۰۲
- یک گاز فرمیونی ..... ۲۷۸
- میانگین طول موج حرارتی ..... ۱۴۴,۱۵۸
- میانگین هنگرد ..... ۳۱,۱۲۵
- میکرو حالتها ..... ۳۷,۱۲۷
- شمارش دقیق ..... ۲۰
- ن
- نشست (برون بخشی) ..... ۱۶۶,۲۰۷
- الکترونها از فلزات ..... ۲۵۸
- فوتونها از یک کاواک تابشی ..... ۲۰۷
- نظریه دبای گرمای ویژه ..... ۲۱۴
- نظریه سامرفلد فلزات ..... ۲۵۴
- نظریه لیوویل
- کلاسیکی ..... ۳۲
- کوانتومی ..... ۱۲۵
- نظریه ویریا ل ..... ۷۰
- نظریه هنگرد ..... ۲۹,۴۵,۱۰۳,۱۲۳
- نمودار فالر ..... ۲۶۴
- نوسانگرهای فرمی ..... ۹۸
- نوسانگرهای ناهماهنگ ..... ۹۶,۹۷
- نوسانگرهماهنگ ..... ۳۸,۷۲,۱۱۰
- و
- ویژگی تبهگنی ..... ۱۴۵,۱۶۷
- ویژگیهای تقارنی توابع موج ..... ۱۳۹,۱۷۶,۱۷۷
- ه
- هدایت
- الکتریکی ..... ۲۵۴
- حرارتی ..... ۲۵۴
- همبستگی
- آماری ..... ۱۶۴
- همدماهای
- یک گاز بوزی ..... ۲۰۱
- هنگرد بندادی ..... ۳۴,۶۱,۱۲۹
- هنگرد بندادی بزرگ ..... ۱۰۳,۱۳۰
- هنگرد پایا (ساکن) ..... ۳۱,۱۲۵
- هنگرد میکرو بندادی ..... ۳۴,۶۴, ۱۵۱