

فصل چهارم

مکانیک آماری کوانتومی

در نگاه کلاسیکی، تعداد حالت‌ها و جایگاه‌های قابل دسترس نسبت به تعداد ذرات آنقدرها زیاد بود که ذرات بی‌هیچ مشکلی می‌توانستند هریک از حالت‌ها یا میکروحالت‌ها را اشغال کنند. به عبارت دیگر، امکان اشغال یک جایگاه با دو ذره بسیار کم بود. گفتیم که وقتی تعداد جایگاه‌ها و حالت‌های دسترس‌پذیر با تعداد ذرات تقریباً برابر باشند، آنگاه دیگر نمی‌توانیم از توزیع کلاسیکی ماکسول-بولتزمن استفاده کنیم. در این منظر، هر ذره با تابع موج $\psi_n(q_i)$ مشخص می‌شود که مبین حالت یک دستگاه کوانتومی است. ψ_n ویژه تابع n ام معادله شرودینگر برای یک دستگاه N ذره‌ای است. چنانچه به عنوان مثال الکترون‌های عناصر به اندازه کافی مقید باشند که تابع موج‌های آن‌ها هیچ همپوشانی با یکدیگر نداشته باشند، آنگاه این ذرات بدون برهم کنش بسته به نوع اسپین آن‌ها به دو رده تقسیم می‌شوند که جلوتر به آن‌ها می‌پردازیم.

در این جا هم فرض می‌کنیم تابع موج دستگاه ذرات بدون برهم کنش به صورت تابعی از متغیرهای مکانی هستند؛

$$\psi \equiv \psi(q_1, q_2, \dots, q_n) \quad (1-4)$$

آنگاه می‌توانیم این تابع موج را بر حسب تابع متغیرهای آن بنویسیم؛

$$\psi(q_1, q_2, \dots, q_n) = \phi_1(q_1) \phi_2(q_2) \dots \phi_n(q_n) \quad (2-4)$$

در این نگاه تابع موج حاوی n_1 ذره با تابع موج تک ذره n_p ذره با تابع موج تک ذره‌ای ϕ_1 و الی آخر مشخص می‌شوند. این اعداد n_1, n_2, n_3, \dots را به ترتیب اعداد اشغال اولین، دومین، سومین، ... حالت‌های تک ذره گویند؛ اما ممکن است ذرات N تایی تمیزپذیر نباشند آنگاه یک حالت مفروض n به وسیله مجموعه‌ای از اعداد اشغال (n_1, n_2, \dots, n_i) به طور کامل مشخص می‌شود. در این صورت، تعداد کل ذرات در m امین حالت آن برابر می‌شود با:

$$\sum_i n_i = N_m \quad (3-4)$$

و انرژی m امین حالت تک ذره که E_i باشد در تعداد ذرات n_i انرژی m امین حالت را مطابق رابطه زیر می‌دهد،

$$\sum_i n_i E_i = E_m \quad (4-4)$$

در رابطه (۴-۴) به طور ضمنی از اندرکنش بین ذرات چشم‌پوشی کرده‌ایم. به عبارت دیگر، مقدار انرژی هر ذره معادل مقداری که فقط به مختصات آن بستگی دارد، می‌باشد. در غیر این صورت باید انرژی اندرکنشی ذرات را هم در نظر بگیریم. همان طور که می‌دانید این یک فرض ایده آل است؛ چون تمام ذرات تشکیل‌دهنده تمام دستگاه‌های فیزیکی در حال بر هم کنش هستند؛ ولیکن این امکان وجود دارد که گاهی شرایط ویژه‌ای اتخاذ کنیم و مطابق آنچه که به روشی به نام «میدان خود - سازگار» معروف است، به آن پردازیم. در این روش می‌توانیم هر ذره را تحت تأثیر میانگین بر هم کنش ذرات دیگر بگیریم که در آن انرژی پتانسیل تنها یک تابع مکانی است؛ یعنی، تنها به مختصات ذره بستگی دارد. انرژی پتانسیل در واقع نمایانگر قدرت بر هم کنش ذرات است. این وضعیت تنها در یک دستگاه منزوی ثابت

برقرار است؛ ولی با وجود برهم کنش بین خود ذرات و یا بین ذرات با دیواره‌ها بر انگیزندگی‌هایی در ترازهای انرژی ذرات صورت می‌گیرد که باعث می‌شود تا سرعت ذرات تغییر کند. این قضیه را در معرفی تابع پارش می‌گنجانیم.

حال قبل از آن که به سراغ تابع پارش برویم به خود مکانیک آماری نگاهی گذرا می‌کنیم با توجه به آنچه بیان شد، مکانیک آماری را به دو رده کلاسیکی و کوانتومی تقسیم می‌کنیم که رده کلاسیکی آن در اواخر قرن نوزدهم و اوایل قرن بیستم با افرادی چون لودویگ بولتزمن (۱۸۷۹-۱۸۳۱)، جیمز کلارک ماکسول (۱۸۷۹-۱۸۳۱) و ژوسیا گیبس (۱۹۰۳-۱۸۳۹) تکامل یافت. رده دوم، رده کوانتومی آن با بوز، اینشتین، فرمی و دیراک مطرح شد. قانون توزیع ماکسول - بولتزمن برای دستگاهی با تعداد ذرات بسیار زیاد تمیزپذیر صادق است که البته اشاره کردیم که از کاستی‌هایی برخوردار است و بخشی از این کاستی‌ها با مکانیک آماری کوانتومی تا حدودی بر طرف می‌شود؛ چرا که از تابع توزیع‌های کامل‌تری نسبت به تابع توزیع ماکسول - بولتزمن استفاده می‌کنیم.

۴-۱ دو نوع ذره کوانتومی

در توزیع آمار کلاسیکی ماکسول - بولتزمن، محتمل‌ترین پارش یا پارش تعادلی به ما چگونگی توزیع ذرات در بین حالت‌های مختلف در یک تراز انرژی دسترس‌پذیر را با معلوم نمودن متقارن یا نامتقارن بودن آن می‌دهد. به عبارت دیگر، دیدیم که محدودیتی در تعداد راه‌های مختلفی که بتوان تعدادی از ذرات را در میان تابع موج‌های وابسته به هر حالت انرژی توزیع کرد وجود نداشت؛ اما محدودیت‌هایی هستند که منشا کوانتومی دارند و به همین منظور ابتدا به مسأله اصلی «تقارن» می‌پردازیم و آمار کوانتومی را بر اساس آن پی‌ریزی می‌نماییم. برای این کار دو نوع آمار کوانتومی را بسته به حفظ تقارن و یا عدم تقارن ویژه توابع ذرات در هنگام تعویض ذرات موضوعیت پیدا می‌کنند.

در حالت اول تابع موج دستگاه را که با $\psi(q_i)$ معرفی شده است، برای دو ذره i و k در نظر می‌گیریم. حال اگر

$$\psi(q_i, q_k)\psi^*(q_i, q_k) = \psi(q_k, q_i)\psi^*(q_k, q_i) \quad (۵-۴)$$

باشد آنگاه با تعویض جای ذرات q_i و q_k اندازه هیچ مشاهده‌پذیر فیزیکی تغییر نخواهد کرد هرچند ممکن است خود تابع ψ با تعویض ذرات یک تغییر فازی داشته باشد که در این صورت به صورت رابطه زیر لحاظ می‌شود،

$$\psi(q_i, q_k) = e^{i\theta} \psi(q_k, q_i)$$

بدیهی است که با دو بار تعویض جای ذرات q_i و q_k به وضعیت حالت اولی آن‌ها خواهیم رسید؛

$$q_i, q_k \rightarrow q_k, q_i \rightarrow q_i, q_k$$

با این اوصاف داریم:

$$\psi(q_i, q_k) = e^{i\theta} \psi(q_k, q_i) = e^{i\theta} e^{i\theta} \psi(q_i, q_k)$$

که در نتیجه می‌شود:

$$e^{i\theta} = 1 \Rightarrow (e^{i\theta})^2 = 1$$

و یا

$$e^{i\theta} = \pm 1 \quad (۶-۴)$$

در این جا یک عملگر تعویض را معرفی می‌کنیم که بر تابع موج $\psi(q_i, q_k)$ اثر می‌کند و ویژه مقادیر ± 1 را می‌دهد. این موضوع همانند توابع زوج و فرد ریاضی است که در آن برای تابع موجی چون $f(x)$ با تعویض علامت $x \rightarrow -x$ دو حالت زیر اتفاق می‌افتد:

$$f(-x) = f(x) \quad f(x) \text{ تابع زوج است}$$

$$f(-x) = -f(x) \quad f(x) \text{ تابع فرد است}$$

دو حالت در رابطه (۶-۴) می‌تواند به صورت روابط زیر برای تابع موجها اتفاق افتد. در یکی از حالت‌ها با تعویض ذرات علامت تابع موج تغییر می‌کند؛ به عبارت دیگر، $e^{i\theta} = -1$ برقرار است و وضعیت یا $\psi(q_i, q_k) = -\psi(q_k, q_i)$ برای این رده از ذرات حاکم است.

به این نوع ذرات، ذرات فرمیون گویند و همان طوری که بعداً توضیح خواهیم داد، این ذرات از تابع توزیع فرمی-دیراک پیروی می‌کنند؛ اما در مقابل، ذراتی هستند که در آن‌ها، $e^{i\theta} = 1$ برقرارند؛ یعنی، وضعیت $\psi(q_i, q_k) = \psi(q_k, q_i)$ برای رده دیگر از ذرات برقرار است که در این حالت تابع موج دستگاه با تعویض ذرات تغییر نمی‌کند. این نوع ذرات از تابع توزیع بوز - اینشتین پیروی می‌کنند و آن‌ها را بوزون می‌خوانیم. تفاوت بارز بین فرمیون‌ها و بوزون‌ها در این است که در اولی بنا بر اصل طرد پائولی تنها دو ذره مثل دو الکترون می‌توانند با اسپین‌های مخالف یک تراز انرژی‌ای را اشغال کنند. در حالی که بوزن‌ها به هر تعدادی قادرند که حالت کوانتومی را اشغال کنند. در هر حال در هر دو آمار کوانتومی فرض بر این است که فرمیون‌ها و یا بوزون‌ها ذراتی یکسان و تمیزناپذیر هستند و در دماهای بالا و یا در چگالی پایین به دلیل افزایش جایگاه‌های دسترس‌پذیر در قیاس با تعداد ذرات، آمارهای فرمی-دیراک و بوز-اینشتین به آمار کلاسیکی ماکسول-بولتزمن منجر می‌شوند.

مثال: برای آن که تفاوت سه توزیع ماکسول - بولتزمن، بوز - اینشتین و فرمی - دیراک را بهتر در یابیم، گازی که شامل تنها دو ذره a و b است را در نظر می‌گیریم که هر ذره قادر است در یکی از سه حالت کوانتومی ممکن قرار گیرد؛ پرسشی که مطرح است آن است که به چند طریق مجزاً می‌توانیم دو ذره a و b را در سه حالت ذره منفرد (که با ۱ و ۲ و ۳ برچسب خورده) قرار دهیم؟

حل: هر کدام از توابع توزیع را مطرح می‌کنیم و آنگاه با مقایسه آن‌ها به تفاوت توابع توزیع مطرح شده پی می‌بریم.

توزیع ماکسول بولتزمن:

اگر ذرات تمیزپذیر باشند، هر تعداد از ذرات می‌توانند در هر حالتی از حالات ۱ و ۲ و ۳ جدول (۴-۱) قرار گیرند که اشغال آن‌ها به وسیله a و b نمایش داده شده‌اند.

۱	۲	۳
ab
...	ab	...
...	...	ab
a	b	...
b	a	...
a	...	b
b	...	a
...	a	b
...	b	a

جدول ۴-۱ تعداد حالت‌های اشغال شده با ذرات تمییزپذیر در مکانیک آماری کلاسیکی - بولتزمن

هرکدام از دو ذره قادر هستند در یکی از سه حالت ۱ و ۲ و ۳ قرار گیرند و در کل به تعداد $3^2 = 9$ حالت ممکن را برای گاز کلاسیکی بولتزمن فراهم آوردند. توزیع بوز - اینشتین:

در این جا ذرات تمییزناپذیر هستند و هر تعدادی از ذرات می‌توانند در یکی از حالت‌ها قرار گیرند. چون ذرات تمییزناپذیر هستند به جای a و b می‌توان a را در نظر گرفت. تفاوت این توزیع با توزیع ماکسول - بولتزمن از مقایسه جدول (۴-۲) با جدول (۴-۱) مشخص می‌شود.

۱	۲	۳
aa
...	aa	...
...	...	aa
a	a	...
a	a	...
a	...	a

جدول ۴-۲ تعداد حالت‌های اشغال شده با ذرات تمییزناپذیر در مکانیک آماری بوزونی

در این جا مشاهده می‌کنیم که ۶ طریق وجود دارد که در واقع مجموعی از دو حالت سه تایی است. به عبارت دیگر، سه راه متفاوت در قرار دادن ذرات در حالت‌های مختلف ممکن می‌باشد.

توزیع فرمی - دیراک:

در اینجا هم ذرات تمیزناپذیر هستند منتهی بنا به اصل طرد پائولی هر فرمیون قادر است تنها یک حالت را اشغال کند. به جدول (۳-۴) توجه کنید.

۱	۲	۳
a	a	...
a	a	...
a	...	a

جدول ۳-۴ تعداد حالت‌های اشغال شده با ذرات تمیزناپذیر در مکانیک آماری فرمیونی

ملاحظه می‌کنیم که برای فرمیون‌ها سه حالت برای ذرات وجود دارد. از مقایسه سه تابع توزیع نتیجه می‌گیریم که احتمال پیدا کردن دو ذره در حالت‌های متفاوت برای ذرات ماکسولی، بوزونی و فرمیونی به ترتیب برابر ۹، ۶ و ۳ است؛ اما احتمال آن که دو ذره در حالت یکسانی یافت شوند به ترتیب ۳، ۳ و ۰ (صفر) می‌باشد.

۲-۴ تابع پارش توزیع ذرات

هرچند به جزئیات تابع پارش در جلوتر خواهیم پرداخت؛ نیاز است که در اینجا بیشتر به تمایز بین پارش‌های ماکسولی، بوزونی و فرمیونی مربوط به توزیع‌های آماری ماکسول-بولتزمن، بوز-اینشتین و فرمی-دیراک بپردازیم.

تابع پارش ماکسولی را می‌توانیم با توجه به رابطه آشنای $\sum_i n_i = N$ و $\sum_i n_i E_i = E$ به صورت زیر بنویسیم:

$$Z = \sum_i e^{-\beta(n_1 E_1 + n_2 E_2 + \dots)}$$

ذرات تمیزپذیر فرض شده‌اند. E_i انرژی یک ذره در حالت i می‌باشد، جایی که تعداد n_i ذره این حالت را اشغال کرده‌اند. از اندرکنش بین ذرات هم صرف نظر کرده‌ایم.

خودآزمایی: با استفاده از

$$\langle n_r \rangle = \frac{\sum_r n_r e^{-\beta(n_1 E_1 + n_2 E_2 + \dots)}}{\sum_r e^{-\beta(n_1 E_1 + n_2 E_2 + \dots)}}$$

نشان دهید که

$$\langle n_r \rangle = -\frac{1}{\beta} \frac{\partial}{\partial E_r} Z$$

بنا به آنچه که بیان شد، ملاحظه می‌کنیم که از N ذره حدود n_1 ذره حالت ۱، n_2 ذره حالت ۲ و الی آخر را اشغال کرده‌اند. بنابراین تعداد راه‌های ممکن که ذرات را بتوان در حالت‌های تک‌ذره‌ای مفروض قرارداد عبارت خواهد بود با:

$$\frac{N!}{n_1! n_2! \dots}$$

همان طوری که قبلاً اشاره کردیم، برای یک گاز کلاسیکی با توزیع آماری ماکسول - بولتزمن می‌توانیم تابع پارش را به صورت زیر بنویسیم،

$$Z = \sum_{n_1, n_2, \dots} \frac{N!}{n_1! n_2! \dots} e^{-\beta(n_1 E_1 + n_2 E_2 + \dots)}$$

و یا

$$Z = \sum_{n_1, n_2, \dots} \frac{N!}{n_1! n_2! \dots} \left(e^{-\beta E_1} \right)^{n_1} \left(e^{-\beta E_2} \right)^{n_2} \dots$$

و چون $\sum_i n_i = N$ برقرار است آنگاه با استفاده از بسط چند جمله‌ای در رابطه (۴۴-۱) داریم:

$$(a + b + \dots + r)^N = \sum_{a=0}^N \sum_{b=0}^N \dots \sum_{r=0}^N \frac{N!}{\prod_{i=1}^r n_i!} a^{n_1} b^{n_2} \dots r^{n_r}$$

ملاحظه می‌کنیم که

$$\left(e^{-\beta E_1} + e^{-\beta E_2} + \dots + e^{-\beta E_i} \right)^N$$

$$= \sum_1 \sum_2 \dots \sum_i \frac{N!}{n_1! n_2! \dots} \left(e^{-\beta E_1} \right)^{n_1} \left(e^{-\beta E_2} \right)^{n_2} \dots \left(e^{-\beta E_i} \right)^{n_i}$$

بنابراین برای N دستگاه حاوی گاز داریم:

$$Z = \left(e^{-\beta E_1} + e^{-\beta E_2} + \dots + e^{-\beta E_i} \right)^N$$

یا

$$\ln Z = N \ln \left(\sum_i e^{-\beta E_i} \right) \quad (7-4)$$

خودآزمایی: چه هنگام مجموع در Z به صورت رابطه زیر درمی‌آید؟ بحث کنید.

$$Z = \left(\sum_s e^{-\beta E_s} \right)^N$$

اینک مقدار میانگین $\langle n_r \rangle$ را بر حسب تابع پارش رابطه (7-4) می‌نویسیم،

$$\langle n_r \rangle = - \frac{1}{\beta} \frac{\partial \ln Z}{\partial E_r} = - \frac{1}{\beta} N \frac{-\beta e^{-\beta E_r}}{\sum_r e^{-\beta E_r}}$$

و یا

$$\langle n_r \rangle = N \frac{e^{-\beta E_r}}{\sum_r e^{-\beta E_r}} \quad n_r = 0, 1, 2, \dots \quad (8-4)$$

که ملاحظه می‌کنیم که همان تابع توزیع ماکسول-بولتزمن است. البته، این یک نتیجه کلاسیکی با توزیع بنیادی تک ذره می‌باشد.

اکنون تابع پارش بوزونی را مطرح می‌کنیم که در اینجا هم رابطه زیر را برای آن می‌نویسیم،

$$\sum_r n_r = N$$

و

$$Z = \left(e^{-\beta E_1} + e^{-\beta E_2} + \dots + e^{-\beta E_i} \right)$$

در اینجا هم بر روی تمام حالت‌های ممکن دستگاه ذرات جمع بستیم. ملاحظه می‌کنیم که Z به تعداد کل ذرات N' در دستگاه بستگی دارد. اگر تعداد ذرات N نباشد؛ بلکه N' باشد، آنگاه تابع پارش متناظر با آن به صورت $Z(N')$ می‌باشد که $Z(N')$ تابعی از N' است و بسیار شدید با آن تغییر می‌کند. برای درج این تغییر سریع در تابع پارش اصلی $Z(N)$ را به صورت رابطه $Z(N)e^{-\alpha N}$ نشان دهیم که با در نظر گرفتن تعداد کل ممکن N' آن را چنین می‌نویسیم،

$$\sum_{N'} Z(N')e^{-\alpha N'} = Z(N')e^{-\alpha N'} \Delta N'$$

که بنابر محاسبات در منابع آخر کتاب [۸]، $\Delta N'$ را پهنای طیف تعداد ذرات در بیشینه آن قلمداد می‌نماییم. توجه داشته باشیم که همواره $\Delta N' \ll N$ می‌باشد. اینک با معرفی

$$Z = \sum_{N'} Z(N')e^{-\alpha N'}$$

و یا

$$\ln Z(N) = -\alpha N + \ln Z(N')$$

و چشم‌پوشی از $\ln(\Delta N')$ به تابع پارش بزرگ Z می‌رسیم. بدین ترتیب در زیر رابطه $\ln(N')$ را حساب می‌کنیم و برای این راحتی (N') را فعلاً نمی‌نویسیم. ابتدا دوباره تابع پارش را به صورت زیر می‌نویسیم،

$$Z = \sum e^{-\beta(n_1 E_1 + n_2 E_2 + \dots)} e^{-\alpha(n_1 + n_2 + \dots)}$$

بنابراین

$$Z = \sum_{n_1, n_2, \dots} e^{-(\alpha + \beta E_1)n_1 - (\alpha + \beta E_2)n_2 - \dots}$$

$$= \left(\sum_{n_1=0}^{\infty} e^{-(\alpha + \beta E_1)n_1} \right) \left(\sum_{n_2=0}^{\infty} e^{-(\alpha + \beta E_2)n_2} \right) \dots$$

که از آنجا داریم:

$$Z = \left(\frac{1}{1 - e^{-(\alpha + \beta E_1)}} \right) \left(\frac{1}{1 - e^{-(\alpha + \beta E_2)}} \right) \dots$$

و یا

$$\text{Ln}Z(N') = -\sum_i \text{Ln} \left(1 - e^{-(\alpha + \beta E_i)} \right)$$

حال که $\text{Ln}Z(N')$ را به دست آوردیم می‌توانیم $\text{Ln}Z(N)$ در بالا را پیدا نماییم؛

$$\text{Ln}Z(N) = \alpha N - \sum_i \text{Ln} \left(1 - e^{-(\alpha + \beta E_i)} \right)$$

خودآزمایی: با توجه به رابطه زیر کمیت α را با توجه به یافتن بیشینه $\text{Ln}Z(N') e^{-\alpha N}$ در $N = N'$ مطابق

$$\frac{\partial}{\partial N'} [\text{Ln}Z(N') - \alpha N'] = \frac{\partial \text{Ln}Z(N)}{\partial N} - \alpha = 0$$

به صورت رابطه زیر بیابید،

$$\left(N + \frac{\partial \text{Ln}Z(N)}{\partial \alpha} \right) \frac{\partial \alpha}{\partial N} = 0$$

با آنچه که بیان نمودیم، رابطه جدید زیر را در نظر می‌گیریم،

$$\sum_i \frac{1}{e^{\alpha + \beta E_i} - 1} = N$$

$$\langle n_r \rangle = -\frac{1}{\beta} \frac{\partial \text{Ln}Z}{\partial E_r} = -\frac{1}{\beta} \left[-\frac{\beta e^{-(\alpha + \beta E_r)}}{1 - e^{-(\alpha + \beta E_r)}} + \frac{\partial \text{Ln}Z(N)}{\partial \alpha} \frac{\partial \alpha}{\partial E_r} \right]$$

و از آنجا:

$$\langle n_r \rangle = \frac{1}{e^{\alpha + \beta E_r - 1}} \quad (9-4)$$

خودآزمایی: نشان دهید که

$$\mu = \frac{\partial F}{\partial N} = -K_B T \alpha$$

و یا

$$\alpha = -\frac{\mu}{K_B T} = -\beta \mu$$

معلوم شد که هر جا که موضوع متغیر بودن تعداد ذرات مطرح می‌شود، حضور پتانسیل شیمیایی (μ) را مشاهده می‌کنیم.

اینک به یک نمونه بوزونی اشاره می‌کنیم که فوتون‌ها هستند. وقتی فوتون‌ها مطرح می‌شوند، به دلیل آن که هیچ محدودیتی در اشغال جایگاه‌ها ندارند، تابع پارش Z آن مستقل از تعداد N خواهد بود؛ یعنی، در این حالت $\frac{\partial F}{\partial N} = 0$ که منجر به $\alpha = 0$ می‌گردد.

در حالی که تابع پارش فرمیونی به دلیل اصل طرد پائولی از محدودیتی برخوردار است، که تفاوت بارز بوزون‌ها و فرمیون‌ها را نشان می‌دهند. به دلیل آن که تعداد n_i برای بوزون‌ها برابر... و ۳، ۲، ۱ است در حالی که برای فرمیون برای هر حالتی، تنها می‌توانیم دو حالت ۰ یا ۱ را در نظر بگیریم که به رابطه پارش زیر می‌رسیم،

$$\begin{aligned} Z &= \sum_{n_1, n_2, \dots} e^{-\beta(n_1 E_1 + n_2 E_2 + \dots)} e^{-\alpha(n_1 + n_2 + \dots)} \\ &= \left(\sum_{n_1=0}^{\infty} e^{-(\alpha + \beta E_1)n_1} \right) \left(\sum_{n_2=0}^{\infty} e^{-(\alpha + \beta E_2)n_2} \right) \dots \end{aligned}$$

و یا

$$Z = \left(1 + e^{-(\alpha + \beta E_1)} \right) \left(1 + e^{-(\alpha + \beta E_2)} \right) \dots$$

$$\ln Z = \sum_i \ln (1 + e^{-(\alpha + \beta E_i)})$$

که

$$\ln Z = \alpha N + \sum_i \ln (1 + e^{-(\alpha + \beta E_i)})$$

و در نتیجه به رابطه مهم دیگری می‌رسیم که:

$$\langle n_r \rangle = \frac{1}{1 + e^{\alpha + \beta E_r}} \quad (10-4)$$

این همان تابع توزیع فرمی-دیراک است.

همان طوری که پیشتر اشاره شد، تابع توزیع‌های متفاوتی برای سه نوع توزیع ماکسولی، بوزونی و فرمیونی وجود دارند که با نوشتن تابع پارش $\ln Z$ و $\langle n_r \rangle$ مطابق جدول‌های (۴-۴) و (۵-۴) می‌توانیم به تفاوت آن‌ها با یکدیگر پی ببریم.

توزیع		
$N \ln \sum_i e^{-\beta E_i}$	$\frac{e^{-\beta E_r}}{\sum_i e^{-\beta E_i}}$	ماکسول - بولتزمن
$-\sum_i \ln(1 - e^{-\alpha - \beta E_i})$	$\frac{1}{e^{\alpha + \beta E_i} - 1}$	بوز - انیشتین
$\sum_i \ln(1 + e^{-\alpha - \beta E_i})$	$\frac{1}{e^{\alpha + \beta E_i} + 1}$	فرمی - دیراک

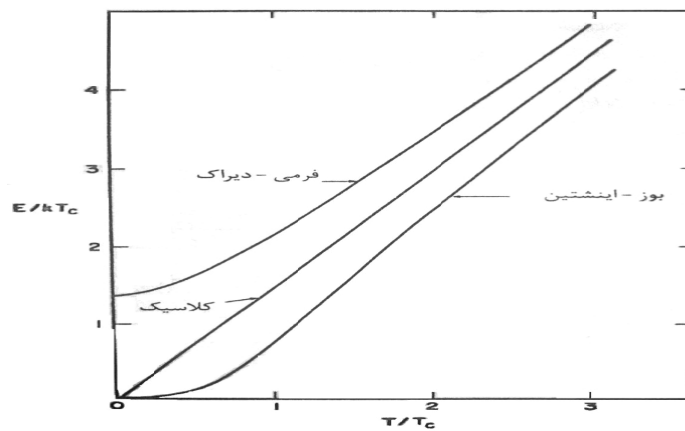
جدول (۴-۴) سه نوع تابع توزیع آماری بدون در نظر گرفتن مرتبه تبهگنی

حال چنانچه سطح انرژی g_i نزدیک به انرژی E_i با n_i ذره مطرح شود، باید مرتبه تبهگنی g_i را به حساب آوریم، در آن صورت، تعداد ذرات و یا تابع توزیع به صورت آنچه در جدول (۵-۴) آمده است، در می‌آید؛

$n_i = \frac{g_i}{e^{\alpha + \beta E_i}}$	تابع توزیع ماکسول-بولتزمن
$n_i = \frac{g_i}{e^{\alpha + \beta E_{i-1}}}$	تابع توزیع بوز-اینشتین
$n_i = \frac{g_i}{e^{\alpha + \beta E_{i+1}}}$	تابع توزیع فرمی-دیراک

جدول (۴-۵) سه نوع تابع توزیع آماری با در نظر گرفتن مرتبهٔ تبهگنی

خودآزمایی: نمودار گازهای با چگالی یکسان ماکسولی، بوزونی و فرمیونی در شکل (۴-۱) نشان داده شده است که ملاحظه می‌شود انرژی بر حسب دمای کاهش یافته $\frac{T}{T_C}$ رفتار متفاوتی را برای سه توزیع نشان می‌دهد. علت این تفاوت را تشریح کنید.



شکل (۴-۱) انرژی گازهای بوز-اینشتین، فرمی-دیراک و کلاسیک (در چگالی یکسان) بر حسب دمای کاهش یافته $\frac{T}{T_C}$.

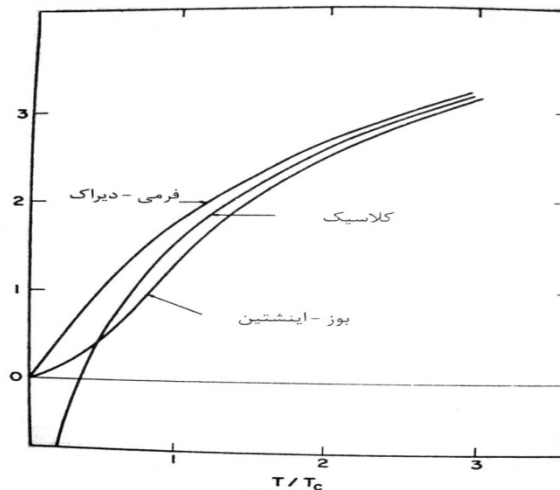
در کل می‌توانیم سه تابع توزیع آماری بالا را در قالب یک رابطهٔ زیر بنویسیم،

$$\frac{g_i}{n_i} + \gamma = e^{\alpha + \beta E_i}$$

که γ برای آمار ماکسول-بولتزمن، بوز-اینشتین، فرمی-دیراک به ترتیب برابر ۰ و ۱ و -۱ می‌باشد. از طرف برای تمام دستگاه‌های رقیق شده داریم:

بنابراین در دمای بالا سه آمار ماکسولی، بوزونی و فرمیونی به یک نتیجه یکسان می‌رسند در حالی که در دماهای پایین رفتار متفاوتی را نشان می‌دهند.

خودآزمایی: همانند خودآزمایی بالا، نمودار آنتروپی بر حسب دمای کاهش یافته برای سه توزیع مطابق شکل (۲-۴) در نظر بگیرید و نمودارهای آن را تفسیر کنید.



شکل (۲-۴) آنتروپی (S/R) بر حسب دمای کاهش یافته (T/T_c) برای گازهای بوز-اینشتین، فرمی-دیراک و کلاسیک در چگالی یکسان.

۳-۴ تابع توزیع فرمی-دیراک

در اینجا به رفتار ذرات یک گاز که متفاوت از رفتار ذرات گازهای کلاسیکی هستند می‌پردازیم که اصل طرد پائولی در رفتار نوع ذرات فرمیونی حاکم است و به افتخار کاشفان آن، تابع توزیع حاکم بر این ذرات را تابع توزیع فرمی-دیراک مینامیم. از جمله گازهایی که از آمار فرمی-دیراک پیروی می‌کنند، گاز متشکل از اتم‌های H_e^3 و یا گاز الکترون می‌باشند. با توجه به اصل طرد پائولی به هر تک ذره یک حالت کوانتومی نسبت می‌دهیم و آنگاه مقدار کل

حالت‌های مانای چنین گازی را به دست می‌آوردیم. در هر سطح انرژی E می‌توان تعدادی ذره را در نظر بگیریم و ترازهای انرژی کوانتومی را بر اساس آن دسته‌بندی کنیم در نتیجه n_i ذره به صورت زیر در هر سطح انرژی با انرژی متفاوت از سطوح انرژی دیگر جای می‌گیرند.

$$n_1 \text{ ذره در } g_1 \text{ تراز انرژی با انرژی } E_1$$

$$n_p \text{ ذره در } g_p \text{ تراز انرژی با انرژی } E_p$$

.....

$$n_i \text{ ذره در } g_i \text{ تراز انرژی با انرژی } E_i$$

البته در اینجا g_i از n_i بزرگ‌تر است؛ زیرا در غیر این صورت نمی‌توانیم به ازای هر حالت بیش از یک ذره داشته باشیم. با توجه به مطالبی که تا حال بیان شد، تعداد کل میکرو حالت‌های دستگاه برابر با حاصل ضرب تعداد حالت‌های همه دسته‌هاست.

$$\Omega = \prod_i \binom{g_i}{n_i} \quad (۱۱-۴)$$

با استفاده از شرایط در رابطه‌های (۱۰۸-۱) و (۱۰۹-۱) تابع توزیع را به دست می‌آوریم که

$$d \ln \Omega + \alpha \sum_i dn_i + \beta \sum_i E_i dn_i = 0$$

$$d[\ln g_i! - \ln n_i! - \ln(g_i - n_i)!] + \alpha \sum_i dn_i + \beta \sum_i E_i dn_i = 0$$

خودآزمایی: با ادامه محاسبات بالا نشان دهید که

$$\frac{n_i}{g_i} = \frac{1}{1 + e^{\beta(E_i - \mu)}} \quad (۱۲-۴)$$

این رابطه تابع توزیع فرمی-دیراک است که برای دستگاه شامل ذراتی نظیر الکترون‌ها، پروتون‌ها، نوترون‌ها و نیز ذرات مُرگیبی که شامل تعداد پروتون، نوترون و الکترون‌های فرد

هستند (مثل H_e^3) به کار می‌رود. در این تابع توزیع (و تابع توزیع بوز-اینشتین) باید ترازهای انرژی را مشخص کرد. این ترازهای انرژی در مورد ذره‌های در جعبه، همان ترازهای کوانتومی ذره می‌باشند. در اینجا ترازها تا یک تراز انرژی به نام تراز فرمی پر می‌شوند. هر تراز انرژی می‌تواند از صفر تا $K_B T$ در اختیار ذره به خصوصی قرار گیرد. اگر $K_B T$ از انرژی تراز فرمی بیشتر باشد، تعداد ترازهای انرژی بیشتری در اختیار ذره خواهد بود. افزایش دما به منزله کاهش β است؛ ولی چون n با $e^{-\beta(E-\mu)}$ متناسب است، آنگاه با فرض ثابت بودن $E - \mu$ و g ملاحظه می‌کنیم که کاهش β به معنی افزایش n است.

در واقع فرمیون‌ها به گونه‌ای رفتار می‌کنند که ابتدا پایین‌ترین ترازهای مجاز انرژی جنبشی پر می‌شوند که در این حالت کمترین مقدار انرژی را داریم، آنگاه به همین شکل پیش می‌روند تا به بالاترین تراز انرژی که تراز انرژی فرمی باشد، می‌رسند. چون اصل طرد پائولی اشغال هر تراز انرژی با دو فرمیون با اسپین‌های مخالف را مجاز می‌شمارد؛ لذا تا $\frac{E_F}{4}$ تراز پر می‌گردد که E_F تراز انرژی فرمی است. از طرف دیگر به دلیل آن که در صفر مطلق دقیقاً به ازای هر یک از N سطح کوانتومی یک ذره را داریم، آنگاه تعداد میکرو حالت‌ها برابر $\Omega = 1$ می‌گردد و از آنجایی که $Ln 1 = 0$ است، در صفر مطلق، آنتروپی دستگاه صفر می‌شود.

حال که در مورد اتفاقاتی که با شرایط $K_B T \ll E_F$ صورت گرفت مطالبی را بیان کردیم به وضعیتی با شرایط $K_B T \gg E_F$ هم نیاز است که بپردازیم؛ چرا که شاهد رفتاری متفاوت با آنچه که در هنگام برقراری $K_B T \ll E_F$ حاکم بود، هستیم. در این وضعیت انتظار داریم که به ازای یک تراز کوانتومی تنها یک ذره داشته باشیم؛ چرا که ذرات واقع در پایین‌ترین ترازهای انرژی نسبت به ترازهای بالاتر بسیار کم تحت تأثیر انرژی گرمایی قرار می‌گیرند. بر خلاف ترمودینامیک کلاسیکی که در آن تمام ذرات به یک اندازه گرما کسب می‌کنند و همه آن‌ها در انرژی درونی و گرمایی ویژه سهیم هستند. در اینجا تنها ذرات موجود در ترازهای مجاور تراز سطح فرمی می‌توانند با گرفتن انرژی گرمایی به ترازهای خالی بالای سطح فرمی منتقل شوند و در فرآیند گرمای ویژه شرکت کنند و در نتیجه تعداد میکرو حالت‌ها برای N ذره با کسر انرژی تقریباً $N \frac{K_B T}{E_F}$ در انرژی درونی سهم خواهند داشت. به عبارت دیگر، هر

ذره با انرژی به اندازه انرژی $K_B T$ می‌تواند برانگیخته شود و انرژی گرمایی برابر انرژی تعداد میکروحالاتها در انرژی $K_B T$ کسب نمایند که در این صورت انرژی درونی برابر است با:

$$U \cong N \left(\frac{K_B T}{E_F} \right) K_B T \quad (۱۳-۴)$$

و از آنجا گرمای ویژه به دست می‌آید

$$C_V = \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_V \approx 2 N K_B \left(\frac{K_B T}{E_F} \right) T \quad (۱۴-۴)$$

بنابراین در دماهای پایین، گرمای ویژه در حجم ثابت به طور خطی با دمای T متناسب است؛ یعنی؛

$$C_V = \alpha T \quad (۱۵-۴)$$

تأکید می‌کنیم که همواره در بحث مربوط به فرمیون‌ها باید اصل طرد پائولی را در نظر داشته باشیم. به عنوان نمونه، اتم‌های H_e^3 را در نظر می‌گیریم که اسپین $\frac{1}{2}$ دارند و از توزیع آماری فرمی - دیراک پیروی می‌کنند. آنگاه در گستره‌ای از دما می‌توانیم از برهم کنش ضعیف اتم‌ها به دلیل اصل طرد پائولی چشم‌پوشی کنیم؛ ولی در حالت واقعی نمی‌توانیم آن‌ها را همانند ذرات آزاد در نظر بگیریم؛ چرا که به هر حال برهم کنشی هر چند ضعیف در بین ذرات وجود دارد که برای بررسی این اندرکنش‌ها باید موضوع هلیوم مایع را بحث نماییم. این تابع موج‌ها نیز به نوعی با آرایش‌های ممکن اعداد کوانتومی متناظر با یک تراز انرژی مشخص می‌شوند. موضوع دیگر مربوط به ذراتی با اسپین $\frac{1}{2}$ در غیاب نیروهای مغناطیسی برمی‌گردد که می‌توانند در حالت انرژی با اسپین بالا و یا با اسپین پایین (که گشتاور مغناطیسی آن $m_s = \pm \frac{1}{2}$ است) قرار گیرند و به همین دلیل در آن $g_i = 2$ می‌باشد. به عبارت دیگر،

چون مرتبهٔ تبهگنی برابر $2L + 1$ (تکانه زاویه ایی است) است، تبهگنی g برابر $2(2L + 1)$ می‌شود.

البته در حالت کلی برای اتم آزاد، ضریب g با معادلهٔ لاندو زیر داده می‌شود،

$$g = 1 + \frac{J(J+1) + S(S+1) - L(L+1)}{2J(J+1)}$$

علاوه بر آن، الکترون‌های موجود در پوستهٔ معینی از اتم، مطابق قاعدهٔ هوند اربیتال‌ها را پر می‌کنند و می‌دانیم که تکانه زاویه‌ای مداری کل مجموع تکانه زاویه مداری و اسپینی است.

خودآزمایی: قواعد هوند را بنویسید.

۴-۴ گاز الکترونی

درود، اولین کسی بود که نظریهٔ گاز الکترونی را برای فلزات مطرح کرد. برای فهم نظریهٔ درود، سدیم فلزی را در نظر می‌گیریم که می‌دانیم الکترون لایه آخر آن به قدری سست به اتم سدیم وابسته است که می‌توانیم مجموعه‌ای از اتم‌های سدیم را همانند گازی از الکترون‌ها فرض کنیم. در اینجا از هر نوع اندر کنشی در بین الکترون‌ها و الکترون- شبکه صرف نظر می‌کنیم. گفتیم که الکترون‌ها، دارای اسپین نیمه صحیح هستند و از اصل طرد پائولی پیروی می‌کنند. از آنجایی که تعداد ذرات تغییر می‌کند، از هنگرد بندادی بزرگ استفاده می‌کنیم. اینجا هر تراز نقش زیر دستگاهی با تبهگن $g(E)$ را بازی می‌کند که انرژی آن تابعی از دو متغیر تعداد و حجم دستگاه حاوی گاز الکترونی است؛ یعنی؛

$$E_j = E(N, V)$$

که انرژی حالت‌های یک دستگاه N ذره‌ای است و E_j را برای حالت‌های کوانتومی ذره به کار می‌بریم که انرژی تراز را نشان می‌دهد که با تعداد N_j ذره پر شده است. برای تعیین انرژی

می‌توانیم تابع پارش دستگاه را به دست آوریم هرچند محدودیت‌های β, μ, N بر فرمیون‌ها را که باید مد نظر داشته باشیم.

ابتدا مرتبهٔ تبهگنی را توضیح می‌دهیم. فرض می‌کنیم یک تراز انرژی را داریم. همان طوری که گفتیم به دلیل آن که الکترون می‌تواند به دو صورت در این تراز قرار گیرد، $g(E) = 2$ است. در حالی که اگر دو الکترون داشته باشیم، آنگاه یک وضعیت را خواهیم داشت و $g(E) = 1$ بوده و چنانچه دستگاه خالی باشد، به طبع برابر $g(E) = 0$ است. رابطهٔ (۲-۱۴۲) را تحت شرایط بالا به صورت رابطهٔ زیر بازنویسی می‌کنیم،

$$Z(E) = \sum_{i,j} g(E_{i,j}) e^{-\beta(E_{i,j} - \mu, N_i)} \quad (۱۶-۴)$$

برای روشن‌تر شدن موضوع مثالی از [۲] را بیان می‌کنیم.

مثال: دستگاه ذراتی با مشخصات زیر داده شده است،

$$E = \begin{cases} 0 & \text{اگر دستگاه خالی باشد} \\ E & \text{اگر دستگاه با یک ذره اشغال شود} \\ 2E & \text{اگر دستگاه با دو ذره اشغال شود} \end{cases}$$

مرتبهٔ تبهگنی حالت‌های بالا را به صورت زیر می‌نویسیم،

$$E = \begin{cases} 1 & \text{اگر دستگاه خالی باشد} \\ 2 & \text{اگر دستگاه با یک ذره اشغال شود} \\ 1 & \text{اگر دستگاه با دو ذره اشغال شود} \end{cases}$$

تابع پارش این دستگاه را بیابید و از آنجا تعداد ذرات با انرژی E را به دست آورید.

حل: از رابطه (۱۶-۴) استفاده می‌کنیم که

$$Z(E) = \sum_{i,j=1}^r g(E_{i,j}) e^{-\beta(E_{i,j} - \mu_1 N_1)}$$

و از آنجا

$$Z(E) = 1 + r e^{-\beta(E-\mu)} + e^{-\beta(E-\mu)}$$

و یا

$$(17-4)$$

$$Z(E) = \left(1 + r e^{-\beta(E-\mu)}\right)^2$$

$$Z(E) = \left(1 + r e^{-\beta(E-\mu)}\right)^{g(E)}$$

حال اگر تابع گریزندگی در فصل ۳ را به کار ببریم، آنگاه

$$Z = \left(1 + \lambda^{-\beta E}\right)^{g(E)} \quad (18-4)$$

رابطه (۱۶-۴) را بازنویسی می‌کنیم،

$$(19-4)$$

$$Z(E) = \sum_{i,j} g(E_{i,j}) e^{-\beta \mu_i N_i} e^{-\beta E_{i,j}} = \sum_{i,j} g(E_{i,j}) \lambda_i^{N_i} e^{-\beta E_{i,j}}$$

با فرض احتمال یکسان ذاتی برای ذرات رابطه (۱۹-۴) را به صورت زیر ساده‌تر می‌کنیم،

$$Z(V, T, \mu) = \sum_{n=1}^{\infty} \sum_k \{n, k\} \prod_k (\lambda e^{-\beta E_k})^{n_k} \quad (20-4)$$

خودآزمایی: درستی رابطه (۲۰-۴) را تحقیق کنید.

همچنین می‌توانیم رابطه (۲۰-۴) را به صورت رابطه زیر هم بنویسیم:

$$Z(V, T, \mu) = \prod_k \sum_{n_k=0}^{n_k \max} (\lambda e^{-\beta E_k})^{n_k}$$

از آنجایی که برای فرمیون‌ها می‌توانیم تنها دو مقدار صفر یا یک را برای n_k در نظر بگیریم، در نتیجه داریم:

$$\sum_{n_k=0}^1 (\lambda e^{-\beta E_k})^{n_k} = (\lambda e^{-\beta E_k})^0 + (\lambda e^{-\beta E_k})^1 = 1 + \lambda e^{-\beta E_k}$$

و در نتیجه تابع پارش فرمیون‌ها به صورت زیر در می‌آید،

$$Z_{FD} = \prod_k (1 + \lambda e^{-\beta E_k}) \quad (21-4)$$

که FD همان حرف‌های اول *Fermi - Dirac* را نشان می‌دهد.

خودآزمایی: از مقایسه روابط (21-4) و (17-4) به چه نتایجی می‌رسید. حال تعداد ذرات با انرژی E را بر اساس رابطه (3-124) به دست آورید.

$$\langle N \rangle = n(E) = K_B \frac{\partial}{\partial \mu} (T \ln Z)_{T, V}$$

و از رابطه (21-4) داریم:

$$\ln Z_{FD} = \ln \prod_k (\lambda e^{-\beta E_k}) = \sum_k \ln (\lambda e^{-\beta E_k})$$

$$\frac{\partial}{\partial \mu} \ln Z_{FD} = \frac{\sum_k \frac{\partial}{\partial \mu} (1 + \lambda e^{-\beta E_k})}{\sum_k (1 + \lambda e^{-\beta E_k})} = \frac{\sum_k e^{-\beta E_k} \frac{\partial \lambda}{\partial \mu}}{\sum_k (1 + \lambda e^{-\beta E_k})}$$

خودآزمایی: از روابط بالا نشان دهید که

$$n(E) = \frac{g(E)}{(1 + e^{-\beta(E-\mu)})} \quad (22-4)$$

و از آنجا مقدار میانگین انرژی را به صورت زیر به دست آورید:

$$\langle E_t \rangle = N \langle E \rangle = \sum_k \langle n_k \rangle E_k \quad (23-4)$$

و یا

$$\langle E_t \rangle = \sum_k \frac{\lambda E_k e^{-\beta E_k}}{1 + \lambda e^{-\beta E_k}} \quad (24-4)$$

بنابراین می‌توانیم طیف انرژی الکترون‌ها در یک نوار رسانش را به صورت یک طیف پیوسته در نظر بگیریم که برای گاز فرمیون‌های ایده آل می‌توانیم $g(E)dE$ را به جای مقدار گسسته g_i به کار ببریم و تعداد الکترون‌های با انرژی در گستره E و $E + dE$ را به صورت زیر بنویسیم:

$$dn = \frac{g(E)dE}{1 + e^{\beta(E-\mu)}} \quad (25-4)$$

حال با استفاده از رابطه (۲۹-۲) ملاحظه می‌کنیم که $\frac{dn}{dE}$ بر حسب انرژی برابر است با:

$$g(E) = \frac{V}{4\pi^2} \left(\frac{2m}{\hbar} \right)^{3/2} E^{1/2} dE$$

که

$$\frac{dn}{dE} = \frac{\lambda \pi V \left(2m \right)^{3/2}}{h^3} \frac{E^{1/2}}{1 + e^{\beta(E-\mu)}} \quad (26-4)$$

رابطه (۲۶-۴) چگونگی توزیع انرژی فرمیون‌ها - الکترون‌های - آزاد را می‌دهد که تأثیر دما را بر تابع توزیع مزبور در شکل (۳-۴) نشان داده شده است. در $T \rightarrow 0$ دو حالت برای $\frac{dn}{dE}$ اتفاق می‌افتد.

به ازای $E > \mu$

$$\lim_{\beta \rightarrow \infty} \left(1 + e^{\beta(E-\mu)} \right) \cong e^{\infty} \rightarrow \cdot$$

که از آنجا

$$\frac{dn}{dE} \propto E^{1/2} e^{-\beta(E-\mu)} \rightarrow \quad (27-4)$$

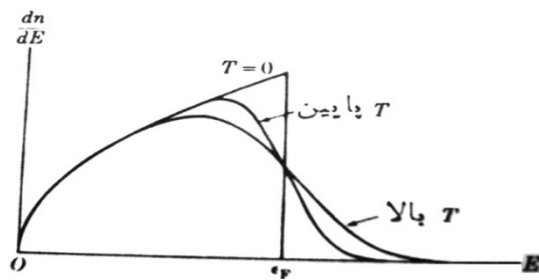
و به ازای $E < \mu$

$$1 + e^{\beta(E-\mu)} \cong 1 + e^{-\infty} \approx 1$$

در نتیجه،

$$\frac{dn}{dE} \propto E^{1/2} \quad (28-4)$$

که در این روابط μ همان انرژی تراز فرمی E_F می‌باشد و در شکل (۳-۴) آن را نشان دادیم.



شکل (۳-۴) توزیع انرژی یک سیستم از فرمیون‌ها در سه دما

خودآزمایی: نمودارهای شکل (۳-۴) را تفسیر کنید.

۴-۵ گاز فوتون

کلیه خواص ترمودینامیکی را می‌توانیم با یافتن و رده‌بندی میکروحالت‌های دستگاه استخراج کرد که در این فصل، بیشتر به کمک تابع موج حالت یک دستگاه کوانتومی به این امر می‌پردازیم. تابع موج $\psi_i(g_i)$ ویژه حالت i ام است. به دلیل آن که ذرات کوانتومی ذراتی تمیزناپذیرند، آنگاه یک حالت i با مجموعه کامل اعداد اشغال $\{n_i\}$ پر می‌شوند و چگونگی اشغال و یا اعداد اشغال با احتساب یک گاز فوتونی به دست می‌آید. فوتون، همان کوانتای میدان الکترومغناطیسی است و مطابق قوانین کوانتومی در میدان الکترومغناطیسی، هامیلتونی آن

را می‌توانیم برابر مجموع هامیلتونی نوسانگرهای هماهنگ با بسامد معلوم بگیریم که انرژی آن $n\hbar\omega$ (که انرژی نقطه دمای صفر آن $\frac{1}{2}\hbar\omega$ را فعلاً سطح صفر انرژی می‌گیریم) با $n = 0, 1, 2, \dots$ است. از آن جایی که فوتون دارای اسپین یک است، می‌توان آن را یک ذره بوزونی در نظر گرفت که n تعداد فوتون‌ها در حالت کوانتومی با انرژی تک ذره‌ای $\hbar\omega$ می‌باشد. از تابع پارش هنگرد بندادی فعلاً استفاده می‌کنیم و تابع پارش آن را به صورت رابطه زیر می‌نویسیم،

$$Z = e^{-\beta(n_1 E_1 + n_2 E_2 + \dots)} = \sum_{n_s=0}^{\infty} e^{-\beta n_s E_s} \quad (29-4)$$

که

$$E_i = \hbar\omega_i \quad (30-4)$$

حال اگر بخواهیم تابع پارش را بر حسب عدد اشغال بنویسیم، داریم:

$$Z = \sum_r e^{-\beta E_r}$$

از طرف دیگر رابطه (29-4) را می‌توانیم به صورت حاصل ضربی زیر هم بنویسیم،

$$Z = \prod_s \sum_{n_s=0}^{\infty} e^{-\beta n_s E_s} \quad (31-4)$$

و از آنجا تابع پارش گاز فوتونی عبارت است از:

$$Z = \frac{1}{1 - e^{-\beta E_s}} \quad (32-4)$$

نکته‌ای که نباید از آن غافل شد این است که فوتون‌ها به صورت انفرادی می‌توانند خلق یا نابود شوند؛ یعنی، تعداد آن‌ها پایسته نمی‌باشد. به طوری که در روش مضارب لاگرانژ جمله مرتبط با تعداد کل فوتون‌ها را در نظر نمی‌گیریم و به عبارتی پتانسیل شیمیایی صفر است. علاوه بر آن دلیل بوزون نامیدن فوتون ناشی از اسپین صحیح فوتون‌ها می‌باشد. می‌دانیم که

فوتون دارای دو حالت اسپینی متناظر با حالت‌های قطبش دایره ای ساعتگرد و پاد ساعتگرد می‌باشد.

حال اگر فوتون‌ها در تعادل گرمایی با اتم‌های دیوارهٔ جعبه در نظر بگیریم، آنگاه چون این اتم‌های دیواره قادرند فوتون‌ها را گسیل کنند و یا در آشامند، دستگاه همانند یک کاواک جسم سیاه عمل می‌کند. این کاواک می‌تواند فوتونی را در خودش جای دهد و همان موضوع معروف کوانتومی «تابش جسم سیاه» را باعث شوند.

اینک دوباره به میانگین عدد اشغال به ازای حالت r ام؛ یعنی، $\langle n_r \rangle$ برمی‌گردیم که در هنگرد بندادی به صورت رابطهٔ زیر می‌نویسیم،

$$\langle n_r \rangle = \frac{\sum_i n_s e^{-\beta E_i}}{\sum_i e^{-\beta E_i}}$$

و یا

$$\langle n_r \rangle = \frac{1}{Z} \sum_{n_1, n_2, \dots} n_s e^{-\beta(n_1 E_1, n_2 E_2, \dots)}$$

$$= -\frac{1}{Z} \frac{\partial}{\partial(\beta E_s)} \sum_{n_1, n_2, \dots} e^{-\beta(n_1 E_1, n_2 E_2, \dots)} = -\frac{\partial \ln Z}{\partial(\beta E_s)}$$

از آنجا

$$\langle n_r \rangle = -\frac{\partial}{\partial(\beta E_s)} \sum_r -\ln(1 - e^{-\beta E_i}) = \frac{e^{-\beta E_i}}{1 - e^{-\beta E_i}} \quad (33-4)$$

که توزیع پلانک را در عدم حضور پتانسیل شیمیایی می‌دهد،

$$\langle n_r \rangle = \frac{1}{e^{\beta E_r} - 1} \quad (34-4)$$

بدین ترتیب میانگین عدد اشغال را در (34-4) به دست می‌آوریم. می‌توانیم میانگین تعداد فوتون‌ها را چنین بنویسیم،

$$N = 2 \sum_r \langle n_r \rangle \quad (35-4)$$

با فرض اینکه ترازهای انرژی به قدری به هم نزدیک هستند که می‌توان آن‌ها را به صورت ترازهای پیوستار انرژی در نظر گرفت و همین طور به دلیل آن که تبهگنی ۲ را مطابق با دو قطبش چپگرد و راستگرد مستقل فوتون داریم، آنگاه در یک حجم V دستگاه فوتونی تعداد N فوتون می‌توانیم چگالی فوتون‌ها (n) را به صورت زیر به دست آوریم.

$$N = 2V \int \frac{4\pi k^2 dk}{e^{\beta \hbar c k} - 1} \quad (36-4)$$

از آنجایی که بنا به اصل مکملیت دو بروی داریم:

$$P = \hbar k = \frac{E}{c} \quad (37-4)$$

که

$$k = \frac{\omega}{c} \quad (38-4)$$

و یا

$$k = \frac{\hbar \omega}{\hbar c} = \frac{E}{\hbar c}$$

چگالی فوتون‌ها عبارت خواهد بود با:

$$n = \frac{2}{(2\pi)^3} \int_0^\infty dk \frac{4\pi k^2}{e^{\beta \hbar c k} - 1} = \frac{1}{\pi^2 c^3} \int_0^\infty d\omega \frac{\omega^2}{e^{\beta \hbar \omega} - 1} \quad (39-4)$$

خودآزمایی: نشان دهید که

$$k = \frac{1}{\pi} \int_0^\infty dx \frac{x^2}{e^x - 1} \cong \zeta(3) \cong 0.23 \quad (40-4)$$

که $\xi(Z)$ تابع زتای ریمان است. بنابراین چگالی فوتونها در رابطه (۴-۳۹) برابر می‌شود با:

$$n = k \left(\frac{K_B T}{\hbar c} \right)^3 \quad (4-41)$$

و تعداد فوتونهای در رابطه (۴-۳۶) را می‌توانیم با توجه به روابط (۴-۳۶) و (۴-۳۷) به صورت زیر به دست آوریم،

$$N = \nu V \int_0^\infty \frac{4\pi k^3 dk}{e^{\beta \hbar c k}} = \nu V \int_0^\infty \frac{4\pi \omega^3 d\omega}{e^{\beta \hbar \omega}} = \frac{8\pi \nu V}{c^3} \int_0^\infty \frac{\omega^3 d\omega}{e^{\beta \hbar \omega}}$$

که از آنجا تعداد فوتونها برابر است با:

$$N \approx \frac{2.04 V}{\pi^3 (\beta \hbar c)^3} \quad (4-42)$$

ملاحظه می‌کنیم که تعداد فوتونهای در جعبه متناسب با حجم جعبه و مکعب دمای آن است. بدین ترتیب انرژی درونی دستگاه را می‌توانیم به دست آوریم. می‌دانیم که

$$U = \sum_i n_i E_i$$

و با در نظر گرفتن فوتونها یا کوانتای موج الکترومغناطیسی در راستای انتشار مثلاً \hat{e}_i داریم:

$$\nabla \cdot E = 0$$

که

$$\vec{\xi} \cdot \vec{k} = 0$$

به عبارت دیگر ξ در صفحه \mathcal{XY} است و می‌تواند دو مؤلفه مستقل داشته باشد که دو مقدار برای هر فوتون با k معین را ایجاد می‌کند و با $g = 2$ در روابط بالا انرژی درونی برابر است با:

$$U = \sum_i n_i E_i \quad (43-4)$$

و یا

$$U = \frac{V\hbar}{\pi^2 c^3} \int_0^\infty d\omega \frac{\omega^3}{e^{\beta\hbar\omega} - 1}$$

خودآزمایی: نشان دهید که $\frac{\pi^2}{15} = \int dx \frac{x^3}{e^x - 1}$ و $U = \frac{\pi^2 k^4}{15(\hbar c)^3} VT^4$ که با معرفی ثابت

استفان به صورت

$$\sigma = \frac{\pi^2 k^4}{15(\hbar c)^3} \quad (44-4)$$

می‌توان انرژی در واحد حجم را به صورت رابطه زیر به دست آورد،

$$\frac{U}{V} = \sigma T^4 \quad (45-4)$$

که همان قانون معروف استفان بولتزمن است.

بنابراین گرمای ویژه در واحد حجم برابر است با:

$$C_V = \frac{d}{dT} \left(\frac{U}{V} \right)_V = 4\sigma T^3 = \alpha T^3 \quad (46-4)$$

با تعریف $U(\omega, T) = \frac{U}{V}$ به عنوان چگالی انرژی می‌توانیم آن را چنین بنویسیم:

$$\frac{U}{V} = \int_0^\infty d\omega U(\omega, T)$$

و یا

$$U(\omega) = n(\omega)\hbar\omega = \frac{V\hbar}{\pi^2 c^3} \frac{\omega^3}{e^{\beta\hbar\omega} - 1}$$

که در گستره بسامد ω و $\omega + d\omega$ چگالی انرژی بر واحد بازه بسامد به دست می‌آید،

$$U(\omega, T) = \frac{\hbar}{\pi^{\gamma} C^{\gamma}} \frac{\omega^{\gamma}}{e^{\beta \hbar \omega - 1}} \quad (47-4)$$

این همان توزیع پلانک است.

مثال: رابطه پلانک را در گستره طول موجی λ و $\lambda + d\lambda$ نوشته و از آنجا قانون وین را استخراج کنید.

حل: از

$$\omega = \frac{\gamma \pi c}{\lambda} \Rightarrow d\omega = -\frac{\gamma \pi c}{\lambda^{\gamma}} d\lambda$$

و

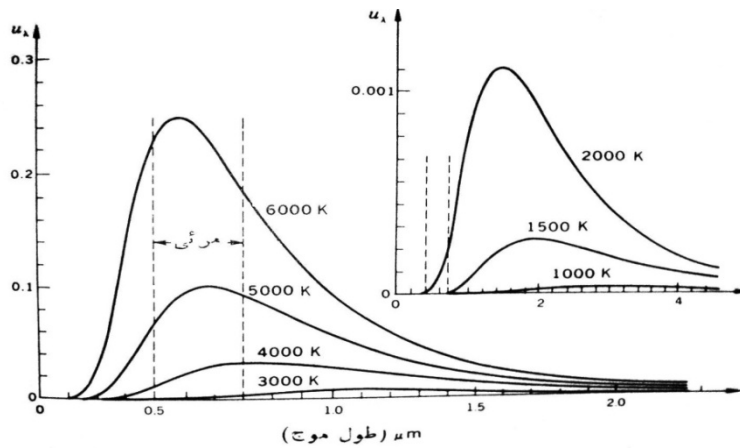
$$U(\omega, T) = \frac{\hbar}{\pi^{\gamma} C^{\gamma}} \frac{\omega^{\gamma}}{e^{\beta \hbar \omega - 1}}$$

داریم:

$$\Rightarrow U(\lambda, T) d\lambda = \frac{\hbar}{\pi^{\gamma} C^{\gamma}} \frac{\left(\frac{\gamma \pi c}{\lambda}\right)^{\gamma}}{e^{\gamma \pi \beta \hbar \frac{c}{\lambda} - 1}} \left(-\frac{\gamma \pi c}{\lambda^{\gamma}} d\lambda\right)$$

$$U(\lambda, T) d\lambda = \lambda \pi h c \frac{\lambda^{-\delta}}{e^{\beta \hbar \frac{\omega}{\lambda} - 1}} d\lambda \quad (48-4)$$

تغییر چگالی انرژی طیفی تابش جسم سیاه را مطابق قانون پلانک برای دماهای متفاوت در شکل (4-4) [5] نشان دادیم.



شکل (۴-۴) تغییر چگالی انرژی طیفی تابش جسم سیاه در دماهای مختلف، طبق معادله پلانک [۵]

چون جمله $\beta = \frac{1}{k_B T}$ رابطه U_λ را با دما نشان می‌دهد؛ آنگاه با توجه به رابطه (۴-۴) (۴۸-۴) درمی‌یابیم که طول موج بیشینه با افزایش دما کاهش می‌یابد و این با بیشینه شدن چگالی انرژی U_λ مشخص می‌شود. اکنون به منظور بیشینه نمودن U_λ باید داشته باشیم:

$$\frac{d}{d\lambda} \left[\lambda^\delta \left(e^{\beta h \frac{c}{\lambda}} - 1 \right) \right] = 0$$

به عبارت دیگر، داخل کروشه باید کمینه شود و از آنجا $\frac{\beta h c}{\delta \lambda} = 1 - e^{-\beta h \frac{c}{\lambda}}$ و با معرفی متغیر $x = \frac{\beta h c}{\lambda}$ و به روش [۵] می‌توان معادله غیر جبری $y = 1 - e^{-x} = \frac{x}{\delta}$ را به صورت ترسیمی حل کرد؛ یعنی، نقطه تلاقی دو نمودار $y = 1 - e^{-x}$ و $y = \frac{x}{\delta}$ را به دست آورد که از آنجا $x = 4/96$ می‌شود و لذا

$$x_{max} = \frac{\beta h c}{\lambda_{max}} = 4/96 \quad (49-4)$$

یا

$$\frac{1}{\lambda_{max} T} = \frac{4/96 K_B}{hc} = \frac{4/96 \times 1/38 \times 10^{-23} J/K}{6/63 \times 10^{-24} JS \times 3 \times 10^8 m/s}$$

که

$$\lambda_{max} T = 2/90 \text{ mmK} \quad (50-4)$$

این همان قانون وین است. در دماهای ۲۰۰۰ و ۶۰۰۰ کلوین، مقدار بیشینه طول موج به ترتیب برابر ۱/۴۵ و ۰/۵ میکرومتر است.

۴-۶ فشار و شدت تابش

فوتون‌هایی را در نظر می‌گیریم که تحت زاویه θ به دیواری بر خورد کرده و بازگشته‌اند. آنگاه تغییر تکانه آن‌ها برابر $2P \cos \theta$ و شار فوتون‌ها معادل $c \cos \theta$ خواهد بود. این تعداد فوتون‌ها در یک زاویه فضایی $d\Omega$ به دیواره برمی‌خورند که

$$d\Omega = \sin \theta d\theta d\phi$$

تغییر کلی اندازه حرکت برای تعداد فوتون‌هایی که با سرعت v در زاویه فضایی $d\Omega$ به دیوار برخورد کرده‌اند. کسری از فوتون‌ها که در زمان dt به سطح dA رسیدند و تغییر اندازه حرکتی در هر برخورد داشته‌اند، ضرب می‌شوند و به دست می‌آید که

$$\left(\frac{dN}{4\pi} \sin \theta d\theta d\phi \right) \left(\frac{1}{v} dt \cos \theta dA \right) (-2mv \cos \theta)$$

و یا

$$dP = \frac{mv^2}{v} dN \int_0^{\pi} \cos^2 \theta \sin \theta d\theta \quad (51-4)$$

که از آنجا

$$PV = \frac{1}{3} m \int_0^{\infty} v^2 dN = \frac{1}{3} NM \langle v^2 \rangle$$

که زاویه فضای کل 4π استرادیان است؛ اما سرعت تمام فوتون‌ها یکسان و برابر c می‌باشد. آنگاه فشار P ناشی از این تعداد فوتون‌ها را می‌توانیم به دست آوریم. از طرف دیگر، جرم در حال سکون فوتون صفر است؛ یعنی، جرم فوتون عبارت است از:

$$m = \frac{\hbar\omega}{c^2} \quad (52-4)$$

که

$$PV = \frac{1}{3} NM \langle V^2 \rangle = \frac{N\hbar\omega}{3c^2} c^2 = \frac{1}{3} N\hbar\omega$$

$$P_\omega = \frac{1}{3} \frac{N\hbar\omega}{V} = \frac{1}{3} U_\omega \quad (53-4)$$

پس فشار کل تابش برابر است با

$$P = \frac{1}{3} \sum U_\omega = \frac{U}{3} \quad (54-4)$$

خودآزمایی: نشان دهید که رابطه (54-4) برای ذرات سنگین در دماهای به قدر کافی بالا که سرعت ذرات تقریباً c است، نیز برقرار است.

خودآزمایی: رابطه $\frac{1}{3} UT$ را با رابطه فشار گاز شامل ذرات غیر نسبیتی $\frac{2}{3} UT$ مقایسه نمایید و علت تفاوت را تحقیق کنید.

اکنون انرژی کل تابشی (انرژی کل فوتون‌های) جعبه را معین می‌کنیم. برای این منظور از معادله انرژی که بر حسب فشار، حجم و دمای تابش جسم سیاه است، استفاده می‌کنیم.

$$\left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_T = T \left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V - P \quad (55-4)$$

تعریف فشار و چگالی انرژی را به کار می‌بریم که

$$U = Vu \Rightarrow \frac{\partial U}{\partial V} = U$$

و

$$P = \frac{U}{V} \Rightarrow \frac{\partial P}{\partial T} = \frac{1}{V} \frac{\partial U}{\partial T}$$

$$U = T \left(\frac{1}{V} \frac{\partial U}{\partial T} \right) - \frac{U}{V}$$

یا

$$U = bT^4 \quad (56-4)$$

که

$$\frac{\partial U}{\partial V} = 4 \frac{dU}{dT}$$

حال باید مقدار ثابت b را پیدا کنیم. برای این منظور نخست به تعریف شدت انرژی گسیلی یا تابشی بر می گردیم، که عبارت بود از توان تابش شده بر واحد سطح؛ یعنی:

$$I = \int \frac{dE}{dA dt} \quad (57-4)$$

خودآزمایی: از روابط (56-4) و (57-4) استفاده کنید و نشان دهید که

$$I = \frac{1}{4} CU \quad (58-4)$$

و

$$b = \frac{\pi^2 K_B^4}{15 \cdot \hbar^3 c^3} = 5.67 \times 10^{-8} \text{ W} / \text{K}^2 \text{m}^2$$

۴-۷ گاز فونون

کوانتای انرژی کشسانی امواج در جامدات را فونون گویند که انرژی و اندازه حرکت خطی فونون عبارت است از:

$$E = \hbar \omega$$

$$P = \hbar k$$

در واقع امواج کشسان، همان جریانی از فونون‌هایی با انرژی E و اندازه حرکت موج P انتقال‌شونده است. سرعت حرکت فونون برابر سرعت صوت در محیط است. می‌خواهیم تعداد فونون‌ها در یک مد را به دست آوریم. هر مد بهنجار یک دستگاه هماهنگ، مختصه‌ای از نوسانگری است که در یک بسامد معلوم نوسان می‌کند و از سایر مدهای بهنجار مستقل است. به ویژه انرژی چنین نوسانگری را می‌شناسید که عبارت است از:

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

که انرژی برای n_i (تعداد فونون در یک حالت) فونون با E_i داده می‌شود. اینک انرژی یک حالت شبکه جامد را به دست می‌آوریم که برابر است با

$$E_i = \sum_i n_i \hbar \omega_i + E, \quad (59-4)$$

در اینجا

$$E_i = U_i + \frac{1}{2} \sum_i \hbar \omega_i \quad (60-4)$$

با معلوم بودن انرژی صفر U_i مشخص می‌گردد. برای آن که تابع پارش بندادی شبکه را به دست آوریم، رابطه زیر را در نظر می‌گیریم،

$$Z(\beta, N, V) = \sum_{n_1, n_2, \dots} e^{-\beta E_i}$$

$$Z(\beta, N, V) = \sum_{n_1, n_2, \dots} e^{-\beta \sum_i \left(\frac{1}{2} + n_i \right) \hbar \omega_i} \quad (61-4)$$

از آنجایی که

$$\sum e^{\alpha_1 + \alpha_2 + \dots} = \sum e^{\alpha_1} e^{\alpha_2} \dots = \sum \prod_i e^{\alpha_i}$$

برقرار است می‌توانیم رابطه (۴-۶۱) را به صورت رابطه زیر بازنویسی کنیم:

$$Z(\beta, N, V) = \prod_{i=1}^N (\sum_n e^{\beta n \pm \hbar \omega}) \quad (۴-۶۲)$$

و در نتیجه

$$\ln Z = -\sum_{i=1}^N \ln \left(e^{+\beta \hbar \frac{\omega_i}{2}} - e^{-\beta \hbar \frac{\omega_i}{2}} \right) \quad (۴-۶۳)$$

تفاوت بین یک فونون و یک فوتون را می‌توانیم در تک بسامدی فوتون و دو نوع بسامدی فونون بفهمیم. فونون جدای از آن که مد طولی طیف بسامدی است، به دلیل فضای متناهی شبکه، دارای بسامد قطع است که از بالا تا بسامد معین ω_D (بسامد دبای) کشیده شده است و دارای تابع توزیع بسامدی (به دلیل ۲ قطبش عرضی و یک قطبش طولی ضریب ۳ را در اینجا منظور می‌کنیم) است که عبارت است از:

$$\Omega = \frac{3\omega_D^3}{2\pi^2 V^3} \quad (۴-۶۴)$$

خودآزمایی: درستی رابطه (۴-۶۴) را بررسی کنید.

از طریق روش‌های بالا می‌توانیم تعداد میانگین فونون‌ها در یک مد را به دست آوریم:

$$\langle N \rangle = \frac{1}{e^{\beta \hbar \omega} - 1} \quad (۴-۶۵)$$

که N به دما بستگی دارد. دقت کنید که در $T = 0$ و یا $\beta \rightarrow \infty$ ؛ $\langle N \rangle$ برابر صفر است. این البته دور از انتظار نیست چون در واقع ارتعاشات گرمایی شبکه را فونون می‌نامیم که با افزایش دمای T تعداد فونون‌ها زیاد می‌شود. بنابراین این در حالت $T \gg 1$ که $\beta \rightarrow \infty$ است می‌توانیم تابع نمایی در مخرج کسر رابطه بالا را به صورت زیر بسط دهیم:

$$e^{\beta \hbar \omega} \approx 1 + e^{\beta \hbar \omega} + \dots$$

آنگاه با چشم‌پوشی از مرتبه‌های بالاتر به دلیل کوچکی نماها، داریم:

$$\langle N \rangle \cong \frac{1}{e^{\beta \hbar \omega}} = \frac{K_B T}{\hbar \omega}, \quad T \gg 1 \quad (66-4)$$

نکته مهم دیگری که می‌توانیم از روابط (۴-۱۶۵) و (۴-۱۶۶) استخراج کنیم، این است که چون تعداد فونون‌ها با افزایش گرما زیاد می‌شوند، پایستگی تعداد فونون‌ها را نخواهیم داشت که این برخلاف پایستگی تعداد الکترون‌ها می‌باشد.

از طرف دیگر در رابطه پاشندگی که رابطه بین بسامد ω و بردار موج \vec{k} است در طول موج‌های بلند یا k کوچک، رابطه بین ω و \vec{k} یک رابطه خطی است و عموماً محیطی که در آن رابطه بین ω و k یک رابطه خطی باشد به محیط غیرپاشنده معروف است و نسبت آن را سرعت فاز می‌گویند،

$$V_{ph} = \frac{\omega}{k} \quad (67-4)$$

در غیر این صورت محیط را پاشنده گویند که سرعت گروه در آن مطرح می‌شود. در این حالت رابطه ω و k رابطه غیر خطی است و به صورت زیر نوشته می‌شود:

$$V_g = \frac{d\omega}{dk} \quad (68-4)$$

نمونه‌های از محیط پاشنده و غیر پاشنده را می‌توانیم به ترتیب منشور و شیشه عنوان کنیم که اولی (منشور) بر خلاف دومی (شیشه) نور را تجزیه می‌کند و از همین مثال می‌توانیم تفاوت یک محیط پاشنده (منشور) را از محیط غیر پاشنده (شیشه) تمیز دهیم.

از طرف دیگر فواصل بین اتم‌ها در یک محیط ناپاشنده از اندازه طول موج فوتون بسیار کوچک‌تر است و در نتیجه می‌توانیم محیط را پیوسته در نظر بگیریم و می‌دانیم عاملی که باعث کاهش طول موج (افزایش بردار موج k) می‌شود، سبب گسستگی در محیط شبکه می‌گردد؛ چرا که در این وضعیت، اتم‌ها شروع به پراکنده کردن امواج می‌کنند. پس می‌توانیم انتشار امواج در جامدات را با کاهش سرعت موج محدود کنیم.

خودآزمایی: اگر طول موج افزایش یابد، چه تأثیری در سرعت امواج دارد؟

اینک دوباره به رابطه (۴-۶۵) برمی‌گردیم تا انرژی درونی فونون‌ها را با استفاده از چگالی بسامدی تعداد فوتون‌ها $g(\omega)$ در گستره ω و $\omega + d\omega$ به دست آوریم که با توجه به

$$U = \sum n_i E_i \rightarrow \int_0^{\omega_D} n(\omega) E(\omega) d\omega$$

$$n(\omega) = \frac{g(\omega)}{e^{\beta \hbar \omega} - 1} \quad (۴-۶۹)$$

و نیز

$$g(\omega) d\omega = \frac{3V}{2\pi^2 v^3} \frac{\omega^3}{e^{\beta \hbar \omega} - 1} \quad (۴-۷۰)$$

داریم:

$$U = \int_0^{\omega_D} \hbar \omega n(\omega) d\omega$$

و یا

$$U = \frac{3V \hbar}{2\pi^2 v^3} \int_0^{\omega_D} \frac{\omega^4 d\omega}{e^{\beta \hbar \omega} - 1} \quad (۴-۷۱)$$

در دو دمای $T \ll \frac{\hbar\omega}{K_B}$ و $T \gg \frac{\hbar\omega}{K_B}$ می‌توان انرژی درونی را به ترتیب به صورت زیر پیدا کنیم،

$$U = \begin{cases} \frac{4V\pi^2 K_B}{10v^3 \hbar^3} T^4, & T \gg \frac{\hbar\omega}{K_B} \\ 3NK_B T, & T \ll \frac{\hbar\omega}{K_B} \end{cases} \quad (72-4)$$

$$C_V = 3NK_B \quad (73-4)$$

خودآزمایی: روابط (72-4) و (73-4) را به دست آورید.

توجه داریم که گرمای ویژه دبای را می‌توانیم با تابع دبای $D(u)$ را به صورت زیر به دست آوریم.

خودآزمایی: این تابع نشان می‌دهد که تکنیکی در تابع دبای وجود دارد که باید مرتفع شود حال شما رفتارهای مجانبی آن در منحنی جهانی گرمای ویژه دبای را که به وسیله وانیر (۱۹۶۶) مطرح شده است، در نظر بگیرید و از آنجا راه حلی در حذف تکنیکی ارائه نمایید. تابع دبای را به صورت زیر در نظر می‌گیریم

$$D(u) = \frac{3}{u^3} \int_0^X dx \frac{x^3}{e^{x-1}} \quad (74-4)$$

$$U \equiv \frac{T D}{T}, \quad x = \beta \hbar \omega$$

که T_D دمای دبای را نشان می‌دهد. بنابر این

$$\frac{U}{N} = 3K_B T D(U) \quad (75-4)$$

از این طریق گرمای ویژه‌ای را که قبلاً به وسیله دمای مطرح شده است، به دست می‌آوریم که عبارت است از:

$$\frac{C_V}{NK_B} = 3D(U) + 3T \frac{dD(U)}{dT} \quad (76-4)$$

و از آن قانون پاشندگی خطی

$$E = CP \quad (77-4)$$

را از رابطه (76-4) استخراج می‌کنیم که در دماهای بالا مطابق رابطه (73-4) گرمای ویژه با مقدار تجربی آن همخوانی دارد.

۴-۸ برخی از خواص گاز بوزونی در دماهای پایین

گفتیم که در دماهای بالا هم توزیع فرمی-دیراک و هم توزیع بوز-اینشتین به توزیع کلاسیکی ماکسول-بولتزمن منجر می‌شود. تفاوت عمده در دو توزیع فرمیونی و بوزونی مربوط به اشغال جایگاه‌ها به وسیله ذرات کوانتومی بوده است که در اولی، تعداد ذرات از اصل طرد پائولی پیروی می‌کنند و ترازها را اشغال می‌کنند؛ اما در دومی، بوزونها به هر تعدادی می‌توانند هر سطح انرژی را اشغال کنند. پیداست که وقتی دما کاهش می‌یابد تفاوت بین آنها به گونه دیگری نمایان می‌گردد. دلیل آن، این است که ذرات در دمای صفر درجه کلوین، پایین‌ترین تراز انرژی را اشغال می‌کنند. در واقع بوزونها هستند که می‌توانند به تعداد پایین‌ترین تراز انرژی را اشغال کنند؛ اما چون ذرات تمیزناپذیرند و به طبع با جا به جا شدگی آنها در یک تراز معین، میکروحالت جدیدی ایجاد نمی‌شود، پس تنها یک طریق اشغال جایگاه‌ها وجود دارد که همان طوری که اشاره کردیم، آنتروپی در دمای صفر درجه کلوین برابر صفر است ($S = K_B \ln \Omega = K_B \ln 1 = 0$).

نیاز است تا کمی بیشتر چگالش بوزونها را توضیح دهیم؛ چرا که وقتی دما کاهش می‌یابد، بوزونها می‌باید به سمت پایین‌ترین تراز سوق یابند و طبیعی است که در این حالت ذرات بوزون، متراکم و به عبارتی چگالیده شوند. چندلر، اتم هلیوم را به عنوان یک نمونه

مطرح می‌کند؛ چرا که اتم هلیوم به دلیل داشتن زوج الکترون، دارای اسپین صحیح است و به عبارت دیگر، یک بوزون می‌باشد؛ ولی چون تعداد اتم‌های هلیوم را نمی‌توان مثل فونون‌ها و فوتون‌ها خلق و یا نابود کرد، تعداد آن‌ها ثابت می‌ماند (این موضوع برای هر دستگاه بوزون دیگر هم می‌تواند اتفاق افتد). وقتی دما کاهش می‌یابد و به زیر دمای بحرانی T_C می‌رسد، آنگاه بوزون‌ها می‌توانند در یک سطح انرژی با تابع توزیع بوزونی (رابطه (۴-۱۲)) قرار گیرند.

$$\frac{n_i}{g_i} = \frac{1}{e^{\beta(E_i - \mu)} - 1}$$

در دماهای پایین μ از انرژی حالت پایه E_1 کمتر است، چون در غیر این صورت با $E_1 > \mu$ به نتیجه بی‌معنی $\frac{n_i}{g_i} < 0$ می‌رسیم؛ یعنی، تعداد منفی است که غیر ممکن می‌باشد. می‌توانیم با $\mu = 0$ تعداد ذراتی را که در حالت پایه قرار دارند، به صورت رابطه زیر پیدا کنیم.

$$n_1 = \frac{1}{e^{\beta(E_1 - \mu)} - 1} \quad (۴-۷۸)$$

و با

$$e^{\beta(E_1 - \mu)} \cong 1 + \beta(E_1 - \mu) + \dots$$

داریم:

$$n_1 \cong \frac{1}{\beta(E_1 - \mu)} \quad (۴-۷۹)$$

که اگر فرض شود تمام بوزون‌ها به حالت پایه فرو افتاده‌اند، به عبارت دیگر اگر

$$n_1 \cong N \quad (۴-۸۰)$$

باشد، آنگاه رابطه (۴-۷۹) با توجه به رابطه (۴-۸۰) به صورت رابطه زیر درمی‌آید.

$$\mu \cong E_c - \frac{1}{\beta N} \quad (۸۱-۴)$$

ملاحظه می‌کنیم که $\mu < E_c$ است؛ اما اگر تمام ذرات به حالت پایه نیابند، آنگاه رابطه (۸۰-۴) برقرار نیست و تعدادی از ذرات را که در حالت پایه نیستند، می‌شود به صورت رابطه (۱۲-۴) با $n = n'$ به دست آورد.

به عبارت دیگر برای هر چگالی یک دمای بحرانی T_C وجود دارد که این دما به صورت زیر به حجم V و تعداد ذرات بوزونی N ارتباط دارد.

$$T_C = \frac{h^2}{4\pi m k_D} \left(\frac{N}{2/612 V} \right)^{2/3} \quad (۸۲-۴)$$

خودآزمایی: رابطه (۸۲-۴) را به دست آورید.

در رابطه (۸۲-۴) با دمای تبهگنی گاز T_C رو به رو شدیم. این را با معرفی طول موج دوبروی که مطابق با بررسی‌های در دگدیل با متوسط فاصله بین ذرات $\left(\frac{N}{V}\right)^{1/3}$ به صورت زیر مقایسه شده است، بررسی می‌کنیم

$$\frac{2h^2}{4\pi m} \left(\frac{N}{2/612 V} \right)^{2/3} \cong \frac{h^2}{2\pi\lambda^2}$$

و یا

$$\frac{V}{N} \cong \frac{\lambda^3}{\lambda} \quad (۸۳-۴)$$

یعنی در دمای بحرانی برای بوزون‌های چگالیده نسبتاً تعداد بوزون‌های زیادی در حجم V وجود دارد که تابع موج آن‌ها کاملاً با هم تداخل می‌کنند و فرض استقلال بوزون‌ها را مردود می‌شمارد. البته توابع موج ذرات همسایه همدوس شده یک رفتار جمعی را به نمایش می‌گذارند و در زمانی که طول موج λ از برد اثر تقابل ذرات بسیار بزرگ‌تر باشد، آمار

کوانتومی و اثرات کوانتومی نمایان می‌شوند و گرنه می‌توانیم در همان فضای کلاسیک به بررسی چنین موادی بپردازیم.

در مجموعه‌ای از اتم‌های روبیدیم با دمای حدود 10^{-7} درجه کلوین، اثر ضعیف و ناچیز تقابل بوزونی به حدی کوچک است که می‌توان از آن چشم‌پوشی کرد؛ اما در دستگاه مکانیک کوانتومی فازهای نسبی توابع موج را به صورت اعداد کاتوره‌ای فرض می‌کنیم که هیچ تداخل کوانتومی ما بین دو عضو مختلف هنگرد آن صورت نمی‌گیرد. جزئیات بیشتر آن را باید در کتاب‌های آماری پیشرفته جستجو نمود.

۴-۹ مکانیک آماری کوانتومی با ماتریس چگالی

قبلاً بیان کردیم که حالت یک دستگاه کوانتومی با تابع موج ψ مشخص می‌شود که ψ تابع موج شرودینگر می‌باشد. تابع موج ψ تنها تابعی از دو متغیر r و t یا x و t می‌باشد که به ترتیب نشان‌دهنده کل مختصات مکانی دستگاه و زمان است. در اینجا لازم است تا پارامتر دیگری را هم بر $\psi(r, t)$ اضافه کنیم که این پارامتر نشان‌دهنده مختصات محیطی است. این مختصات محیطی می‌تواند به عنوان نمونه یک منبع گرمایی باشد. حال اگر R مختصات محیطی را نشان دهد، آنگاه تابع موج لحظه‌ای یک دستگاه کوانتومی به صورت $\psi(r, t)$ نشان داده می‌شود. با استفاده از معادله شرودینگر، طبق معمول می‌توانیم ویژه توابع ψ و ویژه مقادیر E_n را با توجه به هامیلتونی (H) دستگاه به دست آوریم که دیدیم،

$$H\psi_n = E_n\psi_n \quad (۸۴-۴)$$

از طرف دیگر وقتی در مورد ساختار نواری اجسام به ویژه فلزات صحبت می‌کنیم، علاوه بر تابع موج الکترون‌های لایه به دلیل همپوشانی توابع موج اتم‌های (یا الکترون‌های) در تراز مجاور، بهتر است تابع موج ψ را بر حسب ویژه توابع هم بسط دهیم و با توجه به نماد دیراک داریم:

$$\langle \psi | \psi \rangle = 1 \quad (۸۵-۴)$$

این شرط بهنجارش است و اگر تابع موج را بر حسب ویژه تابع ψ_n بسط دهیم، آنگاه:

$$\psi = \sum_n C_n \psi_n \quad (۸۶-۴)$$

آنگاه چون ψ یک تابع مختلط است و ضرب آن در مزدوجش برابر یک می شود خواهیم داشت:

$$\sum_n \int dr C_n^* C_n = 1 \quad (۸۷-۴)$$

در اینجا ضرایب بسط C_n از اهمیت ویژه‌ای برخوردارند و می دانیم که $C_n^* C_n$ احتمال وجود ذره را می دهد. پس اگر C_n ها اعداد مختلط معلومی باشند و $C_n(R, T)$ وابستگی به زمان و مختصات محیطی را نشان دهد، آنگاه می توانیم ψ را نمایانگر یک حالت کوانتومی ویژه‌ای تلقی کنیم. چنانچه C_n ها را کاتوره‌ای و تصادفی در نظر بگیریم، آنگاه ψ یک برهم نهی ناهمدوس از حالت‌ها یا هنگرد کوانتومی را می دهد. از اینجا می توانیم مقدار هر کمیت مشاهده پذیر l را به صورت زیر بیابیم:

$$\langle \psi | l | \psi \rangle = \sum_{n,m} C_n^* C_n l_{n,m} \quad (۸۸-۴)$$

که عنصر ماتریس عملگر $l_{n,m}$ را می توانیم به راحتی با استفاده از انتگرال آشنای مکانیک کوانتومی به دست آوریم.

$$l_{n,m} = \int dr \psi_n^*(r) \psi_m(r) \quad (۸۹-۴)$$

خودآزمایی: مقدار چشمداشتی یا انتظاری (میانگین) عملگر l را به صورت رابطه زیر به دست آورید،

$$\langle l \rangle = \sum_{n,m} l_{n,m} \int dx C_n^* C_n = \sum_{n,m} l_{n,m} \quad (۹۰-۴)$$

که خط در بالا نشان دهنده میانگین گیری نسبت به زمان است که از نگاه ماکروسکوپیکی کوچک می باشد؛ ولی در مقایسه با زمان و اهلهش، بزرگ است.

اینک با معرفی احتمال‌های نسبی برای بروز ویژه حالتی، میانگین $\langle l \rangle$ معلوم می‌گردد که

$$\langle l \rangle = \frac{\sum_n \rho_n l_{n,m}}{\sum_n \rho_n} \quad (۹۱-۴)$$

که در آن

$$\rho_n = \int dx |C_n|^2 \quad (۹۲-۴)$$

هنگرد کوانتومی با ρ_n احتمال نسبی بروز n امین ویژه حالت را می‌دهد. عملگر ρ را ماتریس چگالی می‌نامیم که نسبت به ویژه حالت‌های انرژی با ویژه مقدار ρ_n قطری است؛ یعنی؛

$$\langle n | \rho | m \rangle = \delta_{nm} \rho_n \quad (۹۳-۴)$$

$|n\rangle$ یک ویژه حالت انرژی دستگاه است و به نتیجه مهم زیر که در [۶] هم آمده است، می‌رسیم.

$$\langle l \rangle = \frac{Tr(\rho l)}{Tr(\rho)} \quad (۹۴-۴)$$

Tr همان رد است که برابر مجموع عناصر روی قطر ماتریس است. مقدار آن در هر پایه‌ای به جز حالتی که ρ قطری نیست، یکسان می‌باشد.

اکنون با توجه به تمیزناپذیری ذرات کوانتومی، ماتریس چگالی را برای یک دستگاه هنگرد با N ذره به دست می‌آوریم. فرض می‌کنیم دستگاه در K امین حالت فیزیکی خود قرار دارد. این را به صورت بالاوند در روابط و فرمول‌های زیر درج می‌کنیم. از رابطه (۴-۱۸۴) داریم،

$$H\psi^k(r, t, R) = E\psi^k(r, t, R)$$

و یا

$$H\psi^k(r, t, R) = -\frac{\hbar}{i} \frac{\partial}{\partial t} \psi^k(r, t, R) \quad (۹۵-۴)$$

از بسط رابطه (۴-۸۶) که در آن ψ_n یک مجموعه کامل بهنجار را نشان می‌دهد، داریم،

$$\psi^k(r, t, R) = \sum_n C_n^*(t) \psi_n(r, R) \quad (۹۶-۴)$$

تابع قسمت مکانی و زمانی $\psi^k(r, t, R)$ را از هم جدا می‌کنیم که قسمت میانی آن را به صورت رابطه زیر می‌نویسیم،

$$\psi_n(r, R) \equiv \psi_n(r_i)$$

ضریب $C_n^k(t)$ در رابطه (۹۶-۴) را می‌توانیم از شرط بهنجارش و یا انتگرال زیر به دست آوریم،

$$C_n^*(t) = \int \psi_n^*(\vec{r}_1) \psi_n^*(\vec{r}_1, t) dt \quad (۹۷-۴)$$

بنابراین

$$\frac{\partial}{\partial t} C_n^*(t) = \int \psi_n^*(\vec{r}_1) - \frac{\hbar}{i} \psi_n^*(\vec{r}_1, t) dt$$

چون $\psi_n^*(\vec{r}_1)$ مستقل از زمان است، مشتق زمانی را فقط از $\psi_n^*(\vec{r}_1, t)$ گرفتیم. حال با توجه به رابطه (۹۵-۴) می‌توانیم انتگرال سمت راست را دست‌کاری کنیم و رابطه زیر را به دست آوریم،

$$-\frac{\hbar}{i} \frac{\partial}{\partial t} C_n^*(t) = \int \psi_n^*(\vec{r}_1) H \psi^k(\vec{r}_1, t)$$

که

$$i\hbar \frac{\partial}{\partial t} C_n^*(t) = \int \psi_n^*(\vec{r}_1) H \left(\sum_m m C_m^*(t) \psi_m(\vec{r}_1) \right) dt$$

$$= \sum_m H_{n,m} C_m^{k*}(t)$$

یعنی؛

$$i\hbar \frac{\partial}{\partial t} C_n^*(t) = \sum_m H_{n,m} C_m^{k*}(t) \quad (۹۸-۴)$$

جایی که

$$H_{n,m} = \langle \psi_n | H | \psi_m \rangle \quad (۹۹-۴)$$

و یا

$$H_{n,m} = \int \psi_n^* H \psi_m dt \quad (۱۰۰-۴)$$

از آنجایی که $|C_n^k|^2 = C_n^{k*} C_n^k$ دامنه احتمال حضور دستگاه k ام هنگرد در ویژه حالت ψ_n را بیان می‌کند، انتظار داریم که

$$\sum_n |C_n^k(t)|^2 = 1 \quad (۱۰۱-۴)$$

بنابر این می‌توانیم ماتریس چگالی ρ را با عناصر n و m ام معرفی کنیم،

$$\rho_{mn}(t) = \frac{1}{N} \sum_{k=1}^N C_n^{k*}(t) C_m^k(t) \quad (۱۰۲-۴)$$

رابطه (۱۰۲-۴) نشان می‌دهد که ماتریس چگالی در واقع میانگین مجموع احتمال $|C_n^k|^2$ از N دستگاه متفاوت هنگرد است. از آنجایی که رد برابر مجموع عناصر روی قطر ماتریس است، می‌توانیم بنویسیم،

$$T_R \rho = \sum_N \rho_{nn}(t) = 1 \quad (۱۰۳-۴)$$

پس با دو نوع میانگین‌گیری رو به رو هستیم که یکی نمای احتمال تابع موج و دیگری، نمای آماری هنگرد است. به عبارت دیگر می‌توان ρ_{nm} را معادل احتمالی دانست که دستگاه در زمان t به صورت تصادفی ویژه حالت ψ_n را اختیار نموده است. برای به دست آوردن معادله حرکت عنصر n و m ام از رابطه (۱۰۲-۴) شروع می‌کنیم و با مشتق زمانی از طرفین آن داریم:

$$i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \rho_{nm} = \frac{1}{N} \sum_{k=1}^N i\hbar \left[\left(\frac{\partial}{\partial t} C_n^k(t) \right) C_n^{k*}(t) + C_n^k(t) \left(\frac{\partial}{\partial t} C_n^{k*}(t) \right) \right]$$

و از آنجا

$$\frac{\partial}{\partial t} \rho_{nm} = \frac{1}{N} \sum_{k=1}^N \left[(\sum_r H_{nr} C_r^*(t)) C_n^{k*}(t) + i\hbar C_m^k(t) \left(\frac{1}{i\hbar} \sum_r H_{nr} C_r^{k*}(t) \right) \right]$$

می‌دانیم که عملگر H هرمیتی است؛ یعنی؛

$$H^\dagger = H \quad (1.4-4)$$

در نتیجه

$$H_{nr}^* = H_{rn} \quad (1.5-4)$$

با این توجه می‌توانیم بنویسیم،

$$i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \rho_{rn} = \sum_r [H_{nr} \rho_{rn}(t) - \rho_{nr}(t) H_{rn}] \quad (1.6-4)$$

و یا

$$i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \rho_{rn} = (H\rho - \rho H)_{rn}$$

که

$$i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \rho_{rn} = [H, \rho] \quad (1.7-4)$$

توانستیم به یک معادله‌ای که شبیه معادله کلاسیکی لیوویل است و در مکانیک کوانتوم با آن آشناییم برسیم. اینک تغییر زمانی ماتریس چگالی را به صورت زیر به دست می‌آوریم،

$$i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \rho_{rn} = [H, \rho] \quad (1.8-4)$$

وقتی که دستگاه در حال تعادل زمانی است، به عبارت دیگر $\frac{\partial \rho}{\partial t} = 0$ است، آنگاه

$$[H, \rho] = 0 \quad (1.9-4)$$

با این رابطه می‌توانیم ρ و H را به طور همزمان اندازه‌گیری کنیم. به عبارت دیگر ρ ثابت حرکت است. در نتیجه به اصل پایستگی چگالی احتمال ρ می‌رسیم. در صورتی که ویژه حالت‌های ψ_n همان ویژه توابع خود هامیلتونی باشند در آن صورت ماتریس‌های ρ و H باید قطری شوند. با توجه به رابطه (۴-۹۳) داریم:

$$\rho = \rho \sum_n |\psi_n\rangle\langle\psi_n|$$

از طرف دیگر با عملگر تصویر

$$\sum_n |\psi_n\rangle\langle\psi_n| = 1$$

می‌توانیم آن را به صورت زیر بنویسیم،

$$\rho = \sum_n |\psi_n\rangle\rho_n\langle\psi_n|$$

و از آنجا

$$\rho_{kr} = \sum_n \langle\psi_k|\psi_n\rangle\rho_n\langle\psi_n|\psi_r\rangle = \sum_n \delta_{kn}\rho_n\delta_{nr} = \rho_k\delta_{kr}$$

که به رابطه‌ای همانند رابطه (۴-۹۳) می‌رسیم که در آن

$$\rho_{mn} = \delta_{mn}\rho_n \quad (۴-۱۱۰)$$

همچنین اگر دستگاه از لحاظ آماری در تعادل باشد آنگاه تمایل فیزیکی دستگاه در رفتن از حالتی به حالت دیگر با طی مسیر در خلاف مسیر اولیه آن، یکسان خواهد بود و در نتیجه می‌توانیم رابطه زیر را بنویسیم،

$$\rho_{mn} = \rho_{nm} \quad (۴-۱۱۱)$$

با این اوصاف هر عملگر مشاهده‌پذیری، مثل O را در نظر بگیریم، می‌توانیم مقدار چشمداشتی آن را با رابطه زیر پیدا کنیم:

$$\langle O \rangle = \frac{1}{N} \sum_{k=1}^N \int \psi^{k*} O \psi^k dt = \frac{1}{N} \sum_{k=1}^N [C_n^{k*} C_m^k O_{nm}]$$

که

$$O_{nm} = \int \psi_n^* O \psi_m dt \quad (112-4)$$

و از آنجا

$$\langle O \rangle = \sum_{n,m} \rho_{mn} O_{mn} = Tr(\rho O) \quad (113-4)$$

خودآزمایی: نشان دهید که هنگرد بندادی متناظر با انتخاب زیر است

$$\rho_n = e^{-\beta E_n} \quad (114-4)$$

و یا

$$\rho_n = e^{-\beta H}$$

میانگین عملگر مشاهده‌پذیر O نیز به صورت زیر است:

$$\langle O \rangle = \frac{tr(O e^{-\beta H})}{tr(e^{-\beta H})} \quad (115-4)$$

همین روند را برای ماتریس چگالی ρ داریم؛ یعنی:

$$\rho = \frac{e^{-\beta H}}{tr(e^{-\beta H})} \quad (116-4)$$

خلاصه در هنگرد کانونی ρ را به دست می‌آوریم و آنگاه با توجه به ثابت نبودن تعداد ذرات،

هنگرد بندادی بزرگ تعمیم یافته را به کار می‌بریم، به طوری که

$$\rho = \frac{e^{-\beta(H-\mu N)}}{tr(e^{-\beta(H-\mu N)})} \quad (117-4)$$

و از آن جا تابع پارش کوانتومی در هنگرد بندادی بزرگ به صورت زیر درمی‌آید:

$$Z = tr(e^{-\beta(H-\mu N)}) \quad (118-4)$$

خودآزمایی: نشان دهید که

$$(E_r - \mu N_s) \equiv \text{tr}(e^{-\beta(H-\mu N)}) \quad (119-4)$$

پس در هنگرد بندادی و بندادی بزرگ می‌توانیم میانگین عملگر مشاهده‌پذیر O را به ترتیب به صورت روابط زیر بنویسیم،

$$\langle O \rangle = \frac{\text{tr}(O e^{-\beta H})}{\text{Tr}(e^{-\beta H})}$$

$$\langle O \rangle = \frac{\text{tr}(O e^{-\beta(H-\mu N)})}{\text{tr}(e^{-\beta(H-\mu N)})} \quad (120-4)$$

که tr در تابع پارش (۴-۱۸) بر روی تمام حالت‌ها است. وجود آن باعث می‌شود تا در یابیم چه توابع موجی شرایط مرزی را با حفظ تقارن اقلان می‌کنند. در واقع استفاده از tr به جای Σ (در تعریف متداول تابع پارش) واقعیتی را بیان می‌کند که در تابع پارش کوانتومی فضا یک فضای هیلبرتی است و عملگرهای هرمیتی در آن، نقش اصلی را در تعیین و تمایز کمیت‌های فیزیکی و شیمیایی بازی می‌کنند. در این فضا، مسیر حرکت ذره همانند ملخ یا کانگورویی است که پرش طی مسیر می‌کند و بنابر این رد یا تریس (tr) نقش اصلی را در این ارتباط ایفا می‌کند.

به همین شیوه می‌توانیم انرژی درونی دستگاه را با تعیین مقدار چشمداشتی عملگر هامیلتونی H (که یک عملگر هرمیتی است) به دست آوریم و طبق معمول بنویسیم،

$$U = \langle N \rangle = -\frac{\partial}{\partial \beta} \text{Ln} Z \quad (121-4)$$

با استفاده از انرژی درونی می‌توانیم انرژی آزاد هلمهولتز F در هنگرد بندادی را به صورت زیر معلوم کنیم،

$$e^{-\beta E} = \text{tr}(e^{-\beta H}) \quad (122-4)$$

و یا

$$\text{tr}(e^{-\beta H}) = \sum_n e^{-\beta E_n} \quad (123-4)$$

در این جا می‌توانیم به نوعی از معادله شرو دینگر استفاده کنیم و رابطه زیر را بنویسیم:

$$e^{-\beta H} |n\rangle = e^{-\beta E_n} |n\rangle \quad (124-4)$$

خودآزمایی: رابطه‌های (۱۲۳-۴) و (۱۲۴-۴) را به دست آورید.

مثال: الکترونی در میدان مغناطیسی یکنواخت B که در امتداد محور Z است، قرار دارد. با استفاده از ماتریس‌های پائولی و تعریف اسپین، ماتریس چگالی و میانگین اسپین‌ها در راستای Z را به دست آورید.

حل: از مکانیک کوانتومی به یاد داریم که ماتریس‌های پائولی عبارتند از:

در امتداد محور x

$$\sigma_x = \begin{pmatrix} 0 & 1 \\ 1 & 0 \end{pmatrix}$$

در امتداد محور y

$$\sigma_y = \begin{pmatrix} 0 & -i \\ i & 0 \end{pmatrix}$$

در امتداد محور Z

$$\sigma_z = \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -1 \end{pmatrix}$$

که اسپین S را با استفاده از این ماتریس‌ها می‌توانیم به دست آوریم که

$$S = \frac{1}{2} \hbar \sigma \quad (125-4)$$

ممان مغناطیسی را می‌شناسیم که برابر است با:

$$\mu_B = \frac{e\hbar}{2mc} \quad (۱۲۶-۴)$$

که e بار الکترون و m جرم آن است. اینک می‌توانیم هامیلتونی را به دست آوریم:

$$H = -\mu_B(\vec{\sigma} \cdot \vec{B}) = -\mu_B B \sigma_z \quad (۱۲۷-۴)$$

ابتدا ماتریس را با استفاده از رابطه (۱۱۶-۴) به دست می‌آوریم،

$$\rho = \frac{e^{-\beta H}}{\text{tr}(e^{-\beta H})} = \frac{e^{-\beta \mu_B B \sigma_z}}{\text{tr}(e^{-\beta \mu_B B \sigma_z})} \quad (۱۲۸-۴)$$

قبل از این که به محاسبه (۱۲۸-۴) بپردازیم، اجازه دهید تا یاد آوری کنیم که با استفاده از بسط تابع نمایی می‌توانیم به رابطه زیر برسیم،

$$e^{\begin{pmatrix} a & \cdot \\ \cdot & b \end{pmatrix}} = \begin{pmatrix} e^a & \cdot \\ \cdot & e^b \end{pmatrix} \quad (۱۲۹-۴)$$

خودآزمایی: درستی رابطه (۱۲۹-۴) را با استفاده از بسط تابع نمایی نشان دهید؛
آنگاه چون

$$\beta \mu_B B \sigma_z = \beta \mu_B B \begin{pmatrix} 1 & \cdot \\ \cdot & -1 \end{pmatrix}$$

که

$$a = \beta \mu_B B, \quad b = -\beta \mu_B B$$

می‌توانیم بنویسیم:

$$e^{\beta\mu_B B \sigma_z} = e^{\begin{pmatrix} \beta\mu_B B & \cdot \\ \cdot & -\beta\mu_B B \end{pmatrix}} = \begin{pmatrix} \beta\mu_B B & \cdot \\ \cdot & -\beta\mu_B B \end{pmatrix}$$

بنابراین

$$\text{tr}(e^{\beta\mu_B B \sigma_z}) = e^{\beta\mu_B B} + e^{-\beta\mu_B B} = 2 \cosh(\beta\mu_B B) \quad (130-4)$$

در نتیجه ماتریس چگالی با رابطه زیر معلوم می‌شود،

$$\rho = \frac{\begin{pmatrix} \beta\mu_B B & \cdot \\ \cdot & -\beta\mu_B B \end{pmatrix}}{2 \cosh(\beta\mu_B B)} \quad (131-4)$$

اینک با داشتن ماتریس چگالی ρ می‌توانیم میانگین اسپین‌های در راستای Z را بدست آوریم،

$$\langle \sigma_z \rangle = \text{tr}(\rho \sigma) \quad (132-4)$$

که

$$\begin{aligned} \rho \sigma &= \frac{1}{2 \cosh(\beta\mu_B B)} \begin{pmatrix} \beta\mu_B B & \cdot \\ \cdot & -\beta\mu_B B \end{pmatrix} \begin{pmatrix} 1 & \cdot \\ \cdot & -1 \end{pmatrix} \\ &= \frac{1}{2 \cosh(\beta\mu_B B)} \begin{pmatrix} e^{\beta\mu_B B} & \cdot \\ \cdot & -e^{-\beta\mu_B B} \end{pmatrix} \end{aligned}$$

$$\text{tr}(\rho \sigma) = \frac{1}{2 \cosh(\beta\mu_B B)} (e^{\beta\mu_B B} - e^{-\beta\mu_B B}) = \frac{\sinh(\beta\mu_B B)}{\cosh(\beta\mu_B B)}$$

که

$$\langle \sigma_z \rangle = \tanh(\beta\mu_B B) \quad (133-4)$$

مسأله: با استفاده از ذره آزاد در جعبه کوانتومی نشان دهید که رابطه

$$\langle H \rangle = \frac{3}{2} K_B T$$

برقرار است. [برای مطالعه بیشتر در این خصوص به منابع در آخر کتاب رجوع شود.]
 حل: همانند قبل می‌توانیم شرایط اعمالی بر تابع موج را با استفاده از شرایط مرزی فون کارمن به صورت زیر بنویسیم،

$$\psi(x + l, y, z) = \psi(x, y, z)$$

$$\psi(x, y + l, z) = \psi(x, y, z) \quad (134-4)$$

$$\psi(x, y, z + l) = \psi(x, y, z)$$

که برای جعبه مکعبی به ضلع l نوشته شده است. حالت این ذره را با موج تخت در زیر بیان می‌کنیم.

$$\psi(\vec{r}) = \frac{1}{l^3} e^{i\vec{k} \cdot \vec{r}} \quad (135-4)$$

که

$$E = \frac{\hbar^2 k^2}{2m} \quad (136-4)$$

و

$$\vec{k} = \frac{2\pi}{l} \hat{n}, \quad n_x, n_y, n_z = 0, \pm 1, \pm 2, \dots \quad (137-4)$$

برای به دست آوردن ماتریس چگالی ρ از رابطه (۱۱۶-۴) استفاده می‌کنیم،

$$\rho = \frac{e^{-\beta H}}{\text{tr}(e^{-\beta H})}$$

و برای محاسبه $\langle \psi(r) | \rho | \psi(r') \rangle$ با توجه به رابطه (۴-۲۱۴) داریم:

$$\begin{aligned} \langle \psi(r) | e^{-\beta H} | \psi(r') \rangle &= \sum \langle \psi(r) | E \rangle e^{-\beta E} \langle E | \psi(r') \rangle \\ &= \sum e^{-\beta E} \langle \psi(r) | E \rangle \langle E | \psi(r') \rangle \\ &= \sum e^{-\beta E} \psi_E(r) \psi_E^*(r') \end{aligned} \quad (۴-۱۳۸)$$

و همچنین به کمک رابطه‌ی (۴-۲۳۵) داریم:

$$\psi_E(r) \psi_E^*(r') = \frac{1}{l^3} \sum_k \exp \left(-\frac{\beta \hbar^2}{2m} k^2 + i \vec{k} \cdot (\vec{r} - \vec{r}') \right) \quad (۴-۱۳۹)$$

اینک یک گستره \vec{k} و $\vec{k} + d\vec{k}$ را در نظر می‌گیریم؛ یعنی، مؤلفه‌های $d\vec{k}$ را بر حسب dn به دست می‌آوریم،

$$dk_x = \frac{2\pi}{l} dn_x \Rightarrow l = 2\pi \frac{dn_x}{dk_x}$$

آنگاه:

$$\frac{1}{l^3} = \frac{1}{(2\pi)^3} \frac{dk_x dk_y dk_z}{dn_x dn_y dn_z}$$

اگر ترازهای انرژی بسیار به هم نزدیک باشد می‌توانیم Σ را به \int تبدیل کنیم،

$$\frac{1}{l^3} \sim \frac{1}{(2\pi)^3} d\vec{k} \Rightarrow \lim_{l \rightarrow \infty} \frac{1}{l^3} \Sigma_k = \frac{1}{(2\pi)^3} \int d\vec{k}$$

رابطه (۴-۲۳۸) را به صورت زیر بازنویسی می‌کنیم،

$$\langle \psi(r') | e^{-\beta H} | \psi(r) \rangle$$

$$\begin{aligned}
&= \frac{1}{(2\pi)^3} \int \exp \left[\left(k_x^2 + k_y^2 + k_z^2 \right) + i\vec{k} \cdot (\vec{r} - \vec{r}') \right] d\vec{k} \\
&= \frac{1}{(2\pi)^3} \int \exp \left[-\frac{\beta\hbar^2}{2m} k_x^2 + ik_x(x - x') \right] dk_x \\
&\quad \times \frac{1}{(2\pi)^3} \int \exp \left[-\frac{\beta\hbar^2}{2m} k_y^2 + ik_y(y - y') \right] dk_y \\
&\quad \times \frac{1}{(2\pi)^3} \int \exp \left[-\frac{\beta\hbar^2}{2m} k_z^2 + ik_z(z - z') \right] dk_z
\end{aligned}$$

آنگاه

$$\begin{aligned}
&\langle \psi(r') | e^{-\beta H} | \psi(r) \rangle = \\
&\frac{1}{(2\pi)^3} \int \exp \left[-\frac{\beta\hbar^2}{2m} \left(\vec{k} - \frac{im(\vec{r} - \vec{r}')}{\beta\hbar^2} + \frac{m(\vec{r} - \vec{r}')}{\beta\hbar^2} \right)^2 \right] dk_x dk_y dk_z
\end{aligned}$$

در نتیجه

$$\langle \psi(r') | e^{-\beta H} | \psi(r) \rangle = \left(\frac{m}{2\pi\beta\hbar^2} \right)^{3/2} e^{-\frac{m}{2\beta\hbar^2}(\vec{r} - \vec{r}')^2} \quad (140-4)$$

یک حالت تابع گوسی را دارد. اینک رد $e^{-\beta H}$ را پیدا می‌کنیم؛

$$tr(e^{-\beta H}) = \int \langle \psi(r) | e^{-\beta H} | \psi(r) \rangle = V \left(\frac{m}{2\pi\beta\hbar^2} \right)^{3/2} \quad (141-4)$$

که $V \gg 1$ است بنابراین می‌توانیم مؤلفه‌های ماتریس چگالی را نیز به دست آوریم:

$$\langle \psi(r) | \rho | \psi(r') \rangle \quad (142-4)$$

$$= \left\langle \psi(r) \left| \frac{e^{-\beta H}}{\text{tr}(e^{-\beta H})} \right| \psi(r') \right\rangle = \frac{1}{V} \exp \left[-\frac{m}{\beta \hbar^2} (\vec{r} - \vec{r}')^2 \right]$$

عنصر غیر قطری $\langle \psi(r) | \rho | \psi(r') \rangle$ اندازه‌ای از احتمال را می‌دهد که با آن گذار مابین مختصات مکان \vec{r} و \vec{r}' صورت می‌گیرد. به همین دلیل می‌توان اندازه شدت نسبی بسته ذره را وابسته به فاصله $(\vec{r} - \vec{r}')$ از مرکز بسته موج در نظر گرفت. با این اوصاف مقدار میانگین انرژی $\langle H \rangle$ را به دست می‌آوریم،

$$\begin{aligned} \langle H \rangle &= \text{tr}(\rho H) = -\frac{\hbar^2}{2mV} \int \nabla^2 e^{-\frac{m}{\beta \hbar^2} (\vec{r} - \vec{r}')^2} d^3 r' \Big|_{r=r'} \\ &= \frac{1}{\beta V} \int \left(\nabla^2 - \frac{m}{\beta \hbar^2} (r - r') \right) \exp \left(-\frac{m}{\beta \hbar^2} (r - r')^2 \right) d^3 r' \Big|_{r=r'} = \frac{3}{\beta} \end{aligned}$$

واز آنجا

$$\langle H \rangle = \frac{3}{2} K_B T \quad (143-4)$$

خودآزمایی: درستی رابطه زیر را بررسی کنید؛

$$\langle H \rangle = \frac{\text{tr}(H e^{-\beta H})}{\text{tr}(e^{-\beta H})} = \frac{-\frac{\partial}{\partial \beta} [\text{tr}(e^{-\beta H})]}{\text{tr}(e^{-\beta H})} = \frac{3}{2} K_B T \quad (144-4)$$

مسئله: رابطه (۴-۱۱۶) را در نظر بگیرید و با استفاده از عملگرهای بالابرنده و پایین آورنده (a) برای دستگاه نوسانگرها نشان دهید که

$$\rho_{nm} = \frac{-\beta \left(m + \frac{1}{2}\right) \hbar \omega}{\text{tr}(e^{-\beta H})} \quad (\text{الف})$$

$$\frac{1}{\sqrt{m}} \langle p^\dagger \rangle = \frac{1}{\sqrt{2}} \langle H \rangle \quad (\text{ب})$$

حل:

می دانیم که

$$\vec{p} = \frac{\hbar}{i} \nabla = \frac{\hbar}{i} \frac{\partial}{\partial q} \hat{e}_q$$

آنگاه

$$\langle H \rangle = \left\langle \frac{p^\dagger}{\sqrt{m}} \right\rangle$$

و

$$\frac{1}{\sqrt{m}} \langle P^\dagger \rangle = \frac{1}{\sqrt{m}} \text{tr}(\hat{p} \hat{p}^\dagger) = \frac{1}{\sqrt{m}} \sum_n \langle n | \rho p^\dagger | n \rangle$$

و یا

$$\frac{1}{\sqrt{m}} \langle P^\dagger \rangle = \frac{1}{\sqrt{m}} \sum_{nm} \langle n | \rho | m \rangle \langle m | p^\dagger | n \rangle$$

با

$$\rho_{nm} = \langle n | \rho | m \rangle$$

داریم:

$$\frac{1}{\sqrt{m}} \langle P^\dagger \rangle = \frac{1}{\sqrt{m}} \sum_{nm} \rho_{nm} \langle m | P^\dagger | n \rangle \quad (۴-۱۴۵)$$

از مکانیک کوانتومی، عملگرهای بالابرنده و پایین آورنده را می شناسیم،

$$a|n\rangle = \sqrt{n}|n-1\rangle, a^\dagger|n\rangle = \sqrt{n+1}|n+1\rangle$$

$$p = i \sqrt{\frac{m\hbar\omega}{\gamma}} (a^\dagger - a) \Rightarrow p^\gamma = -\frac{m\hbar\omega}{\gamma} (a^{\dagger\gamma} - a^\dagger a - a a^\dagger + a^\gamma)$$

با

$$\langle m|a^\gamma|n\rangle = \sqrt{n}\delta_{m,n-\gamma}$$

داریم:

$$\begin{aligned} \langle m|a^\gamma|n\rangle &= \langle m|aa|n\rangle = \sqrt{n}\langle m|a|n-1\rangle \\ &= \sqrt{n(n-1)}\langle m|n-2\rangle = \sqrt{n(n-1)}\delta_{m,n-2} \end{aligned}$$

و

$$\langle m|a^{\dagger\gamma}|n\rangle = \sqrt{(n+1)(n+2)}\delta_{m,n+\gamma}$$

$$\langle m|aa^\dagger|n\rangle = (n+1)\delta_{m,n}$$

$$\langle m|a^\dagger a|n\rangle = n\delta_{m,n}$$

آنگاه

$$\langle m|p^\gamma|n\rangle = \quad (۱۴۶-۴)$$

$$-\frac{m\hbar\omega}{\gamma} \left[\sqrt{(n+1)(n+2)}\delta_{m,n+2} - n\delta_{m,n} - (n+1)\delta_{m,n} + \sqrt{n(n-1)}\delta_{m,n-2} \right]$$

بنابراین از (۱۴۵-۴) و (۱۴۶-۴) داریم:

$$\begin{aligned} \frac{1}{\gamma m} \langle P^\gamma \rangle &= \\ \frac{1}{\gamma m} \sum_{n,m} \rho_{nm} \left(-\frac{m\hbar\omega}{\gamma} \right) &\left[\sqrt{(n+1)(n+\gamma)} \delta_{m,n+\gamma} - n\delta_{m,n} - \right. \\ &\left. (n+1)\delta_{m,n} + \sqrt{n(n-1)} \delta_{m,n-\gamma} \right] \\ &= -\frac{\hbar\omega}{\gamma} \left[\sum_{n,m} \sqrt{(n+1)(n+\gamma)} \rho_{nm} \delta_{m,n+\gamma} - \sum_{n,m} (n+1) \rho_{nm} \delta_{m,n} - \right. \\ &\quad \left. \sum_{n,m} n \rho_{nm} \delta_{m,n} + \sum_{n,m} \sqrt{n(n-1)} \rho_{nm} \delta_{m,n-\gamma} \right] \end{aligned}$$

و یا

$$\begin{aligned} \frac{1}{\gamma m} \langle P^\gamma \rangle &= -\frac{\hbar\omega}{\gamma} \left[\sum_n \sqrt{(n+1)(n+\gamma)} \rho_{nn} \delta_{n,n+\gamma} - \sum_n (n+1) \rho_{nn} \delta_{n,n} - \right. \\ &\quad \left. \sum_n n \rho_{nn} \delta_{n,n} + \sum_n \sqrt{n(n-1)} \rho_{nn} \delta_{n,n-\gamma} \right] \end{aligned}$$

از طرف دیگر

$$\rho_{nm} = \langle n | \rho | m \rangle$$

$$= \left\langle n \left| \frac{e^{-\beta H}}{\text{tr}(e^{-\beta H})} \right| m \right\rangle = \frac{1}{\text{tr}(e^{-\beta H})} \langle n | e^{-\beta H} | m \rangle = \frac{e^{-\beta E_m}}{\text{tr}(e^{-\beta H})} \langle n | m \rangle$$

آنگاه:

$$\rho_{nm} = \frac{e^{-\beta\left(n+\frac{1}{2}\right)\hbar\omega}}{\text{tr}(e^{-\beta H})} \delta_{n,m} \quad (147-4)$$

مشخص است که

$$\rho_{n,n+1} = \rho_{n,n-1} = 0$$

همچنین

$$\frac{1}{2m} \langle P^2 \rangle = -\frac{\hbar\omega}{\xi} \left[-\sum_n (n+1) \rho_{nn} - \sum_n n \rho_{nn} \right]$$

و یا

$$\begin{aligned} \frac{1}{2m} \langle p^2 \rangle &= \frac{\hbar\omega}{\xi} \sum_n \left[(n+1) + n \right] \rho_{nn} \\ &= \frac{\hbar\omega}{\xi} \sum_n (2n+1) \rho_{nn} = \frac{1}{2} \hbar\omega \sum_n \left(n + \frac{1}{2} \right) \rho_{nn} \end{aligned}$$

که از آنجا

$$\frac{1}{2m} \langle p^2 \rangle = \frac{1}{2} \sum_n \left(n + \frac{1}{2} \right) \hbar\omega \rho_{nn}$$

با استفاده از رابطه (147-4) می‌توانیم ρ_{nn} را به دست آوریم که

$$\rho_{nn} = \frac{e^{-\beta\left(n+\frac{1}{2}\right)\hbar\omega}}{\text{tr}(e^{-\beta H})} \delta_{n,m} \quad (148-4)$$

از این رو

$$\frac{1}{2m} \langle p^2 \rangle = \frac{1}{2} \sum_n \left(n + \frac{1}{2} \right) \hbar\omega \frac{e^{-\beta\left(n+\frac{1}{2}\right)\hbar\omega}}{\text{tr}(e^{-\beta H})} = \frac{1}{2} \sum_n \frac{e^{-\beta\left(n+\frac{1}{2}\right)\hbar\omega}}{\text{tr}(e^{-\beta H})} H$$

$$\frac{1}{2m} \langle p^2 \rangle = \frac{1}{2} \sum_n \langle n | \rho H | n \rangle = \frac{1}{2} \text{tr}(\rho H) = \frac{1}{2} \langle H \rangle$$

در نتیجه :

$$\frac{1}{\sqrt{m}} \langle p^2 \rangle = \frac{1}{\sqrt{2}} \langle H \rangle$$

خودآزمایی: تحقیق کنید چه هنگامی رابطه زیر برقرار است؟

$$\langle H \rangle = \text{tr}(\rho H) \quad (۱۴۹-۴)$$

مسئله: دستگاه A از دو زیر دستگاه A_1 و A_2 تشکیل شده است. این زیر دستگاه‌ها به ترتیب شامل N_1 و N_2 مولکول گاز به جرم M_1 و M_2 هستند. اگر حجم دستگاه V و دمای آن T باشد. آنگاه:

الف) نشان دهید که رابطه عمومی گاز برقرار است.

ب) آنتروپی دستگاه A را با استفاده از $S = - \left(\frac{\partial F}{\partial T} \right)$ به دست آورید.

ج) حال اگر $m_1 = m_2 = m$ باشد؛ یعنی، گازهای زیر دستگاه A_1 و A_2 از یک نوع باشند، آنگاه نشان دهید که تابع پارش دستگاه با $n = n_1 + n_2$ برابر تابع پارش گاز کامل یک نوع اتم می‌باشد.

حل:

$$H = H_1 + H_2$$

$$H = \sum_{i=1}^{N_1} \frac{p_i^2}{2m_1} + \sum_{i=1}^{N_2} \frac{p_i^2}{2m_2}$$

تابع پارش را با توجه به کم بودن فاصله انرژی حالت‌ها به صورت زیر می‌نویسیم،

$$\begin{aligned} Z_N(V, T) &= \int e^{-\beta H} d^3q d^3p \\ &= \int_p \int_q e^{-\beta \sum_{i=1}^{N_1} \frac{p_i^2}{2m_1}} d^3q d^3p + \int_p \int_q e^{-\beta \sum_{i=1}^{N_2} \frac{p_i^2}{2m_2}} d^3q d^3p \end{aligned}$$

ملاحظه می‌کنیم که تنها متغیر p است. از این رو می‌توانیم به راحتی انتگرال بگیریم و از آنجا

$$Z_N(V, T) = \frac{V^*}{N_1 N_2} \frac{1}{h^{rN_1} h^{rN_2}} \int e^{-\beta \sum_{i=1}^{N_1} \frac{p_i^2}{2m_1}} d^r p e^{-\beta \sum_{i=1}^{N_2} \frac{p_i^2}{2m_2}} d^r p$$

که

$$Z_N(V, T) = \frac{V^*}{N_1 N_2} \left(\frac{\sqrt{\pi m_1 K_B T}}{h^r} \right)^{rN_1/\gamma} \left(\frac{\sqrt{\pi m_2 K_B T}}{h^r} \right)^{rN_2/\gamma} \quad (150-4)$$

با توجه به رابطه انرژی آزاد هلمهلتز بر اساس تابع پارش Z_N داریم:

$$\begin{aligned} F &= -K_B T \ln Z_n \\ &= -K_B T \left[N \ln V - N_1 \ln N_1 - N_2 \ln N_2 + (N_1 + N_2) \left(1 + \frac{r}{\gamma} \ln \left(\frac{\sqrt{\pi K_B T}}{h^r} \right) \right) \right] + \\ &\quad \frac{r}{\gamma} (N_1 \ln m_1 + N_2 \ln m_2) \end{aligned}$$

فشار برابر است با:

$$P = K_B T \frac{N}{V}$$

در نتیجه

$$PV = NK_B T = nRT$$

ب) از

$$S = - \left(\frac{\partial F}{\partial T} \right) = K_B \left[(N_1 + N_2) - \frac{r}{\gamma} \ln \left(\frac{\sqrt{\pi K_B T}}{h^r} \right) \right] + \frac{r}{\gamma} K_B$$

و یا

$$S = \frac{r}{\gamma} K_B \left[(N_1 + N_2) - \frac{r}{\gamma} \ln \left(\frac{\gamma \pi K_B T}{\hbar^\gamma} \right) + 1 \right]$$

ج) از رابطه (۴-۱۵۰) داریم:

$$Z_N(V, T) = \frac{V^N}{N_1! N_2!} \left(\frac{\gamma \pi m_1 K_B T}{\hbar^\gamma} \right)^{r N_1 / \gamma} \left(\frac{\gamma \pi m_2 K_B T}{\hbar^\gamma} \right)^{r N_2 / \gamma}$$

$$m = \frac{m_1 N_1 + m_2 N_2}{N_1 + N_2}$$

و در نتیجه برای گاز ایده آل با یک نوع اتم، تابع پارش، عبارت است از:

$$Z_N(V, T) = \frac{V^N}{N!} \left(\frac{\gamma \pi m K_B T}{\hbar^\gamma} \right)^{r N / \gamma}$$

از طرف دیگر با $m = m_1 = m_2$ داریم:

$$\begin{aligned} Z_N(V, T) &= \frac{V^N}{N_1! N_2!} \left(\frac{\gamma \pi m K_B T}{\hbar^\gamma} \right)^{r (N_1 + N_2) / \gamma} \\ &= \frac{V^N}{N_1! N_2!} \left(\frac{\gamma \pi m K_B T}{\hbar^\gamma} \right)^{r N / \gamma} \end{aligned}$$

از مقایسه دو رابطه بالا در می‌یابیم که با $(N_1 + N_2)! = N_1! N_2!$ دورابطه برابر می‌شوند.

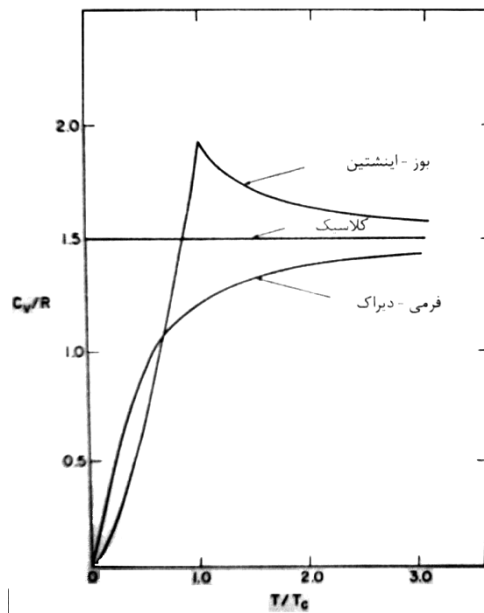
مسائل فصل چهارم

۱-۴) با استفاده از متن درس نشان دهید که رابطه فشار و حجم به صورت زیر داده می‌شود،

$$PV = \pm K_B T \sum_k \ln(1 \pm \lambda e^{-\beta E_k})$$

که + برای فرمیون ها و - برای بوزون ها می باشد .

۲-۴) نمودار ظرفیت گرمایی بر حسب دمای کاهش یافته را برای گاز های ماکسول-بولتزمن، بوز-اینشتین و فرمی-دیراک در شکل زیر مشاهده می‌کنید. علت تفاوت آن را با توجه به نمودار زیر توضیح دهید



نمودار: ظرفیت گرمایی بر حسب دمای کاهش یافته $\frac{T}{T_c}$ برای گازهای فرمی-دیراک، بوز-اینشتین و کلاسیک در چگالی یکسان

۳-۴) با استفاده از نقاط تجربی یک توزیع پلانک در دمای $0.05 \pm 2/735$ را که به دمای «تابش پایه‌ای کیهانی» (آثار انفجار بزرگ) معروف است، در نظر بگیرید و طیف بسامد تابش زمینه کیهانی آن را تفسیر کنید.

۴-۴) نوسانگر هماهنگ خطی را با هامیلتونی

$$H = -\frac{\hbar^2}{2m} \frac{\partial^2}{\partial r^2} + \frac{1}{2} m \omega^2 r^2$$

در نظر بگیرید که ویژه تابع آن به صورت

$$\psi_n(r) = \left(\frac{m\omega}{\pi\hbar}\right)^{1/4} \frac{H_n(\xi)}{(2^n n!)^{1/2}} e^{-\xi^2/2}$$

$$\xi = \sqrt{\frac{m\omega}{\hbar}} r$$

$$H_n(\xi) = (-1)^n e^{-\xi^2} \left(\frac{d}{d\xi}\right)^n e^{-\xi^2}$$

است.

الف) ویژه مقادیر انرژی این نوسانگر را به دست آورید.

ب) در به دست آوردن عنصر ماتریس عملگر $e^{-\beta H}$ نشان دهید که

$$\langle \psi(r) | e^{-\beta H} | \psi(r') \rangle = \sum_{n=0}^{\infty} \psi_n(r) \psi_n(r')$$

$$= \left(\frac{m\omega}{\pi\hbar \sinh(\beta\hbar\omega)}\right)^{1/2} \exp\left[-\frac{m\omega}{\hbar} \left\{ (\psi_n + \psi'_n)^2 \tanh\left(\frac{\beta\hbar\omega}{2}\right) + (\psi_n - \psi'_n)^2 \coth\left(\frac{\beta\hbar\omega}{2}\right) \right\}\right]$$

ج) به دست آورید که

$$\text{tr}(e^{-\beta H}) = \frac{e^{-\beta\hbar\omega/2}}{1 - e^{-\beta\hbar\omega}}$$

د) چگالی احتمال را به صورت زیر به دست آورید.

$$\langle r | p | r \rangle = \left(\frac{m\omega \tanh\left(\frac{\beta\hbar\omega}{2}\right)}{\pi\hbar}\right)^{1/2} \exp\left[-\frac{m\omega r^2}{\hbar} \tanh\left(\frac{\beta\hbar\omega}{2}\right)\right]$$

ه) مقدار $\langle r|p|r\rangle$ را در حد کلاسیکی ($\beta\hbar\omega \ll 1$) و در حد کوانتومی ($\beta\hbar\omega \gg 1$) به دست آورید.

۵-۴) با فرض طول موج گرمایی $\lambda = \frac{\hbar}{\sqrt{\pi m k_B T}}$ برای دستگاهی شامل N ذرهٔ یکسان نشان دهید که تابع پارش هنگرد بندادی چنین دستگاهی، عبارت است از:

$$Z(V, T) = \text{tr}(e^{-\beta H}) = \frac{1}{N!} \left(\frac{V}{\lambda}\right)^N$$

همچنین در حد کلاسیکی $\lambda \ll \left(\frac{V}{\lambda}\right)^{1/3}$ نشان دهید که

$$\frac{n\hbar}{\sqrt{\pi m k_B T}} \ll 1$$

۶-۴) یکی از موضوعات مهم مربوط به نانو لوله‌های کربنی، این است که با پیچاندن یک لایهٔ گرافیت دور خودش همانند لوله کردن ورق کاغذی، نانو لولهٔ کربنی تک دیواره *MWCNT* و بس دیواره *SWCNT* (Single Walled Carbon Nano tube) ساخته می‌شود. حال یک قطعه گرافیت دو بعدی را در نظر بگیرید که اتم‌های کربن گوشه‌های یک شش ضلعی قرار دارند. برای حذف یک اتم کربن از یک جایگاه شبکه‌ای و قرار دادن آن در مرکز یک شش ضلعی همان طوری که هوانگ [۶] مطرح کرده است، نیاز به انرژی Δ است. چگونگی تشکیل یک فضای خالی و یک مکان شبکه‌ای را توضیح دهید.

الف) نشان دهید به اندازهٔ نصف اتم کربن؛ یعنی، $\frac{N}{4}$ محل می‌تواند جایگاه میان شبکه‌ای ممکن باشند.

ب) هنگرد بندادی کوچک از چنین دستگاهی را با انرژی کل معین E برای M نقطهٔ میان شبکه‌ای را به دست آورید. چنانچه N و M بزرگ شدند، آنتروپی دستگاه را بیابید.

ج) دما را به دست آورید و چگونگی تغییر انرژی E با دمای T را محاسبه نمایید و بحث کنید که در $T \rightarrow 0$ و $T \rightarrow \infty$ رابطه به چه شکل در خواهد آمد.

۷-۴) دستگاهی از گاز الکترونی را در نظر بگیرید که در آن

$$Z(E) = \left(1 + e^{-\beta(E-\mu)}\right) g(E)$$

است.

(الف) نشان دهید آنتروپی این گاز، عبارت است از:

$$S = \frac{K_B V \beta}{\pi^2} \int_0^\infty \left(\frac{\delta \hbar^2 k^2}{\epsilon m} \right) \frac{k^2 dk}{e^{\beta \left(\frac{\hbar^2 k^2}{2m} - \mu \right) + 1}}$$

(ب) در دماهای بسیار بالا، نشان دهید که آنتروپی به صورت رابطه زیر درمی‌آید،

$$S = \gamma K_B V \left(\frac{m}{\gamma \pi \hbar^2 \beta} \right)^{\gamma/2} e^{\beta \mu \left(\frac{\delta}{\gamma} - \mu \beta \right)}$$

و یا

$$S = N K_B \left(\frac{\delta}{\gamma} - \mu \beta \right)$$

(راهنمایی: رجوع شود به منبع [۲] دستگاهی با N ذره مستقل تمیزپذیر به گونه‌ای است که هر یک از این ذرات می‌توانند در حالت $+E$ یا $-E$ قرار گیرد. اگر تعداد n ذره در تراز $+E$ و تعداد n' ذره در تراز $-E$ قرار گیرد، آنگاه:

(الف) مطلوب است انرژی کل دستگاه.

(ب) تابع پارش دستگاه را با جمع بستن بر روی تمام ترازها به دست آورید و نتیجه را با $Z = Z_1^N$ مقایسه کنید.

(ج) ظرفیت گرمایی ویژه در حجم ثابت را به دست آورید و نمودار آن را بر حسب دما ترسیم نمایید.

۴-۹) دستگاه ذرات با N ذره بدون همکنش تمیزناپذیری را در نظر بگیرید که ظرف مکعبی به حجم V را اشغال کرده‌اند. دستگاه در تعادل آماری است و تراز انرژی هر ذره منفرد E_i می‌باشد.

(الف) با توجه به آن از لحاظ آماری کار و گرما را برای چنین دستگاهی تعبیر نمایید.

(ب) نشان دهید که انرژی متناظر E_i فقط به حجم دستگاه بستگی دارد و

(ج) با استفاده از نظریه جنبشی در ترمودینامیک و نظریه مکانیک آماری فشار گاز را به دست آورید.

د) بدون تغییری در جهت ترازها، نشان دهید که

$$\sum_i E_i dN_i = TdS$$

۴-۱۰) یک دستگاه تک مؤلفه‌ای با N_i مولکول را در نظر بگیرید که در بین فازهای گازی و چگالیده آن تعادل برقرار است. نشان دهید که فشار گازی دستگاه با معادله لانگمیر به صورت زیر تعیین می‌شود،

$$P = \frac{\alpha}{1-\alpha} e^{-\beta E} K_B T f(T)$$

که α کسر تعادلی نسبت به وضعیت چگالیده است.

(راهنمایی: از تعریف $P = \frac{1}{\beta} Z' f(T)$ که $Z' = e^{\beta \mu}$ استفاده کنید.)

۴-۱۱) رابطه $H_i = \frac{p_i^2}{2m} + \frac{m\omega^2 q^2}{2}$ در یک بلور ساده با N ذره برقرار می‌باشد. احتمال بودن دستگاه در حالت کوانتومی را با $P_i(n_i)$ نشان می‌دهیم که متناظر و قابل قیاس با احتمال، $f(q_i, p_i) dV_q dV_p$ در فضای فاز می‌باشد. نشان دهید که:

$$\text{تعداد جایگاه‌های اشغال‌شده در حجم فضای فاز} = \frac{1}{h^j} \text{تعداد میکروحالاتها}$$

۴-۱۲) یک نوسانگر غیر خطی با رابطه نیروی $F = Kx^2$ را در نظر بگیرید و نشان دهید که متوسط انرژی جنبشی جسم نوسان‌کننده، تحت تأثیر نیروی بالا برابر است با

$$\langle E_k \rangle = \frac{1}{4} K_B T$$