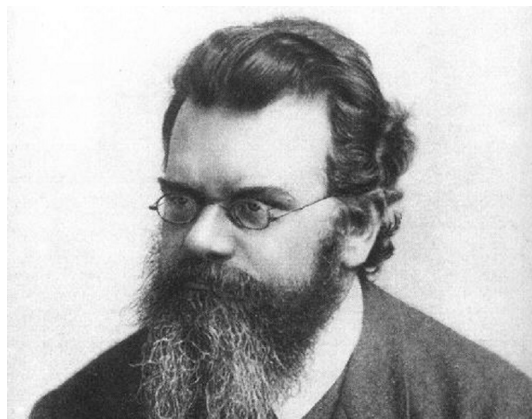


اصل اساسی مکانیک آماری - آنزامل میکروکانونیک

وحید کریمی پور - دانشکده فیزیک - دانشگاه صنعتی شریف

۸ دی ۱۴۰۲



شکل ۱: لودویک بولتزمن: ۱۸۴۴-۱۹۰۶.

لودویک بولتزمن، فیزیکدان و فیلسوف آلمانی-اتریشی و یکی از بینانگزاران عمده مکانیک آماری است. وی در سال ۱۸۶۹ و در سن بیست و پنج سالگی با توصیه نامه معلم اش اشتفان به استادی دانشگاه گراتز در اتریش پذیرفته شد و همانجا بود که مهم ترین کارهایش را در مکانیک آماری به ثمر رساند. رابطه مهم او یعنی $S = k \ln \Omega$ مبنای میکروسکوپی آنتروپی را به عنوان بی نظمی بیان می کند. ماکس پلانک این ثابت را ثابت بولتزمن نامیده است و این نامی است که بعد از آن برای این ثابت به کار رفته است. درس های او در زمینه فلسفه و فلسفه طبیعی در دانشگاه وین با استقبال گسترده دانشجویان روبرو می شد. وی سرانجام در شصت و دو سالگی به دلیل اختلالات ناشی

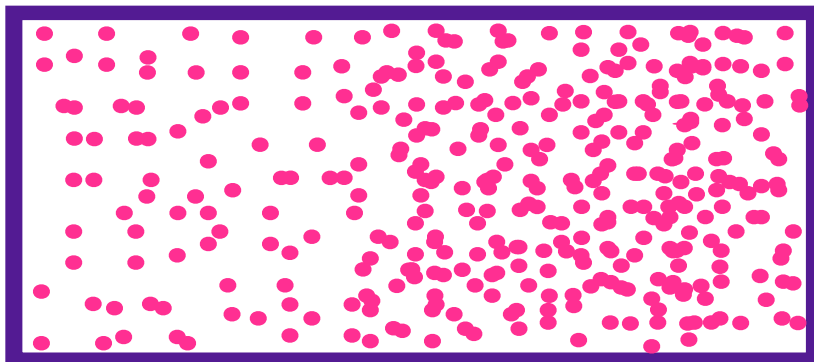
از بیماری دوقطبی در شهر دوینو در نزدیکی تریست، جایی که امروزه مرکز بین المللی فیزیک نظری واقع است به زندگی خود پایان داد. بر روی سنگ مزار بولترمن رابطه جاودانه او یعنی $S = k \ln \Omega$ حک شده است.

۱ معنای ماکرو حالت و میکرو حالت

وضعیت یک سیستم ماکروسکوپی با تعداد خیلی کمی از متغیرهای ماکروسکوپی مشخص می شود. این متغیرهای ماکروسکوپی را می توان در آزمایشگاه اندازه گرفت. معانی ملموسی دارند و به راحتی قابل تصورند. مثلاً برای یک گاز حجم، دما و فشار متغیرهای ماکروسکوپی هستند. اگر گاز مغناطیسی باشد، به این متغیرها مقدار مغناطش کل نیز اضافه می شود. برای یک تیغه دی الکتریک، متغیرهای ماکروسکوپی، میدان الکتریکی، قطبش الکتریکی و دما متغیرهای ماکروسکوپی هستند. این وضعیت ها را ماکرو حالت های سیستم می گوئیم. از طرف دیگر یک میکرو حالت با تعیین تعداد بسیار زیادی پارامتر که وضعیت آن سیستم را از نقطه نظر میکروسکوپی تعیین می کنند مشخص می شود. میکرو حالت با وضعیت تک تک ذرات مشخص می شود، بیشتر یک توصیف ذهنی است و ما نگران آن نیستیم که آیا این پارامترهای بسیار زیاد را می توانیم عملاً تعیین کنیم یا نه، شکل (۲). هم چنین میکرو حالت ها بستگی به مدل میکروسکوپی و یا توصیف میکروسکوپی ای دارند که ما به کار می بریم و حال آنکه ماکرو حالت بستگی به مدل میکروسکوپی ای که ما برای توصیف ذرات به کار می بریم ندارد. به عنوان مثال ماکرو حالت یک گاز همواره با حجم، تعداد ذرات و دمای آن مشخص می شود. اما توصیف میکرو حالت های این سیستم بستگی به این دارد که ما در سطح ذرات مکانیک کوانتومی را به کار ببریم یا مکانیک کلاسیک را و چه درجه ای از دقت را نیز به کار ببریم. مثال های زیر می توانند این مفاهیم را روشن کنند.

■ برای یک گاز (E, N, V) یک ماکرو حالت را مشخص می کند که در آن E, N, V به ترتیب حجم، تعداد ذرات و انرژی کل هستند. یک نحوه توصیف از میکرو حالت های این سیستم این است که مکان و تکانه ذرات تک تک اتم ها را مشخص کنیم به این معنا که چندتایی $(\vec{r}_1, \dots, \vec{r}_N; \vec{p}_1, \dots, \vec{p}_N)$ را تعیین کنیم. این نحوه ی توصیف میکرو حالت نیازمند دقت بی نهایت در اندازه گیری مکان و تکانه ی تک تک ذرات است. از نقطه نظر فیزیک کلاسیک این امر بدون اشکال است. در چنین توصیفی بی نهایت میکرو حالت وجود دارد که با متغیرهای پیوسته از نوع فوق مشخص می شوند.

می توانیم میکرو حالت ها را به شیوه های دیگری نیز مشخص کنیم. این شیوه که در آن تعداد میکرو حالت ها تبدیل به یک مجموعه شمارش پذیر می شود ناشی از این است که دقت بی نهایت هیچگاه امکان پذیر نیست. هم از نظر اصولی (با توجه به مکانیک کوانتومی) و هم از نظر عملی.



شکل ۲: یک میکروحالت از یک گاز.

فرض کنید که ما موقعیت مکان و تکانه یک ذره را در یک بعد بتوانیم با دقت Δ اندازه گیری کنیم. یعنی

$$\Delta x \Delta p \geq \Delta \quad (۱)$$

در این صورت خواهیم داشت:

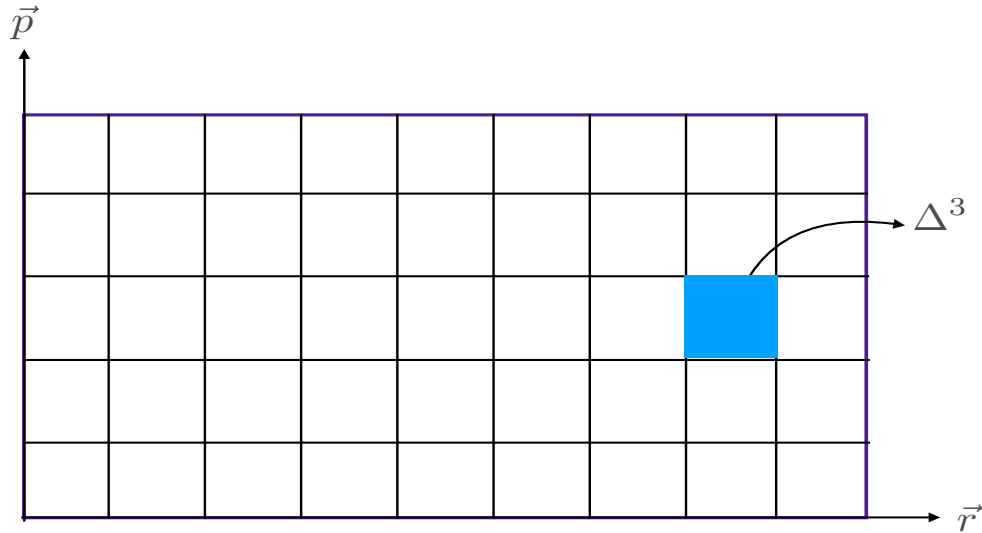
$$\Delta \vec{r} \Delta \vec{p} \geq \Delta^3. \quad (۲)$$

در نتیجه می توانیم فضای فاز یک ذره را به سلول هایی با حجم Δ^3 تقسیم کنیم، شکل (۳).

دقت توصیف میکروسکوپی ما فقط در حدی است که بگوییم آیا یک ذره در درون یک سلول هست یا نه. بنابراین یک نحوه توصیف میکروحالت این خواهد بود که بگوییم در هر سلول چند ذره هست. اگر سلول ها را شماره گذاری کنیم و قرار دهیم

$$n_i = \text{Number of particles in the } i - \text{th cell}, \quad (۳)$$

آنگاه یک توصیف از میکروحالت ها آن خواهد بود که اعداد $(n_1, n_2, n_3 \dots)$ را مشخص کنیم. هرچندتایی از نوع فوق یک میکروحالت را مشخص می کند. شکل (۴).



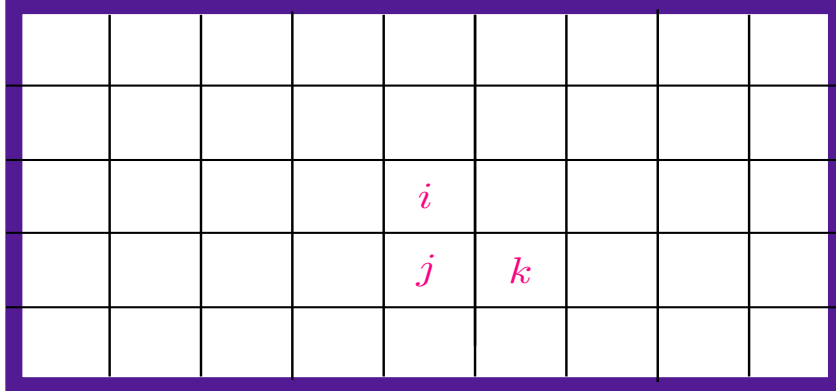
شکل ۳: برای توصیف میکرواحالت ها می توانیم یک درجه تقریب قایل شویم به این معنا که مکان و تکانه هر ذره را با یک دقت معین در اینجا به اندازه Δ^3 مشخص کنیم.

■ مجموعه ای از N اتم را در نظر بگیرید که هر کدام یک ممان مغناطیسی به اندازه μ دارند. برای سادگی فرض می کنیم که ممان مغناطیسی فقط در راستای z قرار می گیرد و می تواند در این راستا جهت مثبت یا منفی اختیار کند. یک ماکرواحالت از این سیستم عبارت است از این که مغناطش کل این سیستم یعنی M را مشخص کنیم. یک میکرواحالت از این سیستم یعنی این که بگوییم که ممان مغناطیسی هر کدام از اتم ها در جهت مثبت قرار گرفته یا منفی. اگر برای نشان دادن جهت از یک متغیر s مطابق با قاعده زیر استفاده کنیم:

$$\begin{aligned} s = 1 & \quad , \quad \text{positive direction} \\ s = -1 & \quad \text{negative direction,} \end{aligned} \quad (۴)$$

آنگاه هر میکرواحالت از این سیستم با n تایی (s_1, s_2, \dots, s_N) مشخص می شود که در آن s_i جهت ممان مغناطیسی i ام را نشان می دهد. تعداد کل میکرواحالت ها در این سیستم برابر است با 2^N . دو میکرواحالت مختلف از این سیستم در شکل (۵) نشان داده شده اند.

■ مجموعه ای از N ذره درون یک چاه پتانسیل یک بعدی در نظر بگیرید. سطوح انرژی این چاه را با $\epsilon_1, \epsilon_2, \dots, \epsilon_M$ نشان می دهیم. یک ماکرواحالت از این سیستم با انرژی E ، تعداد ذرات N و حجم (در این جا طول L) مشخص می شود. یک میکرواحالت از این سیستم

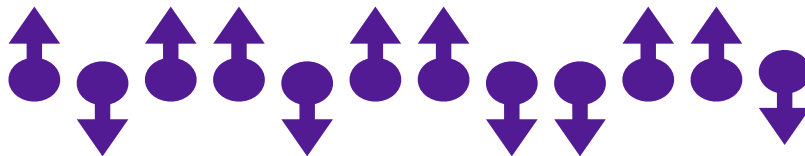


شکل ۴: برای توصیف میکرواحالت‌ها می‌توانیم فضای فاز را تبدیل به یک شبکه کنیم و بگوییم چه تعداد ذره در هر سلول وجود دارد. نیازی به این نیست که حجم هر سلول خیلی کوچک باشد. در اینجا هر میکرواحالت با اعداد $(n_1, n_2, \dots, n_i, n_j, \dots)$ مشخص می‌شود.

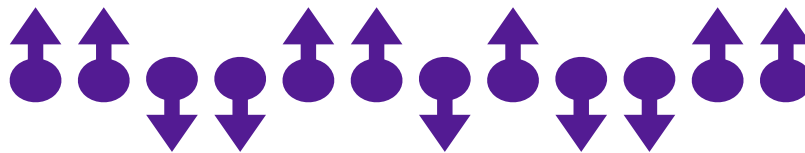
با این مشخص می‌شود که بگوییم در هر سطح انرژی چه تعداد ذره وجود دارد، یعنی اعداد (n_1, n_2, \dots, n_M) را مشخص کنیم. دو میکرواحالت مختلف از این سیستم در شکل (۶) نشان داده شده‌اند.

۲ اصل اساسی مکانیک آماری

سوالی که پیش روی ماست این است که وقتی یک سیستم در یک ماکرواحالت بخصوص است (مثلاً با انرژی E ، تعداد ذرات N و حجم V) این سیستم در کدام یک از بیلیون‌ها بیلیون میکرواحالت متناظر با این ماکرواحالت قرار دارد؟ پاسخ به این سوال را به هیچ وجه نمی‌توان از اصول اولیه مکانیک کلاسیک یا مکانیک کوانتومی به طور محکم و مستدل استخراج کرد. دو دلیل مقدماتی ای برای این ناتوانی می‌توان ارائه کرد. نخست آنکه ما نمی‌توانیم معادلات حرکت مکانیک کوانتومی و کلاسیک را برای سیستم‌های شامل چند ذره نیز به طور دقیق حل کنیم تا چه رسد به سیستمی که مشکل از حدود 10^{23} ذره است. حتی نمی‌توانیم شرایط اولیه مکان و تکانه ذرات یا تابع موج آنها را تعیین کنیم. هم چنین



الف



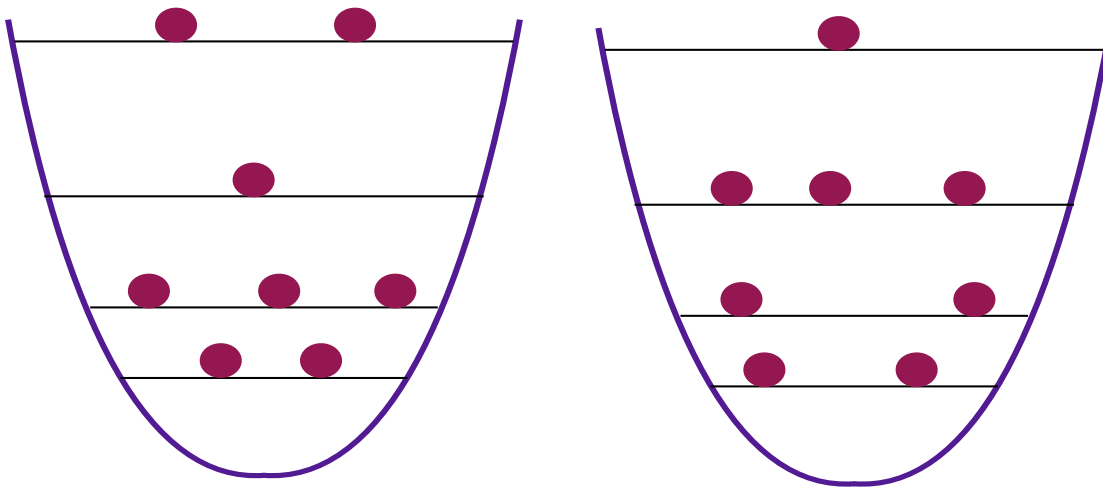
ب

شکل ۵: دو میکروحالت مختلف از یک سیستم مغناطیسی که هر دو متناظر با یک مقدار از مغناطش کل هستند.

مثالهای متعدد در مکانیک نشان می دهند که معمولاً رفتار سیستم ها حتی با تعداد کمی درجه آزادی آشوبناک می شود به این معنا که پیش بینی رفتار آنها با گذشت زمان کاملاً غیر ممکن می شود. دلیل دوم آن است که ما معمولاً نمی توانیم نوع دقیق برهم کنش های بین ذرات را در یک سیستم ماکروسکوپی تعیین کنیم. در باره این دلیل دوم در آینده بیشتر سخن خواهیم گفت. در غیاب این ترجیح متوسط به یک اصل بنیادی می شویم که تمامی مکانیک آماری بر آن مبتنی است. این اصل به نظر کاملاً موجه و معقول به نظر می رسد و به صورت زیر بیان می شود:

■ **اصل موضوع مکانیک آماری:** در حالت تعادل یک دستگاه بسته (یعنی دستگاهی که با محیط بیرون خود مبادله حجم، تعداد ذرات و انرژی ندارد) تمام میکروحالت های سازگار با این قیود خارجی (یعنی حجم ثابت، تعداد ذرات ثابت و انرژی ثابت) را با احتمال یکسان اشغال می کند. آنتروپی یک سیستم بسته به شکل فوق برابر است با:

$$S(U, V, N) = k_B \ln \Omega(U, V, N), \quad (5)$$

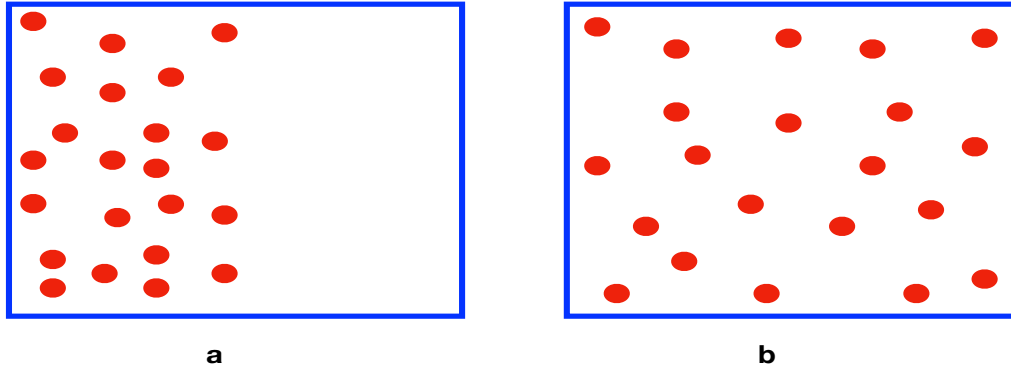


شکل ۶: دو میکروحالت مختلف از یک مجموعه از ذرات که درون یک چاه پتانسیل قرار دارد.

که در آن $\Omega(U, V, N)$ تعداد میکروحالت هایی سازگار با قيود خارجی است و k یک ثابت جهانی موسوم به ثابت بولتزمن است که مقدار آن بعدا تعیین خواهد شد. این رابطه در واقع رابطه ای است بین مکانیک آماری و ترمودینامیک. با در دست داشتن تعداد میکروحالت ها آنتروپی و سپس با استفاده از آنچه که در فصل های قبل یاد گرفته ایم مشخصات ترمودینامیکی یک سیستم ماکروسکوپی را تعیین می کنیم.

■ **توضیح:** برای هر سیستم دیگری اصل موضوع مکانیک آماری به همین صورت بیان می شود، تنها می بایست به جای مختصات فزونور U, V, N مختصات فزونور مربوط به آن سیستم و قيود مربوط به آن را به کار ببریم. به عنوان مثال برای یک جامد مغناطیسی که حجم یکی از مختصات فزونور نیست، تنها انرژی و تعداد ذرات به عنوان مختصات فزونور به کار می روند.

هدف ما در این درس دو چیز است ، یکی اینکه از این اصل موضوع شروع کنیم و با مثال های متعدد نشان دهیم که چگونه تعداد میکروحالت ها را و از آنجا آنتروپی را حساب می کنیم. و دوم اینکه توضیح دهیم چرا این اصل موجه است. برای این اصل دلایل متعددی وجود دارد که در ادامه به آنها اشاره می کنیم، ولی باید به یاد داشته باشیم که نهایتا نتایج ناشی از این اصل می بایست با تجربه و آزمایش محک بخورد و در صورتی که نتایج بدست آمده با آزمایش سازگار نباشند نهایتا این اصل می بایست جای خود را به اصل دیگری بدهد، و این البته اتفاقی است که تا کنون



شکل ۷: دو میکروحالت مختلف از یک مجموعه از ذرات که درون یک چاه پتانسیل قرار دارد.

چندین بار در فیزیک رخ داده است، مثل اصل همزمانی در نسبیت. قبل از این که به توضیح این اصل بپردازیم بیایید به یک اشکال که در همان نگه اول خود را نشان می دهد پاسخ دهیم. کسی می تواند دو میکروحالت نشان داده شده در شکل (۷) را به ما نشان دهد و بپرسد چگونه ممکن است این دو میکروحالت هر دو با یک احتمال وجود داشته باشند؟ به هر طریق که فکر کنیم یک گاز در میکروحالتی شبیه به شکل سمت راست قرار می گیرد که ذرات به طور یکنواخت در همه ظرف پخش شده اند و بسیار بسیار بعید است که این گاز در میکروحالت سمت چپ قرار بگیرد که در آن همه ذرات به یک طرف ظرف رفته اند. ولی نکته در این است که تعداد میکروحالت های خاص نظیر میکروحالت سمت چپ بسیار کمتر از میکروحالت های نظیر سمت راست در این شکل است. ما به این دلیل تمامی ذرات یک گاز را جمع شده در یک نیمه ی ظرف نمی بینیم که تعداد چنین میکروحالت هایی بسیار بسیار کم است.

برای مثال فرض کنید که تعداد مولکول ها برابر با N است. دو میکروحالت زیر را در نظر بگیرید. در میکروحالت اول یک ذره در نیمه سمت چپ و $N - 1$ ذره در نیمه سمت راست قرار دارد. اما در میکروحالت دوم نیمی از ذرات در سمت چپ و نیمی از ذرات در سمت راست هستند. تعداد میکروحالت های از نوع اول برابر است با $g_1 = N$ ولی تعداد میکروحالت های از نوع دوم برابر است با $g_2 = \frac{N!}{(\frac{N}{2})!(\frac{N}{2})!}$ کافی است که این دو مقدار را برای وقتی که تعداد مولکول های گاز به اندازه عدد خیلی غیرواقعی 100 است با هم مقایسه کنید. در این مورد داریم

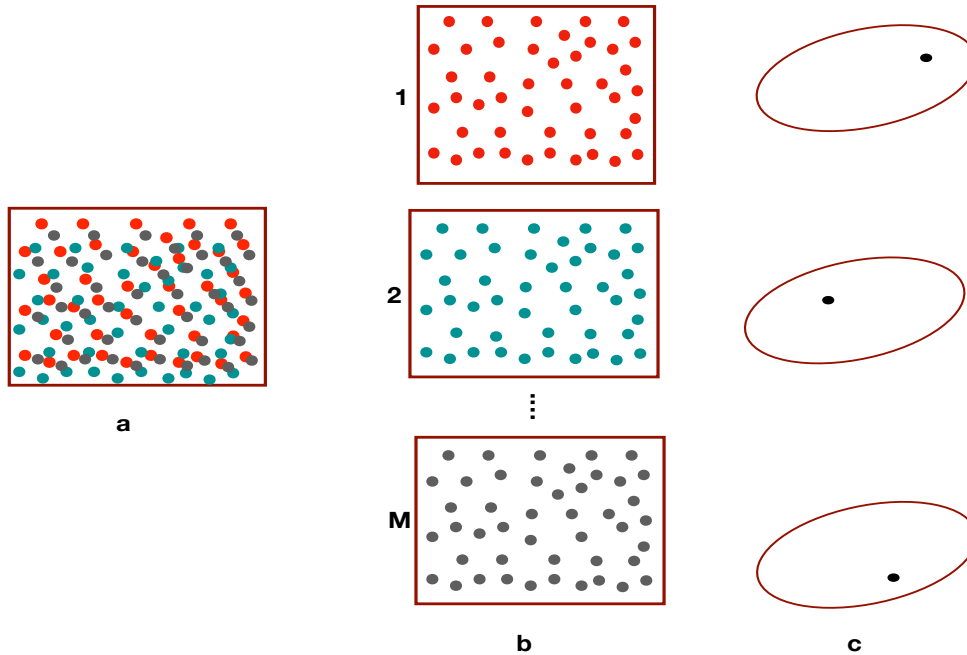
$$g_1 = 100, \quad g_2 = \frac{100!}{50!50!} \approx 10^{29}. \quad (6)$$

۳ مفهوم آنزامل

در اصل اساسی مکانیک آماری از احتمال سخن گفته ایم. اما مگر نه این است که وقتی می توانیم از احتمال سخن بگوییم که یک آزمایش را بارها و بارها انجام دهیم؟ چگونه است که برای وقتی که فقط با یک دستگاه ماکروسکوپی سروکار داریم از مفهوم احتمال استفاده می کنیم؟ چگونه می توانیم این دو مفهوم به ظاهر متناقض را با هم آشتی دهیم، یکی مفهوم احتمال را که در ذات خود نیازمند تعداد بی شمار آزمایش است و دیگری مفهوم یک دستگاه ماکروسکوپی که فقط یک نمونه از آن را در اختیار داریم؟ آیا همین یک دستگاه در یک میکرواحالت مشخص نیست؟ پس چگونه می توانیم از بودن آن با احتمال یکسان در میکرواحالت های دیگر حرف بزنیم؟

به این سوال به صورت های مختلفی می توان پاسخ گفت. همه این راه ها مبتنی بر این هستند که دستگاه ماکروسکوپی ما دارای تعداد سرسام آوری ذره از مرتبه 10^{23} ذره هستند. به عنوان یک مثال ساده، فرض کنید که می خواهید معدل درسی دانشجویان یک دانشگاه بزرگ را که دارای ۱۰۰ هزار دانشجویست مطالعه کنید. در این صورت می توانید به جای اینکه همه ۱۰۰ هزار دانشجو را بررسی کنید می توانید یک گروه ۱۰۰۰ تایی از دانشجوها را به صورت تصادفی انتخاب کنید و معدل آنها را بررسی کنید. معدل این دانشجوها با تقریب بسیار خوبی به معدل دانشجوهای کل دانشگاه یکی است. می توانید بگویید که یک مجموعه یا آنزامل^۱ صدتایی از دانشجوها دارید که هر کدام از اعضای این مجموعه دارای هزار تا دانشجویست و هر عضوی از این مجموعه یا آنزامل کم و بیش همان رفتاری را دارد که کل مجموعه دانشگاه دارد. بنابراین به جای اینکه کل دانشجوهای دانشگاه را بررسی کنید یک آنزامل از دانشجوها را مطالعه کنید که همه اعضای آنزامل کمابیش همان رفتار کل دانشجویان دانشگاه را دارند. همین کار را در مورد یک سیستم خیلی بزرگ از ذرات می توانیم انجام دهیم. می توانیم بگوییم که یک گاز که شامل 10^{23} تا ذره است مثل یک آنزامل از سیستم هایی است که هر کدام مثلا 10^{15} ذره هستند. در این صورت تعداد اعضای آنزامل ما حدودا برابر است با 10^8 تا. هر کدام از اعضای این آنزامل در یک میکرواحالت مخصوص به خود است ولی وقتی به همه آنها نگاه می کنیم میکرواحالت های آنها در همه فضای فاز پراکنده هستند. وقتی می گوییم میکرواحالت ها با احتمال یکسان اشغال می شوند منظورمان همین است یعنی به یک مجموعه از دستگاه های

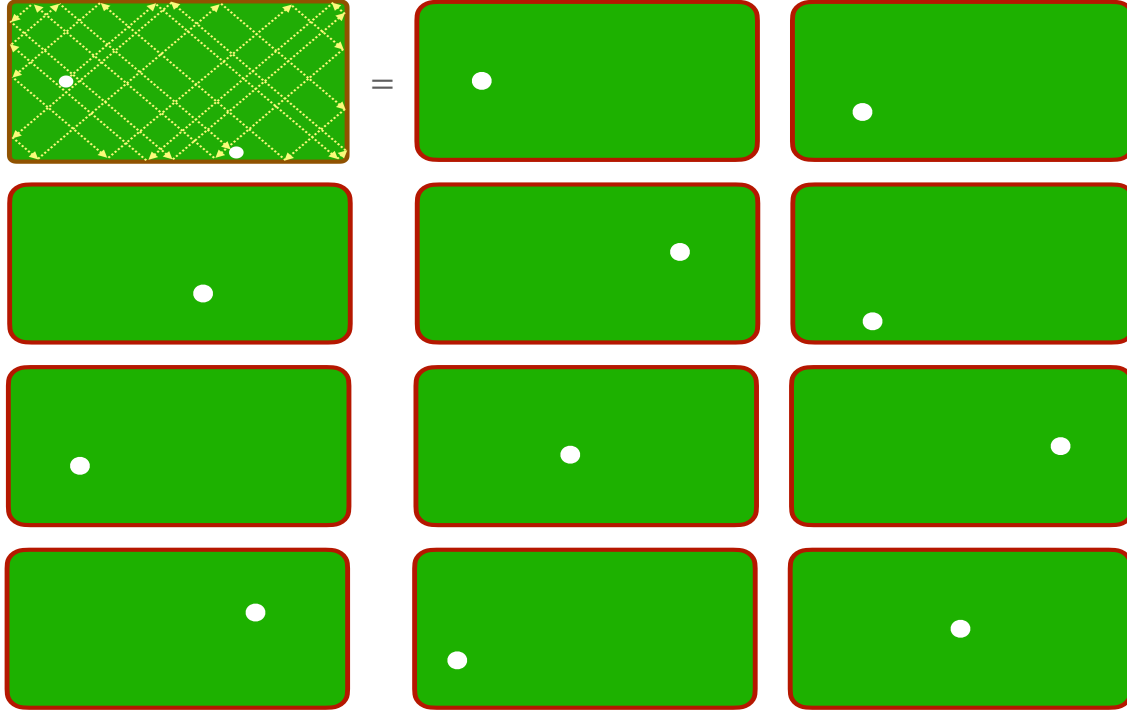
^۱ Ensemble



شکل ۸: سمت چپ یک سیستم میکروسکوپی را نشان می دهد. در وسط یک آزمایش نشان داده شده که هر کدام از آنها نیز شامل تعداد بسیار بسیار زیادی ذره هستند و همان رفتاری را دارند که سیستم میکروسکوپی سمت چپ دارد. در سمت راست هم نقطه نشان دهنده هر کدام از این اعضای آزمایش در فضای فاز نشان داده شده است. اگر همه سیستم ها را در نظر بگیریم خواهیم دید که این نقاط تقریباً کل فضای فاز در دسترس را می پوشانند.

مشابه نظر داریم که هر کدام از آنها عملاً همان رفتاری را دارد که سیستم بی نهایت بزرگ ما. شکل (۸) معنای بحث بالا را روشن تر بیان می کند. از یک دیدگاه دیگر نیز می توان به اصل موضوع مکانیک آماری نگاه کرد و آن دیدگاه مبتنی بر دینامیک است که در زیر آن را توضیح می دهیم.

یک ذره را درون یک محفظه دوبعدی (مثلاً یک توپ بلیارد را روی میز بلیارد) در نظر بگیرید. مسیر این توپ در شکل (۹) نشان داده شده است. توپ مرتباً به در و دیوار می خورد و یک مسیر زیگزاگ مانند را طی می کند و در مدت زمانی که ما توپ را مشاهده می کنیم این مسیر می تواند خیلی پیچیده باشد. اگر بخواهیم کمیتی را در این مدت حساب کنیم علی القاعده ناچاریم به متوسط این کمیت در زمان مشاهده اکتفا



شکل ۹: به جای این که حرکت توپ را در یک فیلم و در طول زمان دنبال کنیم، می توانیم صدها عکس از توپ بگیریم و جای توپ را در عکس های مختلف نگاه کنیم. از نظر شهودی هر دو شیوه محاسبه نتیجه یکسان بدست می دهند.

کنیم. مثلا ممکن است علاقمند باشیم ببینیم میزان جابجایی توپ در محور افقی چقدر است. در این صورت می نویسیم:

$$\langle X^2 \rangle = \frac{1}{T} \int_0^T X^2(t) dt, \quad (7)$$

که در آن T زمانی است که نسبت به فاصله زمانی برخوردهای توپ به دیواره ها خیلی زیاد است. این کمیت در واقع نشان می دهد که توپ عمده وقت خود را در کجای میز صرف می کند. این کار در واقع مثل این است که با یک دوربین فوق العاده سریع در همین فاصله زمانی صدها و هزارها عکس از توپ بگیریم، شکل (۹) و مقدار متوسط کمیت مورد علاقه خود را به ترتیب زیر حساب کنیم:

$$\langle X^2 \rangle = \frac{1}{N} \sum_i X_i^2 \quad (8)$$

که در آن X_i^2 مقدار کمیت X^2 در عکس شماره i است. از نظر شهودی براحتی می توان پذیرفت که نتیجه این دو نوع محاسبه یکسان است،

اگرچه شاید جز برای موارد خیلی ساده نتوان تساوی این دو را به طور دقیق ثابت کرد. در محاسبه اول ما با تحول یک سیستم در طول زمان سروکار داریم ولی در محاسبه دوم ما با تعداد زیادی سیستم های مشابه سروکار داریم و تحول زمانی ای در کار نیست. به این تعداد زیاد سیستم های مشابه آنزامل^۲ گفته می شود. فرض ما این است که وقتی زمان خیلی طولانی باشد و تعداد عکس ها هم خیلی زیاد باشد نتیجه این دو نوع محاسبه یکی است. فرض طولانی بودن زمان نیز از این جا می آید که این تساوی را فقط برای حالت تعادل ترمودینامیکی به کار می بریم. عبارت (۸) را می توان به صورت زیر نیز بازنویسی کرد:

$$\langle X^2 \rangle = \sum_{\alpha} P(x_{\alpha}) X_{\alpha}^2 \quad (9)$$

که در آن $P(x_{\alpha})$ درصد تعداد عکس هایی است که در آنها مکان توپ x_{α} بوده است. اگر تعداد عکس ها خیلی زیاد باشد می توان نوشت:

$$\langle X^2 \rangle = \int dX X^2 P(X). \quad (10)$$

حال سوالی که باقی مانده است که این است که $P(X)$ چگونه تابعی است؟ پاسخی که به این سوال داده می شود این است که برای یک سیستم بسته که کمیت های فزونور آن مثل انرژی، حجم و تعداد ذرات آن ثابت هستند، این تابع یک تابع ثابت است. یعنی همه میکرواحالت هایی که با این قيود سازگارند، هم احتمال هستند و هیچکدام بر دیگری برتری ندارند. این اصل موضوع اساسی مکانیک آماری است که البته به صورت دقیق نمی توان آن را ثابت کرد و تنها می توان نشان داد که اصلی پذیرفتنی و معقول^۳ است. اما ملاک محکم برای پذیرفتن آن این است که نتایجی که نهایتاً از مکانیک آماری پدید می آیند با آزمایش و تجربه سازگارند. آزمایلی که در آن همه کمیت های فزونور ثابت هستند، آنزامل میکروکانونیک^۴ خوانده می شود.

۱.۳ خاصیت ارگودیک و خاصیت آمیختگی

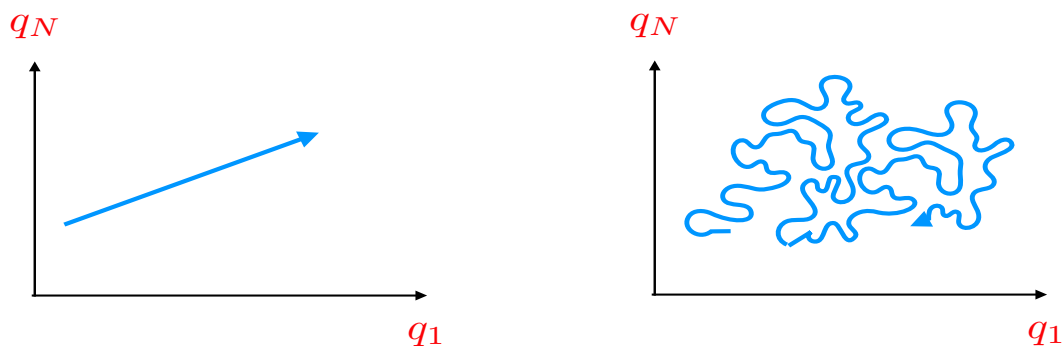
فرض کنید که می خواهیم مقدار یک کمیت را که آن را با A نشان می دهیم، برای یک دستگاه ماکروسکوپی اندازه گیری کنیم. برای روشنی فرض کنید که با سیستمی سروکار داریم که از N ذره تشکیل شده و میکرواحالت های آن با موقعیت و تکانه همه این ذرات مشخص می شود. بنابراین A تابعی از مختصات و تکانه های ذرات است، یعنی $A = A(q_1, \dots, q_N, p_1, \dots, p_N)$. از آنجا که مکان و تکانه ذرات در طول زمان تغییر می کند، پس کمیت A نیز تابع زمان است و می بایست بنویسیم:

$$A(t) = A(q_1(t), \dots, q_N(t), p_1(t), \dots, p_N(t)).$$

^۲ Ensemble

^۳ Plausible Assumption

^۴ Microcanonical Ensemble



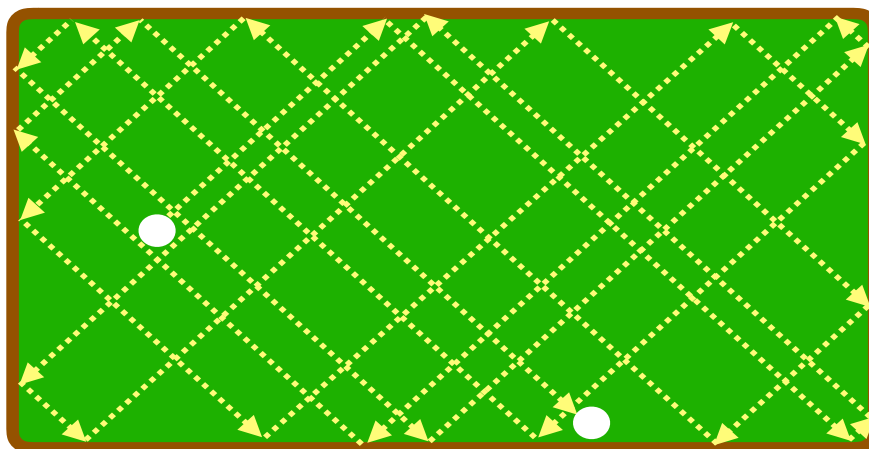
شکل ۱۰: شکل سمت چپ مسیر ذرات در اثر هامیلتونی ایده آل. شکل سمت راست مسیر ذرات در اثر هامیلتونی واقعی که شامل برهم کنش های باقی مانده نیز هست.

هر میکروحالت این سیستم در واقع با یک نقطه در یک فضای فاز $6N$ بعدی توصیف می شود. حرکت ذرات گاز و برخورد آنها به دیواره ها و برخورد آنها با یکدیگر باعث حرکت زیگزاگی و فوق العاده ناهموار این نقطه در فضای فاز می شود، شکل (۱۰). این مسیر در مدتی که مشاهده ما از سیستم طول می کشد فرصت می کند که روی فضای فاز پخش شود. درست است که زمان مشاهده ما در مقیاس زندگی روزمره مان بسیار اندک است، اما این زمان در مقایسه با مقیاس های زمانی درون سیستم یعنی فاصله زمانی بین برخوردها بسیار طولانی است. بنابراین برای آنکه متوسط مقدار کمیت را حساب کنیم باید بنویسیم:

$$\langle A \rangle = \lim_{T \rightarrow \infty} \frac{1}{T} \int_0^T A(q(t), p(t)) dt \quad (11)$$

از آنجاییکه مسیر حرکت نقطه نماینده سیستم در زمان مشاهده تقریباً تمام فضای فاز را می پوشاند می توانیم انتگرال بالا را با یک انتگرال در فضای فاز به شکل زیر عوض کنیم:

$$\langle A \rangle = \int A(q, p) \rho(q, p) dq dp \quad (12)$$



شکل ۱۱: مسیر حرکت یک توپ بیلیارد بعد از چند برخورد تقریباً همه سطح میز بیلیارد را می پوشاند. این وضعیت برای هر شرایط اولیه ای (مکان و سرعت و زاویه حرکت توپ) رخ می دهد. تقریباً هیچ شرایط اولیه ای وجود ندارد که در آن مسیر توپ در یک قسمت خاص از میز بیلیارد گیر کند.

که در آن $\rho(q, p)$ تابع توزیع روی کل فضای فاز است. این که متوسط زمانی (۱۱) را می توان با متوسط روی فضای فاز یعنی (۱۲) جایگزین کرد فرض ارگودیک نام دارد. اثبات این فرض به صورت قرص و محکم برای یک دستگاه دلخواه بسیار دشوار است. برای این که خود را نسبت به درستی این فرض قانع کنید مسیر حرکت یک توپ بیلیارد را در نظر بگیرید، شکل (۱۱).

فرض اساسی مکانیک آماری این است که برای یک سیستم کاملاً بسته این تابع توزیع یک تابع یکنواخت است و هیچ قسمتی از فضای فاز بر قسمت دیگرش ترجیح ندارد. بنابراین رابطه بالا به صورت زیر در می آید:

$$\langle A \rangle = \frac{1}{\Omega} \int A(q, p) dqdp \quad (13)$$

که در آن انتگرال روی ناحیه ای از فضای فاز تعریف شده است که با قيود خارجی سیستم یعنی انرژی ثابت و حجم ثابت سازگار است و Ω نیز حجم این ناحیه است.

ممکن است از خود سوال کنیم چه چیزی باعث می شود که یک سیستم که تحت قیود خارجی معین است دائماً از یک میکروحالت به یک میکروحالت دیگر برود؟ مثلاً اگر یک گاز ایده آل را با انرژی معین در نظر بگیریم، علی القاعده می بایست هر اتم یا مولکول از گاز انرژی اش را حفظ کند زیرا این اتم به دلیل ایده آل بودن گاز تنها با دیواره های ظرف برخورد می کند و این برخوردها نیز الاستیک هستند. اگر از توصیف کوانتومی استفاده کنیم این سوال به این صورت بیان می شود که چه چیزی باعث می شود که اتم های یک گاز ایده آل سطوح انرژی خود را تغییر دهند؟ پاسخ این است که همواره برهم کنش های بسیار کوچک باقیمانده ای^۵ هستند که ما قادر به شناسایی دقیق و کنترل آنها نیستیم. این برهم کنش های باقیمانده کوچک که ما در توصیف برهم کنش های موجود در سیستم و هامیلتونی توصیف کننده ی آن وارد نکرده ایم همان چیزی است که باعث گشت و گذار سیستم بین حالت های مختلف می شود. بنابراین وقتی که می گوئیم یک گاز ایده آل با هامیلتونی

$$H = \frac{P_1^2}{2m} + \dots + \frac{P_N^2}{2m} \quad (۱۴)$$

داریم، در واقع قسمتی از هامیلتونی را که مربوط به برخوردهای بسیار کوتاه و سریع بین ذرات گاز با یکدیگر و هم چنین بین ذرات گاز و دیواره هاست کنار گذاشته ایم. در واقع اگر مسیر حرکت ذره نماینده یک گاز را در فضای فاز با این هامیلتونی رسم کنیم چیزی نیست جز یک خط راست زیرا تکانه ذرات هیچ تغییری نمی کند و مکان ذرات نیز با سرعت ثابت تغییر می کند. اما در واقع هامیلتونی کامل این گاز به صورت زیر است:

$$H_{real} = H_{ideal} + H_{res} \quad (۱۵)$$

و یا

$$H_{real} = \frac{1}{2m} \sum_{i=1}^N \mathbf{P}_i^2 + H_{res}, \quad (۱۶)$$

که در آن H_{res} نشان دهنده همه برهم کنش های کوچکی است که گنجاندن آنها در هامیلتونی ایده آل نه ممکن است و نه مفید. بجای اینکه معادله حرکت را برای هامیلتونی کامل به صورت دقیق حل کنیم فکر می کنیم که این برخوردهای مکرر بین ذرات و بین ذرات و دیواره ها که با فاصله های زمانی فوق العاده کوتاه رخ می دهد مسیر حرکت ذره نماینده را از یک خط راست تبدیل به یک خط فوق العاده زیگزاکی و نامنظم می کند که در فاصله کوتاهی در فضای فاز پخش می شود. این وضعیت در شکل های ۱۰ و ۱۱ نشان داده شده است.

■ مثال: مقیاس زمانی ای که طول می کشد تا ما هر کمیت میکروسکوپی را اندازه بگیریم، در مقایسه با مقیاس های زمانی ای که یک سیستم در بین میکروحالت های خود حرکت کند، خیلی خیلی بزرگ است. به عنوان مثال در یک گاز سرعت متوسط حرکت مولکول ها از مرتبه

^۵Residual Interactions

10^{2-3} m/s و فاصله متوسط مولکول ها از هم در شرایط متعارف (دمای اتاق و فشار اتمسفر) در حدود ۳۰ آنگستروم است. بنابراین فاصله زمانی متوسط برخوردها از مرتبه 10^{-11-12} sec $\sim \frac{30 \times 10^{-10}}{10^{2-3}} \sim 10^{-11-12}$ است. هر اندازه گیری یک کمیت میکروسکوپی اگر خیلی سریع هم باشد از مرتبه 10^{0-1} ثانیه طول می کشد. در این مدت ذرات گاز 10^{12-13} برخورد انجام داده اند که به این معناست که گاز به تعدادی از این مرتبه میکروحوالت های خود را عوض کرده است.

مثال توپ در میز بلیارد به ما نشان داد چگونه مسیر یک توپ اگر به اندازه کافی به آن فرصت بدهیم تمام سطح میز را می تواند بپوشاند و اگر متوسط زمانی یک کمیت را بخواهیم برای یک توپ وقتی که در روی میز بلیارد حرکت می کند حساب کنیم، مثل این است که متوسط آن کمیت را برای توپ وقتی که در جاهای مختلف میز بلیارد قرار دارد حساب کنیم. به این عوض کردن متوسط زمانی با متوسط در فضای فاز نام خاصیت ارگودیک نهاده بودیم. از یک روش دیگر نیز می توانیم این موضوع را بفهمیم. این روش مبتنی بر قضیه لیوویل است که در زیر آن را توضیح می دهیم:

■ قضیه لیوویل

یک سیستم هامیلتونی با N درجه آزادی را در نظر می گیریم. نقطه نماینده این سیستم در یک فضای فاز حرکت می کند. هامیلتونی این سیستم به صورت زیر است

$$H = H(q_1, \dots, q_N, p_1, \dots, p_N) \quad (17)$$

و همه مختصه ها نیز در روابط کروسه پواسون زیر صدق می کنند.

$$\{q_i, q_j\} = \{p_i, p_j\} = 0 \quad \{q_i, p_j\} = \delta_{ij} \quad (18)$$

یک آنزامل از سیستم های مشابه را در نظر می گیریم که نقطه نماینده هر کدام از اعضای این آنزامل در فضای فاز قرار گرفته و مطابق با معادلات حرکت هامیلتونی حرکت می کند. می دانیم که اعضای این آنزامل بسیار بسیار زیاد هستند. بنابراین مجموعه این نقاط را می توان به صورت یک سیال در نظر گرفت که در فضای فاز حرکت می کند. از آنجا که در طول حرکت مقدار هامیلتونی یک ثابت حرکت است، این سیال روی یک سطح ثابت با معادله $H(q, p) = E$ در فضای فاز حرکت می کند. دقت کنید که در اینجا و در ادامه این بحث نقطه (q, p) به طور اختصار برای نشان دادن وضعیت تمام مختصه ها و تکانه ها به کار می رود. می خواهیم ثابت کنیم که این سیال یک سیال تراکم ناپذیر است، یعنی چگالی آن در طول حرکت ثابت می ماند و این سیال متراکم یا رقیق نمی شود. برای این کار به معادلات حرکت هامیلتونی توجه می کنیم که بر مبنای آن:

$$\frac{dq_i}{dt} = \frac{\partial H}{\partial p_i}, \quad \frac{dp_i}{dt} = -\frac{\partial H}{\partial q_i} \quad (19)$$

چگالی سیال را می توانیم به شکل زیر بنویسیم. این چگالی که آن را با

$$\rho(q_1, \dots, q_N, p_1, \dots, p_N) \quad (20)$$

نمایش می دهیم در واقع نشان دهنده تعداد نقاط آنزامل است که در واحد حجم از فضای فاز قرار دارند. به عبارت بهتر:

$$\rho(q, p)dqdp = dn \quad (21)$$

که در آن $dqdp \equiv dq_1 dq_2 \dots dq_N dp_1 dp_2 \dots dp_N$ نشان دهنده المان حجم در فضای فاز و dn نشان دهنده تعداد نقاطی از فضای فاز است که در این المان حجم قرار دارد. از آنجا که این نقاط حرکت می کنند چگالی $\rho(q, p)$ هم نسبت به نقطه نقطه فضا و هم نسبت به زمان تغییر می کند. بنابراین باید بنویسیم:

$$\rho = \rho(q, p, t). \quad (22)$$

در اینجا می بایست بین دو نوع مشتق زمانی فرق قایل شد. عبارت $\frac{\partial \rho(q, p, t)}{\partial t}$ نشان دهنده این است که در یک نقطه از فضای فاز بایستیم و تغییرات زمانی چگالی را ثبت کنیم. این تغییرات می تواند غیر صفر باشد. درک آن هم ساده است. می توانید تصور کنید که در نقطه ای از فضای فاز ایستاده اید و در یک لحظه سیال در آن نقطه وجود نداشته است و یک لحظه بعد سیال به آن نقطه می رسد و شما خیس می شوید. در این صورت تغییرات چگالی سیال نسبت به زمان مسلماً مقداری غیر صفر است. اما عبارت $\frac{d\rho(q, p, t)}{dt}$ به معنای این است که شما همراه سیال حرکت می کنید و چگالی سیال را در مسیر حرکت اش اندازه می گیرید. در این عبارت q و p نیز تابع زمان هستند و مطابق معادلات هامیلتون تغییر می کنند و در واقع باید نوشت:

$$\frac{d\rho}{dt} = \frac{d\rho(q(t), p(t), t)}{dt} = \frac{\partial \rho}{\partial t} + \frac{\partial \rho}{\partial q_i} \frac{dq_i}{dt} + \frac{\partial \rho}{\partial p_i} \frac{dp_i}{dt}, \quad (23)$$

که البته مطابق معمول روی اندیس های تکراری در سمت راست جمع زده شده است. آنچه که می خواهیم نشان دهیم این است که این تغییرات صفر است. برای این کار به این نکته کلیدی و مهم توجه می کنیم که تعداد کل نقاط آنزامل ثابت است. از این تعداد نه نقطه ای کم می شود و نه به آن اضافه می شود. بنابراین مثل هر کمیت پایسته دیگری یک رابطه پایستگی بر چگالی نقاط آنزامل نیز حاکم است. یعنی می توان یک رابطه به شکل زیر نوشت:

$$\frac{\partial \rho}{\partial t} + \nabla \cdot \mathbf{J} = 0, \quad (24)$$

که در آن $\mathbf{J} = \rho \mathbf{v}$ نشان دهنده جریان سیال است. دقت کنید که شکل بردار سرعت به صورت زیر است:

$$\mathbf{v} = (\dot{q}_1, \dots, \dot{q}_N, \dot{p}_1, \dots, \dot{p}_N).$$

بنابراین

$$\mathbf{J} = (\rho \dot{q}_1, \dots, \rho \dot{q}_N, \rho \dot{p}_1, \dots, \rho \dot{p}_N). \quad (25)$$

هم چنین بردار گرادیان عبارت است از:

$$\nabla = \left(\frac{\partial}{\partial q_1}, \dots, \frac{\partial}{\partial q_N}, \frac{\partial}{\partial p_1}, \dots, \frac{\partial}{\partial p_N} \right). \quad (26)$$

بنابراین خواهیم داشت:

$$\frac{\partial \rho}{\partial t} + \frac{\partial \rho}{\partial q_i} \dot{q}_i + \rho \frac{\partial \dot{q}_i}{\partial q_i} + \frac{\partial \rho}{\partial p_i} \dot{p}_i + \rho \frac{\partial \dot{p}_i}{\partial p_i} = 0 \quad (27)$$

که در آن روی اندیس i جمع بسته شده است. اما با استفاده از معادلات هامیلتون داریم:

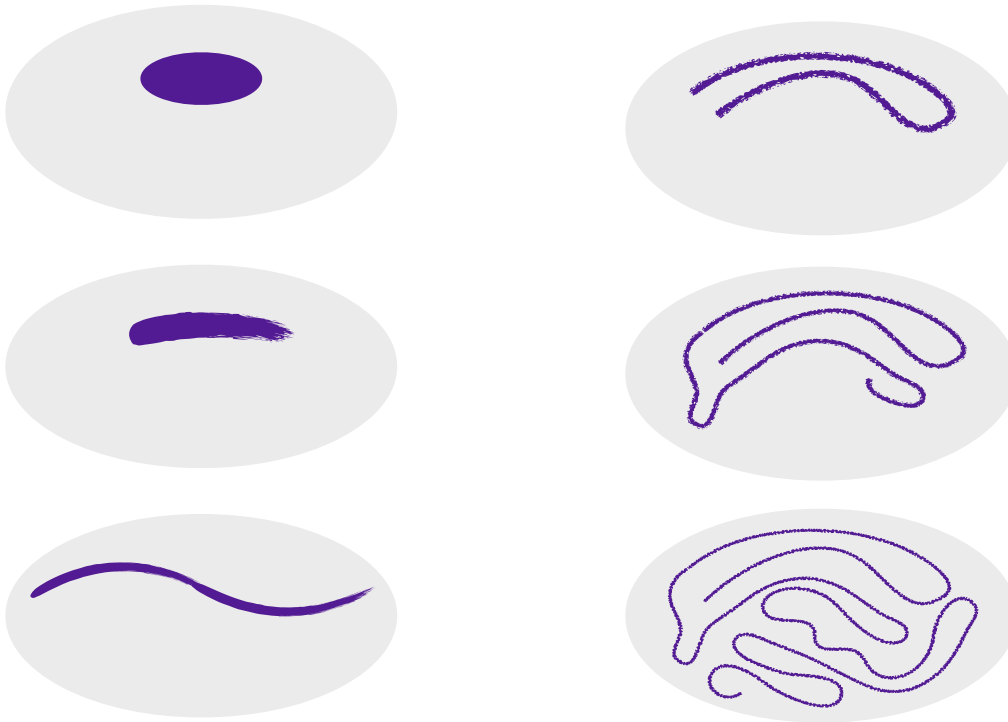
$$\rho \frac{\partial \dot{q}_i}{\partial q_i} + \rho \frac{\partial \dot{p}_i}{\partial p_i} = \rho \left[-\frac{\partial^2 H}{\partial q_i \partial p_i} + -\frac{\partial^2 H}{\partial p_i \partial q_i} \right] = 0. \quad (28)$$

در نتیجه رابطه (27) به صورت زیر در می آید

$$\frac{\partial \rho}{\partial t} + \frac{\partial \rho}{\partial q_i} \dot{q}_i + \frac{\partial \rho}{\partial p_i} \dot{p}_i = 0 \quad (29)$$

که در واقع چیزی نیست جز:

$$\frac{d\rho}{dt} = 0. \quad (30)$$



شکل ۱۲: آزمایشی که نشان دهنده حرکت سیستم های هامیلتونی در فضای فاز است یک سیال تراکم ناپذیر را تشکیل می دهد. این سیال مساحت اش حفظ می شود ولی شکل اش مرتب کشیده تر می شود تا جاییکه مثل یک رشته اسپاگتی تمام فضای فاز را پر می کند. شکل ها از بالای سمت چپ تا پایین سمت راست مراحل مختلف کشید تحول زمانی را نشان می دهند. . .

این قضیه که به قضیه لیوویل مشهور است، در واقع بیان می کند که وقتی به همراه سیال حرکت می کنیم چگالی آن را ثابت می بینیم. این قضیه نشان می دهد که سیال در فضای فاز مثل یک قطره جوهر در آب پخش نمی شود. چگونه ممکن است این سیال هم در فضای فاز پخش شود و هم چگالی آن ثابت باقی بماند؟ پاسخ اش را می توان در شکل (۱۲) دید. مساحت سطحی که سیال اشغال می کند همیشه ثابت و در نتیجه چگالی آن نیز ثابت است اما این شکل این لکه یا شکل این سطح به مرور تغییر کرده، رشته رشته شده و نهایتاً تمام سطح را در بر می گیرد. این خاصیت آمیختگی نام دارد. به این ترتیب آمیختگی باعث می شود که خاصیت ارگودیک با تراکم ناپذیری سیال سازگار باشد.

۴ ملاحظات کلی در باره تعداد میکرواحالت ها

اگر همه میکرواحالت ها با احتمال یکسان اشغال شده باشند، پس برای محاسبه احتمال اشغال هر میکرواحالت کافی است که تعداد کل میکرواحالت ها را محاسبه کنیم. اگر این تعداد را با Ω نشان دهیم، آنگاه احتمال اشغال هر میکرواحالت برابر با $P = \frac{1}{\Omega}$ خواهد شد و ما خواهیم توانست متوسط کمیت های مربوط به یک سیستم فیزیکی را محاسبه کنیم. البته در این جا فرض کرده ایم که تعداد میکرواحالت ها بسیار بزرگ ولی به هر حال متناهی است. چنانچه میکرواحالت ها یک پیوستار را تشکیل داده باشند، به جای احتمال از چگالی احتمال صحبت می کنیم اگر چه راه بهتر این است که همواره با گسسته کردن فضای میکرواحالت ها آنها را به صورت متناهی در بیاوریم. در ادامه این درس خواهیم دید که واقعا برای تعیین بسیاری از خواص ترمودینامیکی یک سیستم احتیاجی به محاسبه تعداد دقیق میکرواحالت ها نداریم. در واقع خواهیم دید که شمارش دقیق میکرواحالت ها تنها برای محاسبه انتروپی لازم است و برای تعیین دیگر مشخصات ترمودینامیکی تنها مهم است که بستگی Ω را به انرژی و حجم و دیگر پارامترهای مهم داخلی و خارجی سیستم بدانیم. اغلب اوقات این بستگی ها را می توان با استدلال های ساده ای بدست آورد. می دانیم برای سیستمی که از N ذره متحرک تشکیل شده، هر وضعیت با یک نقطه با مختصات $(\vec{r}_1, \dots, \vec{r}_N, \vec{p}_1, \dots, \vec{p}_N)$ مشخص می شود. فرض می کنیم که انرژی گاز با دقت ΔE تعیین شده است و مقدار آن بین E و $E + \Delta E$ است. در این صورت حجمی از فضای فاز که در دسترس گاز است عبارت است از

$$\mathcal{V}(E, \Delta E) = \int_{E \leq H_0 \leq E + \Delta E} d^N \vec{r} d^N \vec{p}. \quad (31)$$

هرگاه این حجم را بر حجم سلول واحدی از فضای فاز (که بعدا آن را مشخص خواهیم کرد تقسیم کنیم)، تعداد حالت های در دسترس تعیین خواهد شد. اما بیاید به جای این کمیت، تعداد کل میکرواحالت هایی را حساب کنیم که انرژی آنها از یک مقدار معین مثل E کمتر است. برای این کار باید حجم زیر را حساب کنیم:

$$\mathcal{V}(E) = \int_{H_0 \leq E} d^N \vec{r} d^N \vec{p}. \quad (32)$$

از نظر ابعادی بدون محاسبه هم می توانیم بگوییم که این حجم چنین چیزی است:

$$\mathcal{V}(E, \Delta E) = C_N V^N E^{\frac{3N}{2}} \quad (33)$$

حال از خود می پرسیم که میکرواحالت ها در کدام قسمت از این حجم متمرکز شده اند. برای پاسخ به این سوال بیاید نسبت زیر را حساب کنیم:

$$\frac{\mathcal{V}(E - \Delta E)}{\mathcal{V}(E)} = \left(\frac{E - \Delta E}{E} \right)^{\frac{3N}{2}} \quad (34)$$

اما هر چقدر هم که ΔE نسبت به E کوچک باشد (مثلا از مرتبه 10^{-10} یا 10^{-15} که عملا غیر ممکن است هیچگاه در آزمایش به چنین دقتی برسیم) طرف راست کمیت بالا به سمت صفر میل می کند و خواهیم داشت:

$$\frac{\mathcal{V}(E - \Delta E)}{\mathcal{V}(E)} \rightarrow 0 \quad N \gg \gg 1. \quad (35)$$

معنای این حرف این است که میکرواحالت ها عملا در پوسته بسیار بسیار نازکی حول انرژی E جمع شده اند و فرقی نمی کند که آیا ما $\Omega(E, \Delta E)$ را حساب می کنیم یا $\Omega(E)$ را زیر این دو کمیت تفاوتی با هم ندارند:

$$\Omega(E) = \Omega(E, \Delta E). \quad (36)$$

شکل (۱۳) به صورت شماتیک وضعیت را نشان می دهد. با نگاهی به فرم Ω می بینیم آنچه که در باره انرژی گفتیم در مورد حجم نیز صادق است.

■ تمرین: نشان دهید که وقتی تعداد ذرات یا در واقع ΔN خیلی زیاد است، آنگاه

$$\frac{\Omega(N - \Delta N, V, E)}{\Omega(N, V, E)} \rightarrow 0. \quad (37)$$

به این ترتیب از این به بعد در طول درس ما همواره $\Omega(N, V, E)$ را حساب می کنیم و خیلی از اوقات نیز آن را با نماد Ω نشان می دهیم بدون اینکه نگران عدم دقت های ΔE ، ΔN و ΔV باشیم.

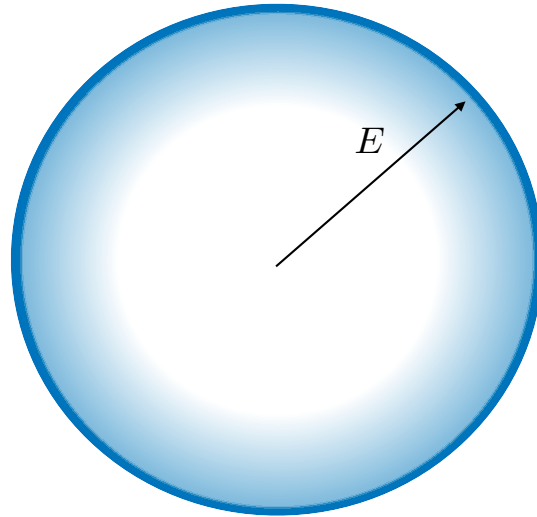
درس مهمی که از مثال بالا یاد گرفتیم این است که شکل تابعی Ω چگونه به حجم یا انرژی بستگی دارد. در همه مثال ها این بستگی به صورت زیر است:

$$\Omega = A_N V^N E^{N'} \quad (38)$$

که در آن N' عددی است از مرتبه N .

■ نشان دهید که برای یک گاز ایده آل در d بعد، $N' = \frac{d}{2}N$ است.

بنابراین Ω تابعی است که بستگی بسیار بسیار شدیدی به متغیرهای خود یعنی انرژی یا حجم و دیگر مختصات دارد. مسئله زیر به شما نشان می دهد که وقتی تنها کسر کوچکی به انرژی یک سیستم اضافه می کنیم تعداد میکرواحالت ها به چه صورتی اضافه می شود.



شکل ۱۳: یک شکل نمونه از میکروحالت های در دسترس یک سیستم دلخواه. عملاً تعداد میکروحالت های با کمتر از یک انرژی معین همان تعدادی است که در یک پوسته خیلی خیلی نازک در اطراف آن انرژی جمع شده اند. بنابراین همیشه می توان به جای $\Omega(E, \Delta E)$ از $\Omega(E)$ استفاده کرد.

■ تمرین: فرض کنید که انرژی سیستمی را به اندازه یک درصد اضافه می کنیم، بدون اینکه حجم یا بقیه پارامترها را تغییر دهیم. حساب کنید که تعداد میکروحالت ها چند برابر می شود اگر تعداد ذرات سیستم یکی از مقادیر زیر باشد:

$$N = 100, \quad N = 1000, \quad N = 10000, \quad N = 100000. \quad (39)$$

در واقع برای سیستمی با ده هزار ذره فقط با افزودن یک درصد انرژی تعداد میکروحالت ها به اندازه نسبت زیر زیاد می شود:

$$\frac{\Omega_2}{\Omega_1} = \left(\frac{1.01}{1.0}\right)^{10000} \approx 1.6 \times 10^{43}. \quad (40)$$

یعنی برای سیستمی به این کوچکی با افزودن تنها یک درصد به انرژی تعداد میکروحالت های در دسترس 10^{43} برابر می شود. همین ویژگی در مورد حجم نیز وجود دارد.

۵ بدست آوردن روابط ترمودینامیکی از آنزامل میکروکانونیک

تا کنون همه توجه ما معطوف به این بوده که اصل اساسی مکانیک آماری را بفهمیم. حالا نوبت آن است که ببینیم چگونه می توانیم از آنزامل میکروکانونیک برای استخراج خواص ترمودینامیکی یک دستگاه ماکروسکوپی استفاده کنیم. برای مثال یک گاز یا سیال را در یک سیستم بسته در نظر بگیرید که متغیرهای ماکروسکوپی اش انرژی، حجم و تعداد ذرات باشد. هرگاه که در این دستگاه مقدار کمیتی مثل O را اندازه می گیریم (با توجه به اینکه سیستم مورد نظر ما در میکروحوالت های متعدد و بی شمار قرار می گیرد) مثل آن است که این کمیت را برای یکی های متعدد اندازه گیری کرده و متوسط آن را به عنوان نتیجه آزمایشگاهی و تجربی اختیار می کنیم. یعنی قرار می دهیم،

$$O = \frac{1}{N} \sum_i O_i$$

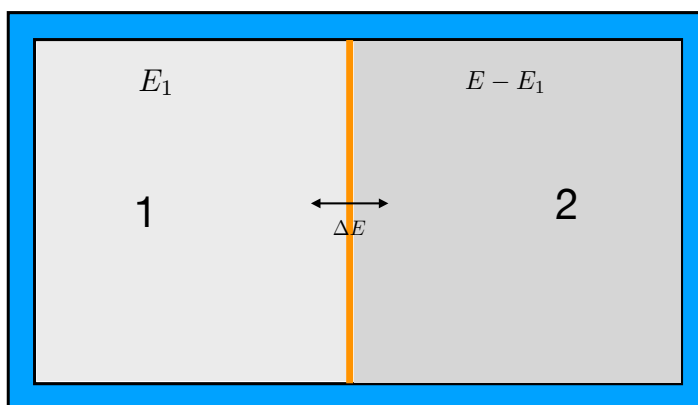
که در آن O_i مقدار کمیت O برای وقتی است که سیستم در میکروحوالت i ام است. این مجموعه ذهنی را یک آنزامل میکروکانونیک ^۶ می خوانیم. پس از این مقدمات آماده ایم که به استفاده از اصل بنیادی مکانیک آماری پردازیم.

نکته ای که در مورد تعداد میکروحوالت ها مهم است این است که تعداد آنها با افزایش تعداد ذرات به شدت و به صورت نمایی رشد می کند. این موضوع را می توان در مثال های متعددی که در پی می آید به وضوح دید. بنابراین رابطه Ω و تعداد ذرات از نوع $\alpha^N \sim \Omega$ است. دقت کنید که در اینجا N از مرتبه عدد آوگادروست که نشان می دهد این تابع به چه شدتی صعودی است. در نتیجه آن خواهیم داشت $\ln \Omega \sim N \ln \alpha$. در این رابطه α کمیتی است که بر حسب قیود خارجی نظیر انرژی E ، حجم V و نظایر آن مشخص می شود.

کمیت $\ln \Omega$ تابعی است از قیود خارجی و ماکروسکوپی ای که بر سیستم بسته حاکم است. برای یک سیستم بسته مقدار انرژی ثابت و مشخص است. بنابراین $\ln \Omega$ حتماً تابع E و N است. برای یک گاز $\ln \Omega$ تابع حجم نیز خواهد بود. برای آنکه نقش $\ln \Omega$ را بفهمیم دو سیستم ۱ و ۲ را در نظر می گیریم که با یکدیگر مبادله انرژی می کنند. سیستم (۱+۲) یک سیستم بسته و در حال تعادل ترمودینامیکی است. طبیعاً بخش های ۱ و ۲ نیز در حال تعادل ترمودینامیکی با خود و با یکدیگر هستند. کمیت های ماکروسکوپی این دو سیستم ثابت و است و تغییر نمی کند. اگر چه انرژی کل این مجموعه مقدار ثابت E است ولی سیستم های یک و دو علی الاصول می توانند هر انرژی ای داشته باشند به شرطی که مجموع آنها مقدار ثابت E باشد، شکل (۱۴). سوالی که با آن روبرو هستیم آن است که در حالت تعادل انرژی بین این دو سیستم چگونه توزیع می شود.

ماکروحوالتی را در نظر بگیرید که در آن انرژی سیستم ۱ برابر با E_1 و انرژی سیستم ۲ برابر با E_2 است. تعداد میکروحوالت های وابسته به این

Microcanonical Ensemble^۶



شکل ۱۴: دیواره وسط ثابت است و حرکت نمی کند ولی گرمابرابر است و باعث تبادل انرژی بین دو قسمت چپ و راست می شود. سوال این است که این سیستم مرکب چه موقع به حالت تعادل می رسد.

ماکروحالت برابر است با :

$$\Gamma(E_1) := \Omega_1(E_1)\Omega_2(E_2) = \Omega_1(E_1)\Omega_2(E - E_1) \quad (41)$$

و تعداد کل میکروحالت ها برابر است با:

$$\Omega = \sum_{E_1} \Omega_1(E_1)\Omega_2(E - E_1). \quad (42)$$

■ یادآوری: تعداد میکروحالت ها یعنی Ω تابعی از متغیرهای N ، E ، V و احتمالا پارامترهای دیگر است. بنابراین باید بنویسیم

$\Omega = \Omega(N, E, V)$. در ادامه این درس فقط آن پارامتری را در Ω می نویسیم که در بحث مورد نظر برای ما مهم است.

بنابر اصل موضوع مکانیک آماری، حالت تعادل حالتی است که تعداد میکروحالت های وابسته به آن از بقیه حالت ها بیشتر باشد. بنابراین برای پیدا کردن حالت تعادل کافی است که ببینیم عبارت $\Omega_1(E_1)\Omega_2(E - E_1)$ به ازای کدام E_1 مقدار بیشینه به خود می گیرد. با توجه به

آنچه که در مورد بستگی Ω به انرژی دیدیم، واضح است که تابع $\Omega_1(E_1)$ نسبت به E_1 به شدت صعودی و تابع $\Omega_2(E - E_1)$ نسبت به E_1 به شدت نزولی است. حاصل این است که تعداد میکرواحالت ها حول مقدار بیشینه به شدت و در هر دو طرف افت می کند. این موضوع را کمی بعد به روشنی بیشتری خواهیم دید. برای اینکه مقدار بیشینه $\Gamma(E_1)$ را پیدا کنیم نسبت به E_1 مشتق گرفته و مساوی صفر قرار می دهیم، یعنی

$$\frac{\partial}{\partial E_1} \Gamma(E_1) = 0 \quad (43)$$

و یا

$$\frac{\partial}{\partial E_1} \Omega_1(E_1) \Omega_2(E - E_1) + \Omega_1(E_1) \frac{\partial}{\partial E_1} \Omega_2(E - E_1) = 0. \quad (44)$$

اما از آنجا که $E_2 = E - E_1$ می دانیم که

$$\frac{\partial}{\partial E_1} \Omega_2(E - E_1) = - \frac{\partial}{\partial E_2} \Omega_2(E_2) \quad (45)$$

که از آن نتیجه می شود نقطه تعادل نقطه ای است که در آن شرط زیر برقرار باشد:

$$\left(\frac{\partial \ln \Omega_1(E_1)}{\partial E_1} \right)_{N_1, V_1} = \left(\frac{\partial \ln \Omega_2(E_2)}{\partial E_2} \right)_{N_2, V_2}. \quad (46)$$

این تساوی در یک مقدار مشخص انرژی \bar{E}_1 رخ می دهد و این مقدار انرژی نشان می دهد که در حالت تعادل انرژی چگونه بین دو سیستم توزیع می شود.

حال یک آزمایش فکری دیگر را انجام می دهیم. در این آزمایش سیستم های یک و دو با دیواره ای از هم جدا شده اند که متحرک است. می خواهیم ببینیم که در حالت تعادل یعنی وقتی که دیواره می ایستد و دیگر مبادله حجم و انرژی رخ نمی دهد چه شرطی برقرار است. بازهم مجموعه دو سیستم یک سیستم بسته است. بنابراین دو سیستم ۱ و ۲ علاوه بر انرژی حجم نیز مبادله می کنند و بر روی یکدیگر کار انجام می دهند. این بار بستگی Ω را به E و V هر دو می نویسیم. مطابق با اصل موضوع اساسی، حالت تعادل، آن ماکروحالتی است که بیشترین تعداد میکرواحالت های متناظر را داشته باشد. بنابراین $\ln(\Omega_1(E_1, V_1) \Omega_2(E - E_1, V - V_1))$ را بیشینه می کنیم. با مشتق گیری نسبت به هر دو متغیر E_1 و V_1 و استفاده از رابطه ی ۱ این بار رابطه اضافه زیر را نیز بدست می آوریم:

$$\left(\frac{\partial \ln \Omega_1}{\partial V_1} \right)_{N_1, E_1} = \left(\frac{\partial \ln \Omega_2}{\partial V_2} \right)_{N_2, E_2}. \quad (47)$$

هرگاه آزمایش سومی را انجام دهیم که در آن سیستم های ۱ و ۲ با دیواره ای از هم جدا شده باشند که علاوه بر مبادله انرژی و حجم، بتوانند ذره نیز با هم مبادله کنند با تکرار استدلال فوق به این نتیجه میرسیم که در حال تعادل شرط

$$\left(\frac{\partial \ln \Omega_1}{\partial N_1}\right)_{E_1, V_1} = \left(\frac{\partial \ln \Omega_2}{\partial N_2}\right)_{E_2, V_2} \quad (48)$$

نیز می بایست برقرار باشد.

اما می دانیم که وقتی دو سیستم در شرایط فوق در کنار هم قرار می گیرند نهایتاً در وضعیتی به حال تعادل می رسند که دما، فشار و پتانسیل شیمیایی آنها با هم مساوی باشد، یعنی

$$T_1 = T_2, \quad P_1 = P_2, \quad \mu_1 = \mu_2. \quad (49)$$

از روابط ترمودینامیکی می دانیم که

$$dE = TdS - PdV + \mu dN \quad (50)$$

و یا

$$dS = \frac{1}{T}dE + \frac{P}{T}dV - \frac{\mu}{T}dN, \quad (51)$$

و در نتیجه مساوی بودن P, T و μ برای سیستم های ۱ و ۲ در حالت تعادل به این معنی است که:

$$\begin{aligned} \left(\frac{\partial S_1}{\partial E_1}\right)_{N_1, V_1} &= \left(\frac{\partial S_2}{\partial E_2}\right)_{N_2, V_2}, \\ \left(\frac{\partial S_1}{\partial V_1}\right)_{N_1, E_1} &= \left(\frac{\partial S_2}{\partial V_2}\right)_{N_2, E_2}, \\ \left(\frac{\partial S_1}{\partial N_1}\right)_{E_1, V_1} &= \left(\frac{\partial S_2}{\partial N_2}\right)_{E_2, V_2}. \end{aligned} \quad (52)$$

از مقایسه این روابط با روابط (48) و (49)

و توجه به این که V, E, N متغیرهای مستقل هستند نتیجه می گیریم که S می بایست ضریب ثابتی از $\ln \Omega$ باشد و این ضریب می بایست مستقل از V, E, N باشد. هم چنین از آنجایی که این شرایط تعادل را می توانستیم برای هر دو سیستم متفاوتی بنویسیم، نتیجه می گیریم که این



شکل ۱۵: سنگ مزار لودیک بولتزمان در وین که رابطه جاودانه او روی آن حک شده است.

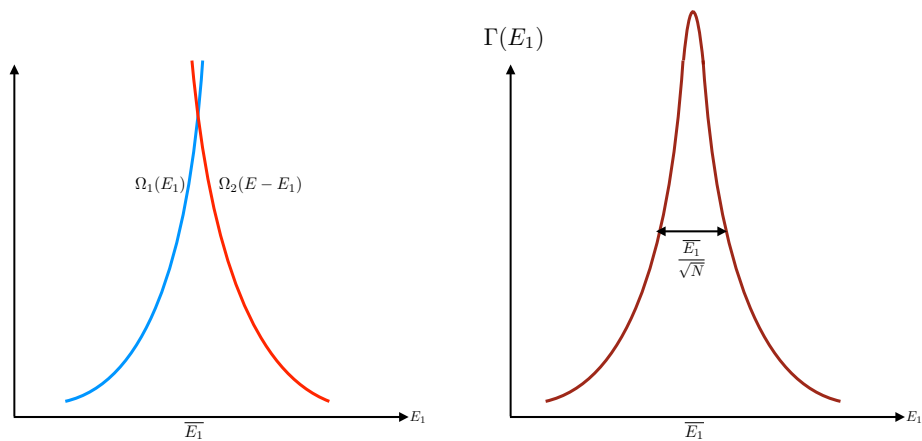
ضریب می بایست به طور کلی مستقل از نوع سیستم ها و در نتیجه می بایست یک ثابت جهانی باشد. بنابراین خواهیم داشت:

$$S = k \ln \Omega. \quad (53)$$

این رابطه می توانست به صورت $S = k \ln \Omega + c$ نوشته شود، ولی ثابت c می بایست برابر با صفر انتخاب شود که با تصویری که ما از آنتروپی به عنوان میزان بی نظمی داریم همخوان باشد، زیرا انتظار داریم در شرایطی که تعداد میکروحالت های در دسترس سیستم برابر با ۱ باشد، آنتروپی مساوی صفر شود. علاوه بر آن تنها به این صورت است که آنتروپی به صورت یک کمیت فزونور در می آید زیرا برای یک سیستم مرکب خواهیم داشت:

$$S_{AB} = k \ln \Omega_{AB} = k \ln \Omega_A \Omega_B = k \ln \Omega_A + k \ln \Omega_B = S_A + S_B. \quad (54)$$

رابطه (۵۳) یک رابطه مهم و اساسی است و بیان می کند که هرگاه بتوانیم تعداد میکروحالت ها را بدست آوریم می توانیم از آنجا آنتروپی و در نتیجه همه کمیت های ترمودینامیکی را محاسبه کنیم. اغلب اوقات لازم نیست مقدار دقیق Ω را محاسبه کنیم و دانستن نحوه بستگی آن به متغیرهای ماکروسکوپی کفایت می کند. در بخش آینده با مثال های متعددی آشنا خواهیم شد.



شکل ۱۶: $\Gamma(E_1)$ حاصل ضرب منحنی آبی رنگ و منحنی قرمز رنگ است و با توجه به صعودی بودن خیلی شدید منحنی های قرمز و آبی واضح است که تابع $\Gamma(E_1)$ تابعی خیلی تیز است. این که این تابع چه مقدار تیز است و پهنای آن چقدر است در متن درس توضیح داده شده است.

۱.۵ افت و خیز

آیا انرژی واقعا به طور دقیق بین دو سیستم توزیع می شود، یعنی سیستم شماره یک مقدار دقیق انرژی \bar{E}_1 و سیستم شماره دو مقدار دقیق انرژی $\bar{E}_2 = E - \bar{E}_1$ را اختیار می کنند، یا اینکه مقادیری نزدیک به این انرژی ها هم بین دو سیستم توزیع می شود؟ برای پاسخ به این سوال و برای اینکه ایده ای از میزان افت و خیز بدست بیاوریم بهتر است حالت ساده ای را در نظر بگیریم که در آن انرژی به تساوی بین دو سیستم پخش شده ، یعنی $\bar{E}_1 = \frac{E}{2}$ است، و تعداد ذرات دو سیستم نیز با هم مساوی است. این کار فقط برای سادگی محاسبه است و از نظر مفهومی چیزی را با این ساده سازی از دست نمی دهیم. بنابراین $\Gamma(E_1)$ در نقطه $\frac{E}{2}$ بیشینه است و ما می خواهیم مقدار Γ را در نزدیکی نقطه تعادل یعنی $\frac{E}{2}$ بفهمیم. برای این کار کافی است تابع Γ را در نزدیکی نقطه ماکزیمم بسط دهیم. راحت تر است که با $\ln \Gamma$ کار کنیم که جمعی از توابع است. بنابراین می نویسیم:

$$\ln \Gamma\left(\frac{E}{2} + \Delta\right) = \ln \Gamma\left(\frac{E}{2}\right) + \frac{1}{2} \Delta^2 \frac{\partial^2}{\partial E_1^2} \ln \Gamma(E_1) \Big|_{E_1 = \frac{E}{2}} \quad (55)$$

اما واقعا نیازی نیست که مشتق ها را دقیق حساب کنیم، کافی است که مرتبه بزرگی آنها را به یاد بیاوریم. اگر از علامت \sim برای نشان دادن مرتبه بزرگی استفاده کنیم داریم:

$$\Gamma(E_1) \sim E_1^N (E - E_1)^N \quad \ln \Gamma(E_1) \sim N \ln E_1 + N \ln(E - E_1) \quad \frac{\partial^2}{\partial E_1^2} \ln \Gamma \sim -\frac{N}{E_1^2} - \frac{N}{(E - E_1)^2} \quad (56)$$

و یا

$$\frac{\partial^2}{\partial E_1^2} \ln \Gamma \Big|_{E_1 = \frac{E}{2}} \sim -\frac{8N}{E^2}. \quad (57)$$

بنابراین می توانیم بنویسیم:

$$\ln \Gamma\left(\frac{E}{2} + \Delta\right) = \ln \Gamma\left(\frac{E}{2}\right) - \frac{1}{2\sigma^2} \Delta^2 \quad (58)$$

که در آن

$$\sigma^2 \sim \frac{E^2}{8N} \quad (59)$$

بنابراین به این نتیجه می رسیم که:

$$\Gamma\left(\frac{E}{2} + \Delta\right) = \Gamma\left(\frac{E}{2}\right) e^{-\frac{1}{2\sigma^2} \Delta^2} \quad (60)$$

بنابراین تعداد میکرواحالت ها در نزدیکی نقطه بیشینه یک تابع گاوسی است که پهنای آن برابر است با:

$$\sigma = \frac{E}{2\sqrt{2N}}. \quad (61)$$

این تابع در شکل ۱۶ نشان داده شده است. دقت کنید که این پهنای اصل کم نیست، زیرا اگر انرژی متوسط ذرات یعنی $\frac{E}{2N}$ را برابر با ϵ بگیریم، آنگاه

$$\sigma \sim \epsilon \sqrt{N} \quad \leftrightarrow \quad \sigma \sim \frac{E}{\sqrt{N}} \quad (62)$$

رابطه اول به این معناست که این تابع گاوسی در مقیاس میکروسکوپی پهنای خیلی خیلی زیادی دارد و انرژی تقسیم شده بین دو سیستم به مقدار بسیار زیادی افت و خیز دارد، افت و خیزی که از مرتبه جذر تعداد ذرات است. اما رابطه دوم به این معناست که در مقیاس ماکروسکوپی مقدار افت و خیز بی اندازه ناچیز است زیرا با عکس مجذور تعداد ذرات متناسب است. آنچه که در مورد افت و خیز انرژی گفتیم با همین نوع استدلال در مورد افت و خیز حجم و تعداد ذرات نیز برقرار است.

۶ بررسی چند سیستم ساده با انزامل میکروکانونیک

در این بخش چند سیستم ساده را در انزامل میکروکانونیک مطالعه می کنیم و خواص ترمودینامیکی آنها را بدست می آوریم.

۱.۶ گاز ایده آل

هامیلتونی این گاز برابر است با:

$$H_0 = \sum_{i=1}^N \frac{\vec{p}_i^2}{2m} \quad (۶۳)$$

فضای فاز چنین سیستمی یک فضای $6N$ بعدی با مختصات $(\vec{r}_1, \dots, \vec{r}_N, \vec{p}_1, \dots, \vec{p}_N)$ است. در این صورت حجم فضای در دسترس عبارت است از:

$$\mathcal{V} = \int_{H_0 \leq E} d^N \vec{r} d^N \vec{p}. \quad (۶۴)$$

اگر این ناحیه را به سلول های کوچک تقسیم کنیم که حجم هر یک از آنها برابر با v_0 باشد، تعداد میکروحالت ها متناسب با این حجم خواهد بود. بنابراین خواهیم داشت:

$$\Omega(E, N, V) = \frac{\mathcal{V}}{v_0} = \frac{1}{v_0} \int_{H_0 \leq E} d^N \vec{r} d^N \vec{p}, \quad (۶۵)$$

با استفاده از اصل عدم قطعیت می توانیم استدلال کنیم که v_0 برای سیستمی که دارای N ذره در فضای سه بعدی است، برابر با h^{3N} است. انتگرال گیری روی $d^N \vec{r}$ ضرب V^N را تولید می کند که در آن V حجم ظرفی است که گاز در آن محصور شده است. انتگرال روی تکانه ها حجم ناحیه ای را مشخص می کند که بین یک پوسته ی کروی در فضای $3N$ بعدی است، شکل (۱۷). معادله $H = E$ یا $p_1^2 + p_2^2 + \dots + p_{3N}^2 = 2mE$ معادله سطح یک کره است که در فضای $3N$ بعدی قرار گرفته و شعاع آن $(2mE)^{\frac{1}{2}}$ است.

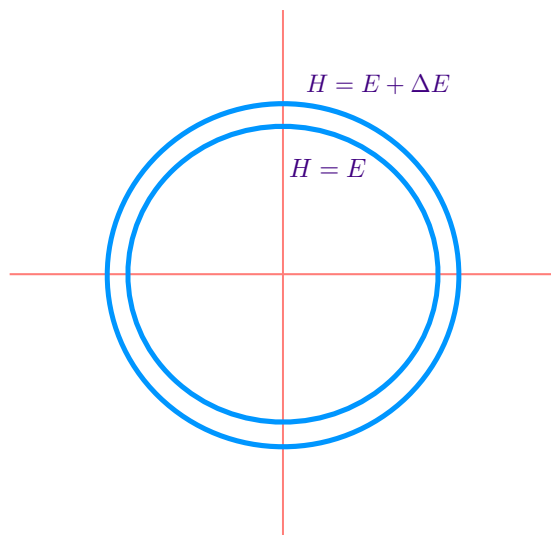
اگر حجم یک کره N بعدی به شعاع R را با $V_N(R)$ نشان دهیم، داریم:

$$V_N(R) = A_N R^N, \quad (۶۶)$$

که در آن A_N ضریب عددی مستقل از R است که می توان آن را با محاسبه انتگرال های مربوطه بدست آورد.

در ضمیمه این درس ثابت A_N را محاسبه کرده ایم:

$$A_N = \frac{\pi^{\frac{N}{2}}}{(\frac{N}{2})!} \quad (۶۷)$$



شکل ۱۷: قسمتی از فضای فاز که در دسترس گاز ایده آل است منطقه بین دو کره است.

با این مقدمات خواهیم داشت:

$$\Omega(E, N, V) = \frac{A_{3N}}{h^{3N}} V^N (\sqrt{2mE})^{\frac{3N}{2}}. \quad (68)$$

و یا پس از ساده کردن:

$$\Omega(E, N, V) = V^N \frac{1}{\left(\frac{3N}{2}\right)!} \left(\frac{2\pi mE}{h^2}\right)^{\frac{3N}{2}} \quad (69)$$

■ تمرین: تعداد میکرواحالت ها را برای یک گاز ایده آل دو بعدی حساب کنید.

در این مثال سعی کردیم که تعداد میکرواحالت ها را نسبتاً به طور دقیق (یعنی با محاسبه ضرایب عددی) حساب کنیم. ولی حال می توانیم به

رابطه اولیه یعنی رابطه (۶۴) برگردیم و استدلال کنیم که Ω از نظر ابعادی می بایست چنین چیزی باشد:

$$\Omega = CV^N E^{\frac{3N}{2}} \quad (70)$$

و در نتیجه

$$S = k \ln \Omega = C' + kN \ln V + \frac{3kN}{2} \ln E \quad (71)$$

که در آن C' عددی ثابت است که بستگی به انرژی و حجم ندارد. بدون دانستن این عدد البته نمی توانیم مقدار دقیق انتروپی را حساب کنیم اما نکته این است که بدون دانستن این عدد نیز می توانیم خصوصیات مهم ترمودینامیکی این سیستم را حساب کنیم، زیرا این خصوصیات بر حسب مشتق انتروپی بیان می شوند و نه خود انتروپی. در واقع داریم

$$\frac{1}{T} = \left(\frac{\partial S}{\partial E} \right)_{V,N} \rightarrow \frac{1}{T} = \frac{3kN}{2E} \rightarrow E = \frac{3N}{2} kT, \quad (72)$$

و

$$\frac{P}{T} = \left(\frac{\partial S}{\partial V} \right)_{E,N} \rightarrow \frac{P}{T} = \frac{kN}{V} \rightarrow PV = NkT. \quad (73)$$

به این ترتیب با یک محاسبه ساده توانسته ایم انرژی و هم چنین معادله حالت گاز ایده آل را حساب کنیم. این محاسبه هم چنین به ما امکان می دهد که با مقایسه با آزمایش معادله حالت گاز ایده آل، ثابت جهانی بولتزمن k را تعیین کنیم.

$$k = 1.38 \times 10^{-23} \text{ Joule/Kelvin}. \quad (74)$$

۲.۶ شمارش میکروحالت های یک گاز ایده آل با استفاده از مکانیک کوانتومی

به نظر می رسد که روش بالا برای شمارش تعداد میکروحالت ها چندان طبیعی و خالی از اشکال نیست. برای محاسبه تعداد میکروحالت ها ما حجم فضای فاز را بر h^{3N} تقسیم کردیم و مبنای این عمل خود را نیز اصل عدم قطعیت قرار دادیم ولی چرا h^3 و نه مثلاً h^{3N} یا یک فاکتور دیگر؟ طبیعی است که این روش نیمه کلاسیک کاستی هایی داشته باشد و در چارچوب آن نتوان به این سوال و سوالهای مشابه پاسخ گفت. آیا روش دیگری برای شمارش تعداد میکروحالت ها وجود دارد؟ پاسخ این سوال مثبت است و مبتنی است بر یک استفاده دقیق تر از مکانیک کوانتومی. برای این کار یک ذره را در یک اتاقک با حجم V در نظر می گیریم. اتاقک را به صورت یک مکعب با ابعاد L در نظر می گیریم به طوریکه $V = L^3$. در مکانیک کوانتومی می دانیم که سطوح انرژی این ذره در این چاه عبارتند از:

$$E_{n_1, n_2, n_3} = \frac{\hbar^2 \pi^2}{2m L^2} (n_1^2 + n_2^2 + n_3^2) \quad (75)$$

که در آن n_1, n_2, n_3 اعداد صحیح نامنفی هستند. حال اگر N ذره در درون این اتاقک داشته باشیم که باهم برهم کنش نداشته باشند، آنگاه انرژی کل این ذرات برابر با مجموع انرژی تک تک ذرات خواهد بود. در نتیجه انرژی کل به جای ۳ عدد کوانتومی با $3N$ عدد کوانتومی مشخص

می شود، یعنی:

$$E_{\mathbf{n}} = \frac{\hbar^2 \pi^2}{2m L^2} \sum_{i=1}^{3N} n_i^2. \quad (76)$$

حال هر نقطه \mathbf{n} با مولفه های $(n_1, n_2, \dots, n_{3N})$ در فضای $3N$ بعدی یک میکروحالت را نشان می دهد. این $3N$ عدد می گویند که N ذره ی گاز در کدام سطح انرژی توزیع شده اند. برای شمارش میکروحالت هایی که انرژی آنها از E کمتر است، کافی است که تعداد نقاطی را بشماریم که در رابطه ی $\frac{\hbar^2 \pi^2}{2m L^2} \sum_{i=1}^{3N} n_i^2 \leq E$ صدق می کنند. از آنجا که هر نقطه در شبکه بالا یک سلول به حجم 1 را اشغال می کند و از آنجا که تنها می بایست n_i های مثبت را در نظر بگیریم، خواهیم داشت:

$$\tilde{\Omega}(N, E, V) = \frac{1}{2^{3N}} V_{3N} \left(R = \left(\frac{2mEL^2}{\hbar^2 \pi^2} \right)^{1/2} \right) \quad (77)$$

ضریب $\frac{1}{2^{3N}}$ برای در نظر گرفتن n_i های مثبت قرار داده شده است. با در نظر گرفتن رابطه حجم کره $3N$ بعدی (نگاه کنید به ضمیمه درس) و این که $V = L^3$ بدست می آوریم:

$$\tilde{\Omega}(N, E, V) = \frac{1}{2^{3N}} \frac{\pi^{3N/2}}{(3N/2)!} \left(\frac{2mE}{\hbar^2 \pi^2} \right)^{3N/2} V^N \quad (78)$$

و یا پس از ساده کردن

$$\tilde{\Omega}(N, E, V) = V^N \frac{1}{\left(\frac{3N}{2}\right)!} \left(\frac{2\pi mE}{h^2} \right)^{3N/2}, \quad (79)$$

که با رابطه (69) یکی است.

محاسبه ای که تا کنون برای گاز ایده آل یعنی یک سیستم ساده و بدون برهم کنش انجام داده ایم می بایست خواننده را متقاعد کرده باشد که محاسبه Ω برای یک سیستم دلخواه با برهم کنش های بین ذرات تا چه اندازه می تواند دشوار و شاید هم غیر ممکن باشد. برای گاز ایده آل می توانستیم حجم یک کره با بعد دلخواه را حساب کنیم، اما برای وقتی که هامیلتونی دلخواه است و جمله پتانسیل نیز دارد محاسبه حجم فضای در دسترس که شکل خیلی پیچیده و ناشناخته ای دارد می تواند بسیار دشوار باشد. البته یک نکته مهم را یاد گرفتیم و آن اینکه محاسبه ضریب عددی ای که در Ω قرار دارد برای محاسبه انرژی و معادله حالت اهمیت ندارد. بنابراین لازم نیست که به خود زحمت محاسبه خیلی دقیق Ω را بدهیم، تنها کافی است که بستگی آن را به انرژی و حجم یا بسته به نوع مسئله بستگی آن را به کمیت های فیزیکی تعیین کنیم. به این ترتیب در مثال هایی که در پی می آید و همگی متکی بر استفاده از آنزامل میکروکانونیک هستند، همیشه همین روش را دنبال می کنیم. یعنی حجم ناحیه در دسترس

از فضای فاز را تعیین می کنیم. ضرایب عددی ای که ناشی از سلول بندی این ناحیه هستند و هم چنین ضرایب عددی ای را که ناشی از محاسبه دقیق حجم هستند، همه را در یک ضریب A جمع می کنیم. اغلب نیز از آنالیز ابعادی ولی با دقت استفاده می کنیم.

۳.۶ گاز ایده آل فوق نسبیتی

برای گازی که بسیار داغ شده و انرژی ذرات آنقدر به طور فوق العاده ای زیاد شده باشد، مثل گاز در یک پلاسما یا گازی که در لایه های یک ستاره قرار دارد، رابطه انرژی و تکانه برای هر ذره بجای $E = \frac{p^2}{2m}$ به صورت دقیق تر $E = \sqrt{p^2 c^2 + m^2 c^4}$ نوشته می شود. هرگاه $p \gg mc$ باشد، می توان نوشت:

$$E \approx pc \quad (۸۰)$$

در این صورت خواهیم داشت:

$$H \approx p_1 c + p_2 c + \dots + p_N c. \quad (۸۱)$$

می دانیم که

$$\tilde{\Omega} \sim V^N \int_{0 \leq p_1 + p_2 + \dots + p_N \leq \frac{E}{c}} d^N \vec{p}, \quad (۸۲)$$

که در آن

$$d^N \vec{p} = dp_1 dp_2 \dots dp_N,$$

و

$$d\vec{p} = p^2 dp d\sigma.$$

در این رابطه $d\sigma$ نشان دهنده انتگرال روی زاویه فضایی ای است که تکانه \vec{p} می تواند اختیار کند. بنابراین رابطه (۸۲) به صورت زیر در می آید:

$$\tilde{\Omega} \sim V^N \int_{0 \leq p_1 + p_2 + \dots + p_N \leq \frac{E}{c}} p_1^2 p_2^2 \dots p_n^2 dp_1 dp_2 \dots dp_n d\sigma_1 d\sigma_2 \dots d\sigma_N. \quad (۸۳)$$

با تغییر متغیر $p_i = x_i \frac{E}{c}$ معلوم می شود که این انتگرال متناسب است با $V^N E^{3N}$ و ضریب تناسب نیز یک انتگرال تماماً هندسی است که نیازی به محاسبه آن نیست. بنابراین خواهیم داشت

$$S = k \ln \Omega = C' + kN \ln V + 3Nk \ln E \quad (۸۴)$$

و در نتیجه

$$\begin{aligned} \left(\frac{\partial S}{\partial E}\right)_{V,N} &= \frac{1}{T} \quad \rightarrow \quad E = 3NkT, \\ \left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_{E,N} &= \frac{P}{T} \quad \rightarrow \quad PV = NkT. \end{aligned} \quad (85)$$

بنابراین گاز فوق نسبیتی از همان معادله حالت گاز ایده آل تبعیت می کند ولی رابطه انرژی آن تغییر یافته است.

۴.۶ مدل ساده از یک جامد مغناطیسی

یک ماده پارامغناطیس متشکل از دوقطبی های مغناطیس دائمی است. اندازه این دوقطبی ها مقدار μ است ولی جهت آن ها در غیاب میدان مغناطیسی کاملاً درهم و برهم است به طوری که مقدار مغناطش کل برابر با صفر است. میدان مغناطیسی باعث می شود که دوقطبی ها در امتداد میدان قرار گیرند ولی این هم امتداد شدن به دلیل افت و خیز حرارتی کامل نیست. بنابراین میزان مغناطش ناشی از موازنه دو عامل است، یکی میدان مغناطیسی که سعی می کند به دوقطبی ها نظم بدهند و دیگری دما که آنها را بی نظم می کند. پارامتری که این موازنه را تعیین می کند می بایست یک پارامتر بدون بعد باشد که از μB و T ساخته شده باشد و این پارامتر چیزی نیست جز $\frac{\mu B}{kT}$. برای آنکه این مسئله را به صورت تحلیلی و دقیق مطالعه کنیم و برای سادگی فرض می کنیم که ممان های مغناطیسی در امتداد z قرار گرفته اند و تنها جهت آنها تصادفی است. بعداً می توانیم مدل های واقعی تر را که در آنها امتداد ممان ها نیز تصادفی است، نیز مطالعه کنیم.

هامیلتونی سیستمی متشکل از N ممان مغناطیسی در میدان مغناطیسی به اندازه B برابر است با:

$$H = - \sum_{i=1}^N \mu_i B \quad (86)$$

که در آن $\mu_i = \pm\mu$ در آنزامل میکروکانونیک می بایست Ω را برای انرژی ثابت E و تعداد ذرات N پیدا کنیم. اگر N_+ تعداد ممان های $+$ و N_- تعداد ممان های $-$ باشد، داریم:

$$E = -\mu B(N_+ - N_-) \quad , \quad N = N_+ + N_- \quad (87)$$

که از آن بدست می آوریم:

$$N_+ = \frac{1}{2}\left(N - \frac{E}{\mu B}\right), \quad , \quad N_- = \frac{1}{2}\left(N + \frac{E}{\mu B}\right). \quad (88)$$

در نتیجه خواهیم داشت:

$$\Omega = \binom{N}{N_+}, \quad \rightarrow S = k \ln \Omega = k [\ln N! - \ln N_+! - \ln N_-!]. \quad (89)$$

و در نتیجه

$$S = k [N \ln N - N - N_+ \ln N_+ + N_+ - N_- \ln N_- + N_-]. \quad (90)$$

از آنجا که $N = N_+ + N_-$ این عبارت به شکل زیر ساده می شود:

$$S = k [N \ln N - N_+ \ln N_+ - N_- \ln N_-], \quad (91)$$

که در آن N_+ و N_- از رابطه (88) تعیین می شوند. با استفاده از رابطه ی

$$dE = TdS + MdB \quad (92)$$

و این که $\left(\frac{\partial S}{\partial E}\right)_{N,B} = \frac{1}{T}$ بدست می آوریم:

$$\frac{1}{T} = \frac{\partial S}{\partial N_+} \left(\frac{\partial N_+}{\partial E}\right)_{N,B} + \frac{\partial S}{\partial N_-} \left(\frac{\partial N_-}{\partial E}\right)_{N,B}, \quad (93)$$

و از آنجا

$$\frac{1}{T} = -k \ln N_+ \left(\frac{-1}{2\mu B}\right) - k \ln N_- \left(\frac{1}{2\mu B}\right) = \frac{1}{2\mu B} \ln \frac{N_+}{N_-} \quad (94)$$

و یا

$$\frac{1}{T} = \frac{k}{2\mu B} \ln \left(\frac{N\mu B - E}{N\mu B + E}\right), \quad (95)$$

که می توان آن را به صورت زیر نوشت:

$$E = N\mu B \tanh \frac{\mu B}{kT}. \quad (96)$$

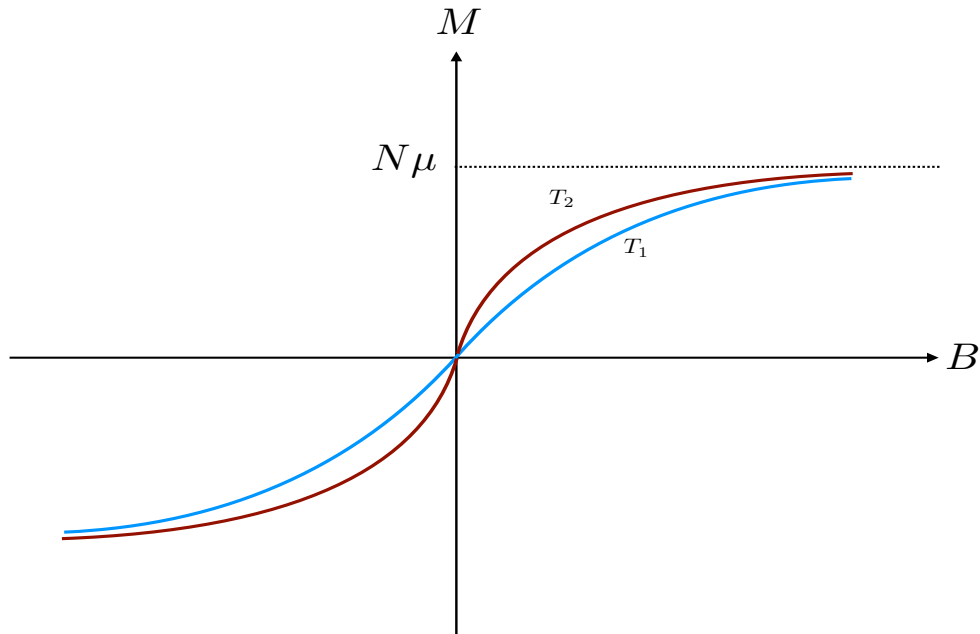
این رابطه انرژی متوسط ممان ها را در میدان مغناطیسی بدست می دهد. از آنجا که $E = MB$ می توانیم مغناطش متوسط را نیز بدست آوریم.

یعنی

$$M = N\mu \tanh \frac{\mu B}{kT}.$$

شکل (۱۸) مغناطش را بر حسب پارامتر $\frac{\mu B}{kT}$ بدست می دهد. علیرغم بیش از اندازه ای که مدل نظری ما داشت، این شکل تطابق کیفی خوبی با

آنچه که در آزمایشگاه از رفتار مغناطیسی می شناسیم دارد.



شکل ۱۸: مغناطش بر حسب دما و میدان مغناطیسی خارجی در یک سیستم ساده.

۵.۶ نوسانات یک جامد

مثالی که می‌خواهیم حل کنیم، ساده‌ترین مدل برای نوسانات اتم‌ها در یک جامد بلوری است. در یک جامد اتم‌ها در سر جای خود تقریباً ثابت اند و حول نقطه تعادل شان نوسان می‌کنند. نوسانات اتم‌ها به یکدیگر وابسته است. می‌توانیم هامیلتونی حاکم بر این نوسانات را به شکل زیر بنویسیم.

$$H = \sum_{i=1}^N \frac{\vec{P}_i^2}{2m} + \sum_{i \neq j=1}^N k_{ij} (\vec{r}_i - \vec{r}_j)^2 \quad (97)$$

که در آن \vec{r}_i بردار جابجایی اتم i ام و \vec{P}_i تکانه آن است. در دمای کم دامنه نوسانات اتم‌ها کم و در دمای زیاد دامنه نوسانات اتم‌ها کم است. افزایش دما باعث افزایش دامنه نوسانات می‌شود. در آنزامل میکروکانیک مطابق مثال‌های گذشته می‌بایست کمیت زیر را حساب کنیم:

$$\Omega(E, N, V) = A \int_{H \leq E} d^N \vec{r} d^N \vec{p} \quad (98)$$

برای محاسبه انتگرال از تغییر متغیر استفاده می کنیم. این تغییر متغیر می بایست چنان باشد که بر حسب متغیرهای جدید هامیلتونی به صورت ساده ای در آید. همواره می توان یک هامیلتونی مثل ۵ را با یک تغییر متغیر کانونیک

$$(\vec{r}_i, \vec{P}_i) \longrightarrow (Q_\alpha, P_\alpha), \quad \alpha = 1, \dots, 3N \quad (99)$$

به صورت قطری زیر در آید:

$$H = \sum_{\alpha=1}^{3N} \frac{P_\alpha^2}{2m} + \frac{1}{2} m \omega_\alpha^2 Q_\alpha^2 \quad (100)$$

که در آن ω_α ها ویژه مقدارهای ماتریس برهم کنش هستند. این ویژه مقدارها فرکانس های طبیعی این سیستم هستند. بنابراین سیستم اولیه به صورت مجموعه ای از نوسانگرهای هارمونیک بدون برهم کنش در می آید. این نوسانگرها در واقع نشان دهنده ی نوسانات وجوه طبیعی سیستم هستند. در حال حاضر پیدا کردن این ω_α ها برای ما اهمیت ندارد. ما علاقمند به محاسبه Ω هستیم که به صورت زیر در می آید.

$$\Omega = A \int_{H \leq E} d^{3N} Q d^{3N} P = A \int_{\sum_{\alpha=1}^{3N} (\frac{P_\alpha^2}{2mE} + \frac{Q_\alpha^2}{\frac{2E}{m\omega_\alpha^2}}) \leq 1} d^{3N} Q d^{3N} P \quad (101)$$

می توانیم در محاسبه انتگرال از متغیرهای بدون دیمانسیون X_α, Y_α استفاده کنیم:

$$P_\alpha = \sqrt{2mE} X_\alpha, \quad Q_\alpha = \sqrt{\frac{2E}{m\omega_\alpha^2}} Y_\alpha. \quad (102)$$

در این صورت خواهیم داشت:

$$\Omega = A \sqrt{2mE}^{3N} \prod_{\alpha=1}^{3N} \sqrt{\frac{2E}{m\omega_\alpha^2}} \times J \quad (103)$$

که در آن J یک انتگرال از متغیرهای بدون دیمانسیون است که ما نیازی به محاسبه آن نداریم. بنابراین به این نتیجه می رسیم که

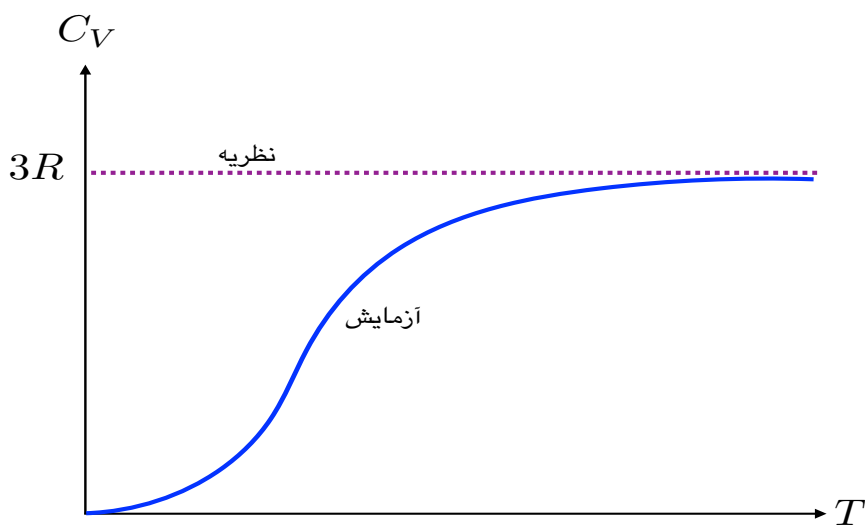
$$\Omega = C \sqrt{2mE}^{3N} \prod_{\alpha=1}^{3N} \sqrt{\frac{2E}{m\omega_\alpha^2}} \quad (104)$$

و از آنجا

$$\ln \Omega = C' + \frac{3N}{2} \ln(2mE) + \frac{1}{2} \sum_{\alpha=1}^{3N} \ln \frac{2E}{m\omega_\alpha^2} \quad (105)$$

و یا

$$S = k \ln \Omega = C'' + 3Nk \ln E - \sum_{\alpha=1}^{3N} \ln \omega_\alpha. \quad (106)$$



شکل ۱۹: ظرفیت گرمایی ویژه جامدات، تفاوت بین نظریه و مشاهده در دماهای پایین بسیار زیاد است.

از این رابطه بدست می آوریم:

$$\frac{1}{T} = \frac{\partial S}{\partial E} = \frac{3Nk}{E}, \quad E = 3NkT. \quad (107)$$

این رابطه بیان می کند که ظرفیت گرمایی ویژه یک جامد یعنی

$$C_V = \frac{\partial E}{\partial T}_V = 3Nk = 3nR \quad (108)$$

نسبت به دما ثابت است و برابر است با $3R$ به ازای هر مول از جامد. یعنی ظرفیت گرمایی ویژه (که بنابر تعریف برابر است با ظرفیت گرمایی به ازای هر مول) برابر است با $3R$. در دماهای بالا این مقدار همان چیزی است که در آزمایش نیز می بینیم، اما نتایج آزمایش در دماهای پایین بوضوح با این رابطه در تناقض است در واقع آزمایش نشان می دهد که در دماهای پایین ظرفیت گرمایی ویژه جامدات به سمت صفر میل می کند، شکل (۱۹).

این رابطه چیزی را بیان می کند که می توان آن را به محک آزمایش سپرد. اگر ظرفیت گرمایی یک جامد ناشی از نوسانات اتم ها باشد، این رابطه بیان می کند که ظرفیت گرمایی در تمام دما ها ثابت و برابر با $3Nk \text{ Joules/Kelvin}$ است. ضمناً این مقدار به نوع جامد (طیف

فرکانس ها) بستگی ندارد. در سالهای پایانی قرن نوزدهم این موضوع به یکی از معماهای بزرگ فیزیک کلاسیک تبدیل شد، زیرا آزمایش نشان می داد که ظرفیت گرمایی هر جامدی با کاهش دما به سمت صفر میل می کند. بازگشایی این معما یکی از مسیلهایی بود که نهایتاً به کشف مکانیک کوانتومی انجامید.

۷ نوسانات کوانتومی یک جامد

در دماهای پایین خصلت های کوانتومی نوسانات یک جامد بروز پیدا می کنند. دلیل این که ظرفیت گرمایی ویژه جامد، به آن شکلی که در بخش پیشین بدست آوردیم با نتایج تجربی تا به این حد تفاوت دارد این است که از این نکته مهم غفلت کرده ایم. در دماهای پایین نوسانگرها همه کوانتومی هستند، سطوح انرژی آنها گسسته است. آنچه که در مورد تبدیلات کانونیک و بیان کردن نوسانات جامد بر حسب وجوه طبیعی نوسانات گفتیم هم چنان صحیح است بجز اینکه هامیلتونی نوسانات اکنون یک عملگر هرمیتی است که می بایست ویژه مقادیرها و ویژه بردارهایش را پیدا کنیم:

$$\hat{H} = \sum_{\alpha=1}^{3N} \frac{\hat{P}_{\alpha}^2}{2m} + \frac{1}{2}m\omega_{\alpha}^2 \hat{Q}_{\alpha}^2. \quad (109)$$

همواره می توانیم یک سطح انرژی صفر را چنان تعریف کنیم که حالت پایه این هامیلتونی دارای انرژی صفر باشد. به این ترتیب طیف انرژی این سیستم نیز به صورت زیر است:

$$E_{\mathbf{n}} = \sum_{\alpha=1}^{3N} \hbar\omega_{\alpha}n_{\alpha}. \quad (110)$$

هر ویژه حالت این هامیلتونی با بردار

$3N$ مولفه ای

$$\mathbf{n} = (n_1, n_2, \dots, n_{3N})$$

مشخص می شود. سه عدد اول اعداد کوانتومی نوسانگر اول و سه عدد دوم اعداد کوانتومی نوسانگر دوم را نشان می دهند و الی اخر. ولی این تمایز اهمیتی ندارد، مهم این است که هر حالت با $3N$ عدد کوانتومی مشخص می شود. بنابراین هر نقطه با مختصات \mathbf{n} یک میکروحالت از جامد را مشخص می کند. رابطه (۱۱۰) نشان می دهد که به ازای هر مقدار انرژی تعداد بسیار زیادی میکروحالت وجود دارد. برای شمارش تعداد میکروحالت های با کمتر از یک انرژی مشخص می توانیم بازهم از روش هندسی کمک بگیریم. (دلیل این روش در شکل (۲۰) که یک مثال

خیلی ساده با دو نوسانگر را نشان می دهد، توضیح داده شده است.) به این ترتیب معلوم است که تعداد میکرواحالت های با انرژی کمتر از E عددی است از مرتبه حاصل ضرب تمام اضلاع هرم است، (شکل (۲۰)). یعنی

$$\Omega = C \prod_{\alpha=1}^{3N} \frac{E}{\hbar\omega_{\alpha}}, \quad (111)$$

و در نتیجه

$$S = k \ln \Omega = C' + 3N \ln E. \quad (112)$$

اما این رابطه به همان نتیجه قبلی منجر می شود که بر مبنای آن ظرفیت گرمایی ویژه جامدات مستقل از دما و برابر با $3R$ است. چرا با وجود اینکه نوسانات جامد را به صورت کوانتومی در نظر گرفته ایم، بازهم به همان نتیجه کلاسیک رسیده ایم.؟ پاسخ اش در نحوه شمارش میکرواحالت هاست. این روش مسلماً برای دماهای بالا درست است، زیرا هر می که رسم می کنیم در انرژی های بالا آنقدر بزرگ است که حجم آن به درستی نشان دهنده تعداد میکرواحالت ها با تقریب بی نهایت خوب است. اما در دماهای پایین این روش منجر به اشتباه می شود (شکل (۲۱)). در چنین شرایطی می بایست تعداد میکرواحالت ها را به روش های دقیق تری حساب کنیم. طبیعی است که این روش ها مبتنی بر استفاده از ترکیبیات^۷ است.

برای نمونه فرض کنید که همه فرکانس ها با هم مساوی هستند. در این صورت عبارت انرژی برابر است با:

$$E = \hbar\omega(n_1 + n_2 + \dots + n_X) \quad (113)$$

که در آن $X = 3N$ تعداد نوسانگرهاست. این عبارت را می توان به صورت زیر نوشت:

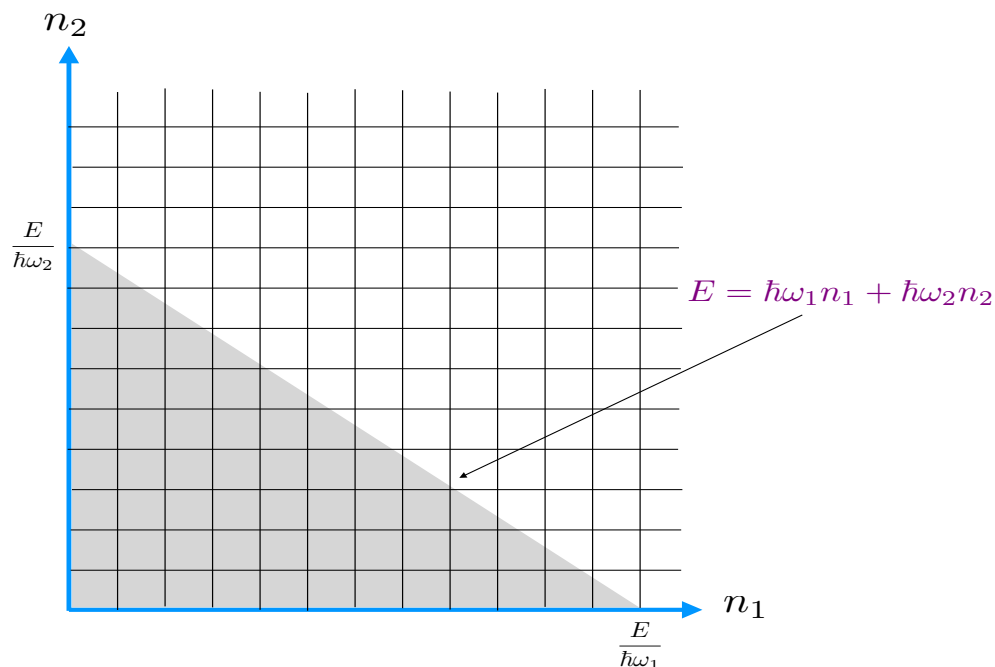
$$n_1 + n_2 + \dots + n_X = M \quad (114)$$

که در آن

$$M := \frac{E}{\hbar\omega} \quad (115)$$

عددی است که نشاندهنده تعداد کوانتوم های انرژی موجود در سیستم است وقتی که این سیستم دارای انرژی E است. بنابراین مسئله تبدیل می شود به یک مسئله ترکیبیاتی ساده. این مسئله یعنی تعداد ممکن راه هایی را پیدا کنیم که می توان M گوی را در X جای داد. مطابق شکل

^۷Combinatorics



شکل ۲۰: برای محاسبه تعداد میکرواحالت‌ها برای دو نوسانگر کافی است که سطح مثلث هاشور زده شده را حساب کنیم. وقتی که تعداد نوسانگرها زیاد می‌شود بجای سطح مثلث می‌بایست حجم یک هرم را حساب کنیم.

(۲۲) این تعداد برابر است با:

$$\Omega = \binom{X-1+M}{X-1} = \frac{(X-1+M)!}{M!(X-1)!} \quad (116)$$

به این ترتیب خواهیم داشت:

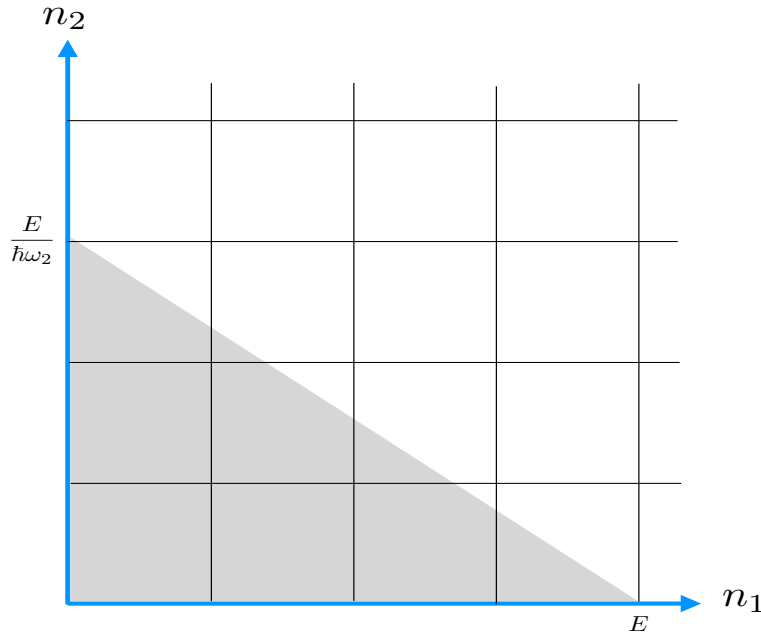
$$S = k \ln \Omega = k \ln(X-1+M)! - k \ln M! - k \ln(X-1)! \quad (117)$$

با استفاده از تقریب استرلینگ

$$\ln N! \approx N \ln N - N, \quad (118)$$

می‌توانیم بنویسیم:

$$S = k((X-1+M) \ln(X-1+M) - M \ln M - (X-1) \ln(X-1)). \quad (119)$$



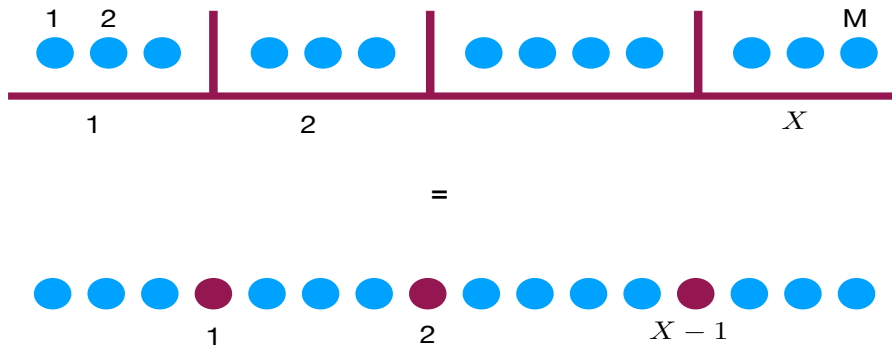
شکل ۲۱: شمارش تعداد میکروحالات $\frac{E}{\hbar\omega}$ ها به صورت هندسی در دماهای پایین وقتی که آثار کوانتومی مهم می شود درست نیست.

با توجه به اینکه $M = \frac{E}{\hbar\omega}$ و با توجه به اینکه $\frac{1}{T} = \frac{\partial S}{\partial E}$ پس از کمی محاسبه و ساده کردن نهایتاً به نتیجه زیر می رسم:

$$E = N \frac{3\hbar\omega}{e^{\frac{\hbar\omega}{kT}} - 1} \quad (۱۲۰)$$

■ ظرفیت گرمایی ویژه را برای یک جامد کوانتومی حساب کنید و نشان دهید که در دماهای بالا مقدارش همان مقداری است که از روش های کلاسیک بدست آوردیم ولی در دماهای پایین این مقدار به سمت صفر میل می کند. معنای دمای بالا و پایین را روشن کنید. نشان دهید که در دماهای کوچک این ظرفیت گرمایی نسبت به دما به صورت $C_v \sim T^3$ رفتار می کند.

ما می توانیم به همین ترتیب با در نظر گرفتن آنزامل میکروکانونیک به مطالعه مثالهای متعدد دیگر بپردازیم. چنانکه دیدیم در هر موردی می بایست بستگی Ω یعنی تعداد میکروحالات ها را به انرژی و دیگر پارامترها تعیین کنیم. تعیین این وابستگی معمولاً برای سیستم های بدون برهم کنش آسان است اگر چه تعیین وابستگی Ω به N یعنی تعداد ذرات مستلزم یک محاسبه نسبتاً دشوار هندسی است. این دشواری باعث می شود که ما نتوانیم بستگی آنروپی را به تعداد ذرات پیدا کنیم. هم چنین در مورد سیستم های با برهم کنش محاسبه Ω و بستگی آن به انرژی و دیگر پارامترها ممکن است بسیار دشوار باشد. آیا می توان به جای آنزامل میکروکانونیک از یک آنزامل دیگر استفاده کرد که روش ساده تری را پیش



شکل ۲۲: تعداد راه هایی که می توان M گوی را در X خانه جای داد، برابر است با تعداد راه هایی که می توان از بین $X - 1 + M$ گوی، $X - 1$ گوی را انتخاب کرد.

روی ما نهد؟ پاسخ این سوال خوشبختانه مثبت است. آنزامل جدید آنزامل کانونیک نام دارد که در فصل بعدی به آن می پردازیم.

۸ مثال های حل شده:

■ **مثال:** الف: دو نوسانگر هارمونیک کوانتومی با فرکانس ω_0 را در نظر بگیرید. سطوح انرژی هر نوسانگر با رابطه $\epsilon_n = \hbar\omega_0(n + \frac{1}{2})$ مشخص می شود. انرژی کل این دو نوسانگر برابر است با $E = (N + 1)\hbar\omega_0$. چه تعداد میکرواحالت برای این سیستم وجود دارد؟
 آنروپی این سیستم چقدر است؟
 دمای این سیستم چقدر است؟

حل: مجموع انرژی دو نوسانگر برابر است با:

$$N\hbar\omega_0 = \hbar\omega_0\left(n_1 + \frac{1}{2}\right) + \hbar\omega_0\left(n_2 + \frac{1}{2}\right) \quad (121)$$

که در آن n_1 و n_2 نشان می دهند که هر نوسانگر در کدام تراز انرژی است: از این رابطه نتیجه می گیریم که

$$n_1 + n_2 = N \quad (122)$$

بنابراین هر میکروحالت با یک زوج مرتب (n_1, n_2) مشخص می شود. میکروحالت هایی که با این قید سازگار هستند عبارت اند از:

$$S = \{(0, N), (1, N - 1), (2, N - 2), \dots, (N, 0)\} \quad (123)$$

و تعداد آنها برابر است با:

$$\Omega = N + 1 \quad (124)$$

بنابراین آنتروپی برابر خواهد شد با:

$$S = k \ln(N + 1) = k \ln \frac{E}{\hbar\omega_0} \quad (125)$$

و در نتیجه دما برابر است با:

$$\frac{1}{T} = \frac{\partial S}{\partial E} = \frac{k}{E} \quad \rightarrow \quad T = \frac{E}{k}. \quad (126)$$

■ **مثال:** الف: دو نوسانگر هارمونیک کوانتومی با فرکانس ω_0 و یک نوسانگر هارمونیک کوانتومی با فرکانس $2\omega_0$ را در نظر بگیرید.

انرژی کل این سه نوسانگر برابر است با $E = (2N + 2)\hbar\omega_0$. چه تعداد میکروحالت برای این سیستم وجود دارد؟ آنتروپی این سیستم

چقدر است؟

دمای این سیستم چقدر است؟

حل: مجموع انرژی سه نوسانگر برابر است با:

$$E = \hbar\omega_0(2N + 2) = \hbar\omega_0\left(n_1 + \frac{1}{2}\right) + \hbar\omega_0\left(n_2 + \frac{1}{2}\right) + \hbar 2\omega_0\left(n_3 + \frac{1}{2}\right) \quad (127)$$

که در آن n_1 , n_2 و n_3 نشان می دهند که هر نوسانگر در کدام تراز انرژی است: از این رابطه نتیجه می گیریم که

$$2N = n_1 + n_2 + 2n_3 \quad (128)$$

بنابراین هر میکروحالت با یک سه تایی مرتب (n_1, n_2, n_3) مشخص می شود. با توجه به مسئله قبلی تعداد میکروحالت هایی که با این قید سازگار هستند برابر می شود با:

$$\Omega = (2N + 1) + (2N - 1) + (2N - 3) + \dots + 3 + 1 = (N + 1)^2 \quad (129)$$

و در نتیجه آنتروپی برابر خواهد بود با:

$$S = k \ln \Omega = 2k \ln(N + 1) = 2k \ln \frac{E}{2\hbar\omega_0} \quad (130)$$

با توجه به رابطه ترمودینامیکی $\frac{1}{T} = \frac{\partial S}{\partial E}$ دما به دست می آید:

$$T = \frac{E}{2k}. \quad (131)$$

■ **مثال:** در جامد اینشتین نشان دهید که ظرفیت گرمایی در دماهای پایین به صورت نمایی به سمت صفر میل می کند.

حل: در متن درس بدست آوردیم که انرژی جامد اینشتین در دمای T برابر است با:

$$U = \frac{\mathcal{N}\hbar\omega}{e^{\frac{\hbar\omega}{kT}} - 1} \quad (132)$$

که در آن $\mathcal{N} = 3N$ و N تعداد اتم هاست. ضریب 3 به این دلیل ضرب شده که هر اتم در سه جهت نوسان می کند و معادل با سه نوسانگر است. در این رابطه ω همان فرکانسی است که برای همه هماهنگ ها یکسان فرض می شود. این رابطه را می توانیم به صورت ساده زیر بنویسیم:

$$U = \mathcal{N}kT\phi(x) \quad (133)$$

که در آن $x = \frac{\hbar\omega}{kT}$ و

$$\phi(x) = \frac{x}{e^x - 1}.$$

از تعریف ظرفیت گرمایی بدست می آوریم:

$$\begin{aligned} C_v &= \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V = \mathcal{N}k\phi(x) + \mathcal{N}kT\phi'(x)\left(-\frac{\hbar\omega}{kT^2}\right) \\ &= \mathcal{N}k\phi(x) - \mathcal{N}\frac{\hbar\omega}{T}\phi'(x) = \mathcal{N}k(\phi(x) - x\phi'(x)). \end{aligned} \quad (134)$$

در دماهای پایین $x \gg 1$ و در نتیجه

$$\phi(x) \rightarrow xe^{-x} \quad \rightarrow \quad \phi'(x) \rightarrow (1-x)e^{-x}.$$

بنابراین

$$C_V \rightarrow \mathcal{N}k(xe^{-x} - x(1-x)e^{-x}) = \mathcal{N}kx^2e^{-x} = \frac{3\mathcal{N}k}{T^2}e^{-\frac{\hbar\omega}{kT}}. \quad (135)$$

■ **مثال:** یک نوسانگر هارمونیک کوانتومی در نظر بگیرید. حساب کنید که در دمای T به طور متوسط این نوسانگر در کدام تراز انرژی اش قرار دارد.

حل: می دانیم که احتمال این که نوسانگر در تراز n ام انرژی اش باشد برابر است با:

$$P(n) = \frac{1}{Z}e^{-\beta\hbar\omega n} \quad (136)$$

که در آن

$$Z = \sum_{n=0}^{\infty} e^{-\beta\hbar\omega n} = \frac{1}{1 - e^{-\beta\hbar\omega}}.$$

بنابراین

$$P(n) = e^{-\beta\hbar\omega n} (1 - e^{-\beta\hbar\omega}). \quad (137)$$

در نتیجه متوسط تراز انرژی برابر می شود با:

$$\bar{n} = \sum_{n=0}^{\infty} nP(n) = \frac{1}{e^{\beta\hbar\omega} - 1}. \quad (138)$$

■ **مثال:** یک جامد را می توانید به عنوان مجموعه ای از اتم های ساکن در نظر بگیرید که با هم برهم کنش دارند. برای سادگی فرض کنید که هر اتم دو حالت بیشتر ندارد یکی با انرژی صفر و دیگری با انرژی ϵ . فرض کنید که انرژی ϵ به صورت زیر به فاصله بین اتم ها بستگی دارد

$$\epsilon = \frac{a}{v^\gamma} \quad v = \frac{V}{N} \quad (139)$$

که در آن N تعداد اتم ها و V حجم جامد است. در این رابطه ها a و γ ثابت هستند. معادله حالت این جامد را پیدا کنید. یعنی فشار را بر حسب حجم و دما محاسبه کنید.

حل:

■ **مثال:** در جامدی که با مدل اینشتین توصیف می شود، فرض کنید که فرکانس اینشتین با حجم جامد رابطه زیر را دارد:

$$\omega_0 = \omega_0^0 - A \ln \frac{v}{v_0}. \quad (140)$$

الف- تراکم پذیری همدمای این جامد را حساب کنید.

ب- اگر یک مول از این جامد را از حجم v_i به حجم v_f فشرده کنیم، مقدار گرمای مبادله شده را حساب کنید.

حل:

۹ ضمیمه یک : محاسبه حجم یک کره در بعد دلخواه

حجم یک کره توپر در N بعد را با $V_N(R)$ نشان می دهیم. می دانیم که $V_N(R) = A_N R^N$ است. هدف ما این است که ثابت A_N را محاسبه کنیم. هرگاه این ثابت را حساب کنیم، می توانیم سطح این کره را نیز حساب کنیم، چرا که این سطح برابر است با:

$$S_N(R) = \frac{d}{dR} V_N(R) = N A_N (R) R^{N-1}.$$

برای محاسبه انتگرال زیر را در نظر می گیریم:

$$I = \int_{-\infty}^{\infty} e^{-x^2} dx = \sqrt{\pi}. \quad (141)$$

از ضرب کردن N تا انتگرال از این نوع بدست می آوریم:

$$I^N = \int e^{-x_1^2 + \dots + x_N^2} dx_1 \dots dx_N = \pi^{N/2}. \quad (142)$$

حال می توانیم انتگرال سمت چپ را در دستگاه مختصات قطبی بنویسیم که در نتیجه خواهیم داشت:

$$\int_0^{\infty} e^{-r^2} S_N(r) dr = \pi^{N/2}. \quad (143)$$

اما می دانیم $S_N(r) = \alpha_N r^{N-1}$ و در نتیجه

$$\alpha_N \int_0^{\infty} e^{-r^2} r^{N-1} dr = \pi^{N/2}. \quad (144)$$

بنابراین کافی است که انتگرال سمت چپ را حساب کنیم تا α_N پیدا شود. با تغییر متغیر $x = r^2$ این انتگرال تبدیل می شود به :

$$J := \int_0^\infty e^{-x} x^{\frac{N-1}{2}} \frac{1}{2} x^{-\frac{1}{2}} dx \quad (145)$$

و یا

$$J = \frac{1}{2} \int_0^\infty e^{-x} x^{\frac{N}{2}-1} dx = \frac{1}{2} \Gamma\left(\frac{N}{2}\right) \quad (146)$$

که در آن از تابع گاما با تعریف $\Gamma(t) := \int_0^\infty e^{-x} x^{t-1} dx$ استفاده کرده ایم. بنابراین بدست می آوریم:

$$\alpha_N \frac{1}{2} \Gamma\left(\frac{N}{2}\right) = \pi^{N/2}, \quad \rightarrow \quad \alpha_N = \frac{2\pi^{\frac{N}{2}}}{\Gamma\left(\frac{N}{2}\right)} \quad (147)$$

و نهایتاً

$$S_N(r) = \frac{2\pi^{\frac{N}{2}}}{\Gamma\left(\frac{N}{2}\right)} r^{N-1}. \quad (148)$$

با توجه به رابطه $\frac{dV_N(r)}{dr} = S_N(r)$ حجم کره N بعدی به شعاع r را نیز می توانیم حساب کنیم:

$$V_N(r) = \frac{2\pi^{\frac{N}{2}}}{N\Gamma\left(\frac{N}{2}\right)} r^N. \quad (149)$$

با توجه به خاصیت تابع Γ مبنی بر اینکه $\Gamma(t) = \Gamma(t+1) = t\Gamma(t)$ داریم $\Gamma(t+1) = t!$ و در نتیجه

$$V_N(r) = \frac{\pi^{N/2}}{\Gamma\left(\frac{N}{2} + 1\right)} r^N \quad (150)$$

■ تمرین: مقادیر زیر را محاسبه کنید:

$$S_2(R), \quad V_2(R), \quad S_3(R), \quad V_3(R), \quad V_4(R), \quad S_4(R).$$

■ تمرین: حجم درون بیضی گون زیر را حساب کنید:

$$\sum_{n=1}^N \frac{x_n^2}{a_n^2} = 1. \quad (151)$$

۱۰ ضمیمه دو: محاسبه دقیق آنتروپی

برای آنکه آنتروپی را محاسبه کنیم می بایست دو کار انجام دهیم. ۱- حجم کره N بعدی را دقیقاً حساب کنیم. ۲- روش معینی برای محاسبه حجم سلولهای فضای فاز و در نتیجه تبدیل حجم به تعداد میکرواحالت ها داشته باشیم. در ضمیمه یک حجم کره را در ابعاد دلخواه بدست آورده ایم.

حال به مسئله دوم می پردازیم، یعنی حجم طبیعی برای سلول های فضای فاز: با توجه به اصل عدم قطعیت در مکانیک کوانتومی حجم یک سلول رادر فضای فاز برابر با h^{3N} می گیریم که در آن N تعداد ذرات است. مبنای این انتخاب این است که برای یک ذره در یک بعد داریم

$$\Delta x \Delta p \sim h \quad (152)$$

و بنابراین نمی توان در درون یک سلول به حجم h^3 بیش از یک میکرواحالت داشت. با این تفصیل مقدار نهایی $\tilde{\Omega}(N, E, V)$ یعنی تعداد میکرواحالت هایی که انرژی آنها کمتر از E است برابر خواهد بود با

$$\tilde{\Omega}(E, N, V) = \int_{0 \leq H \leq E} \left(\frac{d^3 r d^3 p}{h^3} \right)^N = \frac{V^N}{h^{3N}} \int_{0 \leq \bar{p}_1^2 + \dots + \bar{p}_N^2 \leq 2mE} d^{3N} p \quad (153)$$

و در نتیجه

$$\tilde{\Omega}(E, N, V) = \frac{V^N}{h^{3N}} V_{3N}(\sqrt{2mE}) \quad (154)$$

یا

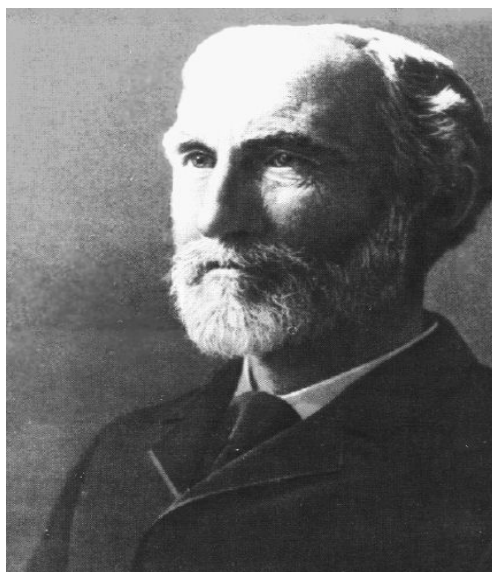
$$\tilde{\Omega}(E, N, V) = V^N \frac{1}{\left(\frac{3N}{2}\right)!} \left(\frac{2\pi mE}{h^2}\right)^{3N/2}. \quad (155)$$

با استفاده از رابطه $S = k \ln \Omega$ و این که $\ln N! \approx N \ln N - N$ نتیجه می گیریم:

$$S = NK \left[\ln V + \frac{3}{2} \ln \left(\frac{2\pi mE}{h^2} \right) + \frac{3}{2} - \frac{3}{2} \ln \frac{3N}{2} \right] \quad (156)$$

و با صرف نظر کردن از $\frac{3}{2}$ در مقابل $\frac{3N}{2}$

$$S = Nk \ln \left[V \left(\frac{4\pi mE}{3h^2 N} \right)^{3/2} \right]. \quad (157)$$



شکل ۲۳: جوشایا ویلارد گیبس (۱۸۳۶-۱۹۰۳) فیزیکدان امریکایی که سهم مهمی در بنای مکانیک آماری داشته است.

۱۱ ضمیمه سوم: پارادکس گیبس و نحوه رفع آن

عبارتی که برای آنتروپی گاز بدست آورده ایم یک اشکال اساسی دارد. عبارت (۱۵۷) نشان دهنده یک کمیت فزونور نیست. در واقع این عبارت نشان می دهد که

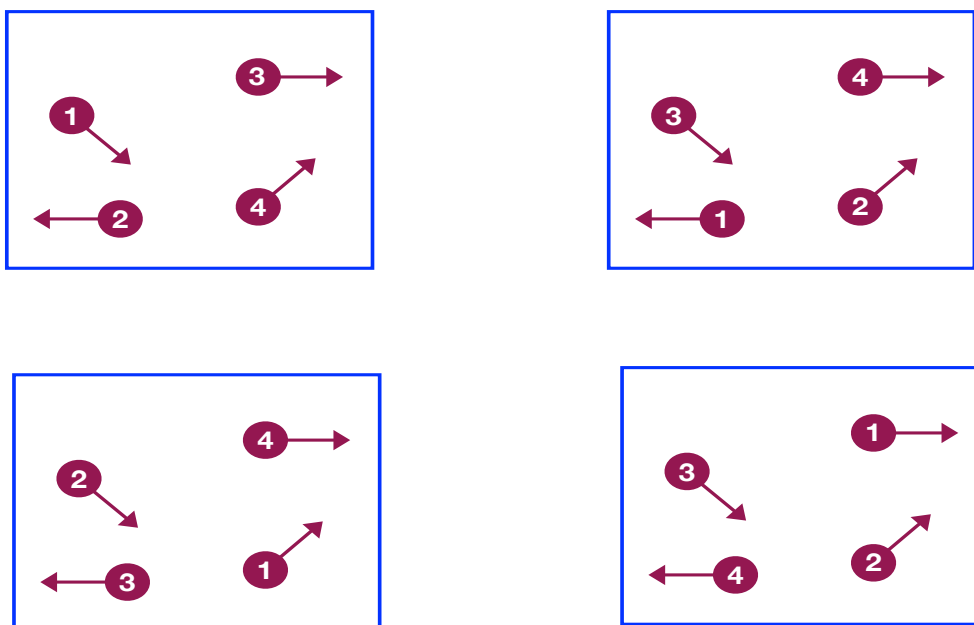
$$S(\lambda E, \lambda N, \lambda V) \neq \lambda S(E, N, V).$$

اگر خوب به عبارت ۶ نگاه کنیم، منشاء اشکال و یک راه نه چندان بنیادی را برای تصحیح آن پیدا می کنیم. در واقع اگر بجای V در داخل پرانتز عبارت $\frac{V}{N}$ را داشتیم آنگاه S یک کمیت فزونور می شد. چنین فاکتوری را می توان با تقسیم تعداد میکرواحالت ها یعنی Ω بر $N!$ ایجاد کرد. در واقع اگر این کار را بکنیم و از تقریب استرلینگ یعنی $\ln N! \approx N \ln N - N \approx \ln N$ استفاده کنیم خواهیم داشت:

$$S \rightarrow kN \ln \left[\frac{V}{N} \left(\frac{2\pi m E}{h^2} \right)^{3/2} \right] \quad (158)$$

که یک کمیت فزونور است.

چه دلیلی برای تقسیم Ω بر $N!$ داریم؟ چرا این تقسیم باعث شمارش صحیح میکرواحالت ها می شود؟ آیا در هر شرایطی این تقسیم درست است؟ برای پاسخ دقیق به این سوال به شکل (۲۴) نگاه می کنیم. در این شکل چهار ذره نشان داده شده است که هر کدام یک مکان و تکانه مخصوص



شکل ۲۴: چند میکروحالت یکسان ولی به ظاهر متفاوت از چهار ذره کلاسیک که هر کدام با مکان و تکانه خود مشخص می شود. در این جا این تعداد ۲۴ تاست. در حالت کلی می بایست تعداد ظاهری میکرو حالت ها را بر $N!$ تقسیم کرد تا تعداد واقعی میکروحالت ها بدست آید.

به خود دارد. اما این میکروحالت ها قابل تشخیص نیستند چرا که یک گاز از ذرات تمیز پذیر مثل توپ های شماره دار تشکیل نشده است بلکه از مولکول ها یا اتم های یکسان تشکیل شده است. برای چهار توپی که در این شکل با همین مکان ها و همین تکانه ها نشان داده شده ما عملاً $4!$ دوباره شماری کرده ایم و حال آنکه همه این میکروحالت ها یکی هستند. به همین دلیل تعداد کل میکروحالت هایی را که قبلاً حساب می کردیم می بایست بر $N!$ تقسیم کنیم تا تعداد صحیح میکروحالت ها بدست آید.

آیا این تقسیم و این تمیز ناپذیری ربطی به این دارد که ما ذرات را به صورت کلاسیک در نظر می گیریم یا به صورت کوانتومی؟ این اغلب اشتباهی است که رخ می دهد و فکر می کنیم که ذرات کلاسیک تمیز پذیر و ذرات کوانتومی تمیز ناپذیرند و حال آنکه تمیز ناپذیری ربطی به کلاسیک بودن یا کوانتومی بودن ذرات ندارد. ذرات چه کوانتومی باشند و چه کلاسیک همواره تمیز ناپذیرند و ما می بایست همواره از دوباره

شماری میکروحالت‌ها پرهیز کنیم. آنچه که فرق می‌کند نحوه پرهیز از دوباره شماری است. برای روشن تر شدن این موضوع فرض کنید که ذرات را به صورت کوانتومی در نظر بگیریم. در این صورت میکروحالت‌ها با اعداد کوانتومی ذرات مشخص می‌شود. شکل (۲۵) چند میکروحالت از یک سیستم چهارذره‌ای را نشان می‌دهد. همه این میکروحالت‌ها در واقع یکی هستند چرا که ذرات برچسبی روی خود ندارد که آنها را از هم تمیز دهیم. بنابراین در این جا هم می‌بایست تعداد کل میکروحالت‌هایی را که از روش‌های هندسی بدست می‌آوریم بر $N!$ تقسیم کنیم. اما این تقسیم وقتی درست است که دما بالا باشد به نحوی که هر ویژه حالت انرژی حداکثر با یک ذره پر شده باشد. (در این شکل برای ۴ ذره تعداد بازهم تعداد ۴! میکروحالت یکسان وجود دارند که به اشتباه میکروحالت‌های متفاوت در نظر گرفته شده‌اند.) بنابراین در حالت کلی N ذره‌ای هر میکروحالتی که در آن ذرات بین سطوح انرژی پخش شده‌اند $N!$ بار شمرده شده است و با تقسیم تعداد میکروحالت‌ها بر این عدد، تعداد واقعی میکروحالت‌ها بدست می‌آید.

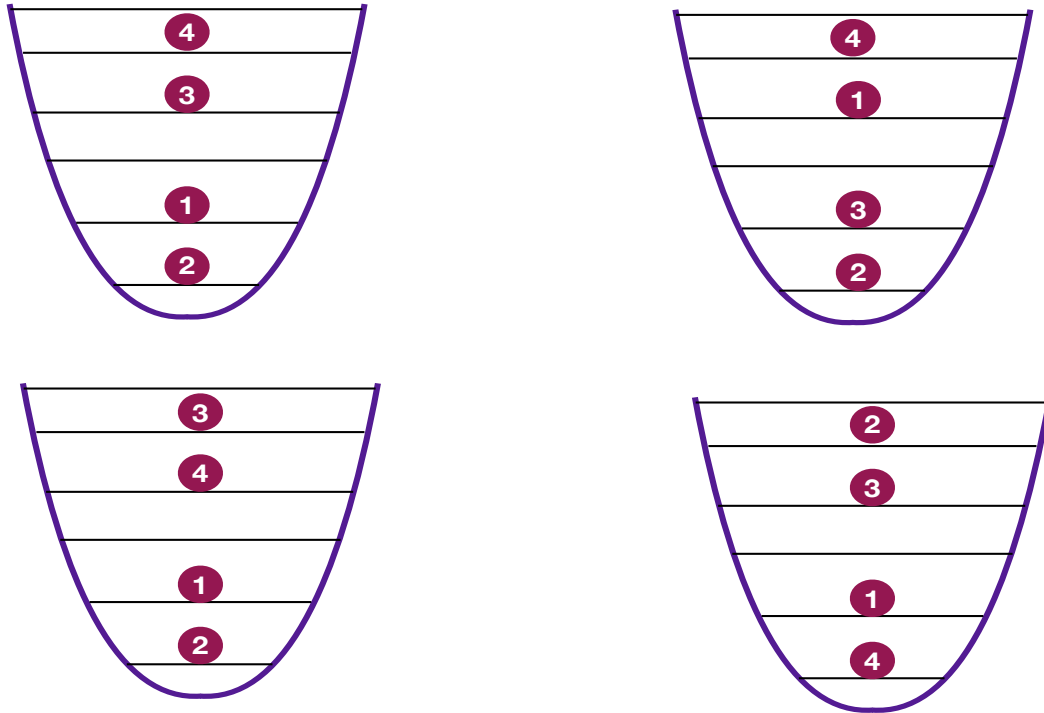
اما حالتی را در نظر بگیرید که دما پایین است و بعضی از لایه‌های انرژی با بیش از یک ذره پر شده‌اند، شکل (۲۶). همانطور که در این شکل دیده می‌شود تعداد میکروحالت‌های یکسانی که متفاوت شمرده شده‌اند دیگر ۴! نیست، بلکه تعداد راههایی است که می‌توان دو ذره را در لایه دوم و دو ذره را در لایه اول قرار داد و این تعداد برابر است با $\frac{4!}{2!2!} = 6$. اگر n_1 ذره در لایه اول، n_2 ذره در لایه دوم و ... باشند، تعداد کل میکروحالت‌هایی که یکسان هستند (یعنی تعداد راه‌هایی که می‌توان این ذرات را در این لایه‌ها جای داد) برابر است با

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

اما نکته این جاست که دیگر نمی‌توان با تقسیم تعداد کل میکروحالت‌ها بر یک عدد خاص تعداد واقعی میکروحالت‌ها را بدست آورد و همین نکته مطالعه سیستم‌های کوانتومی را در دماهای پایین نیازمند بسط تکنیک‌های کاملاً جدیدی می‌کند که در درس‌های آینده به آنها خواهیم پرداخت.

۱۲ قدردانی

از سپهر سلمانی یگانه دانشجوی دانشکده فیزیک دانشگاه صنعتی شریف که در نیمسال اول ۱۴۰۲ با دقت این درسنامه را خواندند و اشکالات متعدد آن را یادآوری کردند سپاسگزاری می‌کنم. از دانشجوی دیگر کلاس، کاوه زارع برای یادآوری چند اشتباه تایپی تشکر می‌کنم.



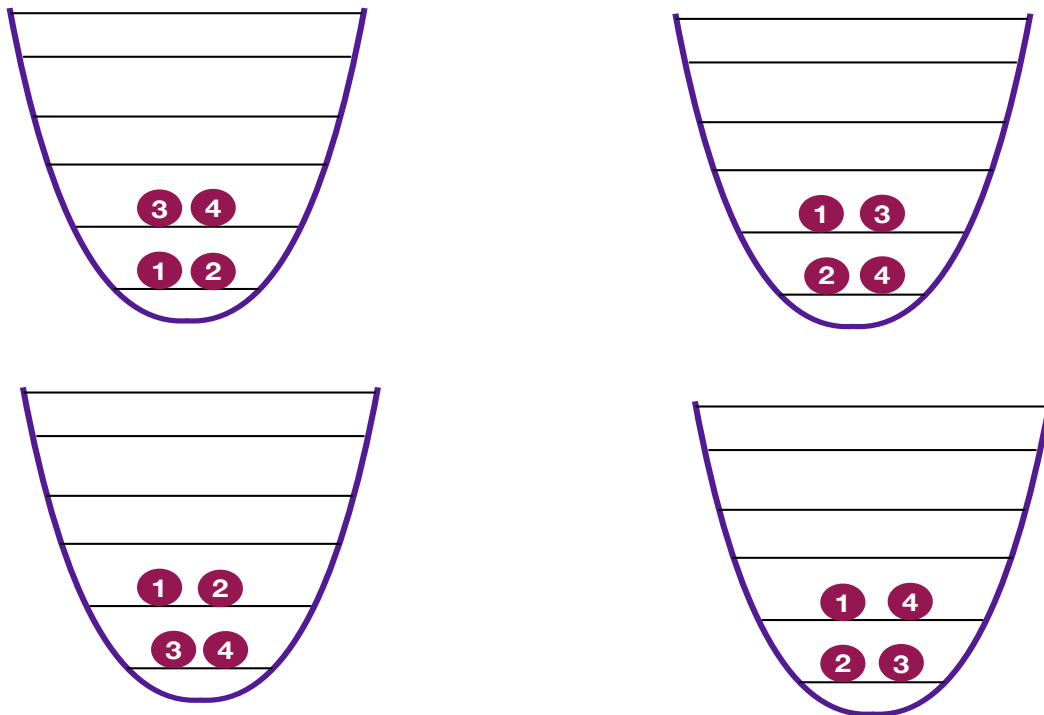
شکل ۲۵: چند میکروحالت به ظاهر متفاوت از چهار ذره کوانتومی در دمای نسبتاً بالا. که همه در واقع یک میکروحالت را نشان می دهند. برای این چهار ذره تعداد این میکروحالت ها برابر با $4!$ است. در حالت کلی می بایست تعداد ظاهری میکرو حالت ها را بر $N!$ تقسیم کرد تا تعداد واقعی میکروحالت ها بدست آید.

۱۳ مسئله ها

■ N ذره اسپین یک را که در یک میدان مغناطیسی B در راستای z قرار گرفته اند در نظر بگیرید. تعداد ذرات نیز خیلی زیاد است. اندازه مغناطش هر ذره را μ بگیرید. انرژی یک ذره در میدان مغناطیسی با رابطه زیر داده می شود:

$$H = -\mu S_z B. \quad (159)$$

انرژی کل سیستم نیز برابر با E است. تعداد کل میکروحالت ها یعنی $\Omega(B, E, N)$ را حساب کنید. از تقریب استرلینگ برای محاسبه فاکتوریل اعداد بزرگ استفاده کنید.



شکل ۲۶: چند میکروحالت به ظاهر متفاوت از چهار ذره کوانتومی در دمای پایین که همه در واقع یک میکروحالت را نشان می دهند. در این جا تنها ۶ میکروحالت به ظاهر متفاوت وجود دارد و نه ۲۴ تا. در دماهای پایین که چگالی ذرات در لایه های انرژی بیش از یک است، دیگر نمی توان تعداد ظاهری میکرو حالت ها را بر $N!$ تقسیم کرد تا تعداد واقعی میکروحالت ها بدست آید.

۱- دمای این سیستم چقدر است؟

۲- مقدار مغناطش کل یعنی M را برحسب دما و میدان مغناطیسی پیدا کنید.

■ یک ولگرد در شبکه دو مربعی بعدی حرکت تصادفی انجام می دهد. گام های وی فقط به طرف راست یا به طرف بالاست. حساب کنید که به چند طریق وی می تواند از نقطه مبدأ شروع کند و به نقطه (x, y) با مختصات (x, y) برسد. x و y هر دو مثبت هستند.

■ مجموعه ای از اتم های دو ترازه در نظر بگیرید. (اتم دو ترازه اتمی است که فقط دو تراز آن قابل دسترسی است.) هر کدام از اتم ها می تواند در حالت پایه با انرژی صفر یا در حالت برانگیخته با انرژی ϵ باشد.

الف: در دمای T انرژی متوسط این مجموعه اتم ها چقدر است؟ میزان افت و خیز انرژی حول این مقدار متوسط چقدر است؟

ب: هرگاه بستگی انرژی به حجم ظرفی که اتم ها در آن قرار گرفته اند، به صورت $\epsilon = \epsilon_0 V^\alpha$ باشد که در آن ϵ_0 دو پارامتر ثابت هستند، معادله حالت این سیستم (یعنی رابطه فشار و حجم و دما) را بدست بیاورید.

■ انرژی یک گاز فوق نسبتی با رابطه زیر داده می شود:

$$E \approx c(|\vec{p}_1| + |\vec{p}_2| + |\vec{p}_3| + \dots + |\vec{p}_N|) \quad (160)$$

با استفاده از آزمایش میکروکانونیک معادله حالت و رابطه انرژی این گاز را بر حسب دما بدست آورید.

■ یک مجموعه N تایی از نوسانگرهای کوانتومی سه بعدی با فرکانس ω را در نظر بگیرید. این نوسانگرها با هم برهم کنش ندارند.

انرژی کل نوسانگرها از $\hbar\omega$ بسیار بزرگ تر است به طوری که می توانید نوسانگرها را به صورت کلاسیک در نظر بگیرید.

۱- با استفاده از آزمایش میکروکانونیک، آنتروپی و سپس ظرفیت گرمایی ویژه این سیستم را حساب کنید.

۲- حال فرض کنید که نوسانگرها با یک هامیلتونی کلی وی درجه دوم زیر با هم برهم کنش می کنند:

$$H = \sum_{i=1}^N \vec{p}_i \cdot \vec{p}_i + \sum_{i,j} \frac{1}{2} k_{ij} \vec{r}_i \cdot \vec{r}_j \quad (161)$$

در این حالت آنتروپی و ظرفیت گرمایی ویژه را محاسبه کنید.

■ یک مجموعه N تایی از اتم های سه ترازه را در نظر بگیرید. انرژی ترازهای هرکدام از اتم ها به صورت زیر است:

$$\epsilon_1 = 0, \quad \epsilon_2 = \Delta, \quad \epsilon_3 = 2\Delta.$$

برهمکنش اتم ها چنان است که فقط یک اتم می تواند در لایه سوم قرار بگیرد (یعنی هرگاه یک اتم در لایه سوم قرار گرفت مانع از قرار

گرفتن اتم دیگری به همان لایه می شود.) فرض کنید که تعداد ۱۰ ذره داریم و انرژی کل این ده ذره برابر با 6Δ است.

الف- تعداد کل میکروحالت های در دسترس این سیستم چقدر است؟

ب- در حالت تعادل ترمودینامیکی، احتمال اینکه اتمی در تراز سوم باشد چقدر است؟ احتمال اینکه در تراز دوم باشد چقدر؟

■ در این مسئله لازم است مرتبه بزرگی کمیت های خواسته شده را تعیین کنید.

۱- دمایی که اتم هیدروژن به اولین حالت برانگیخته اش تحریک می شود.

۲- دمایی که اتم هیدروژن یونیزه می شود.

۳- دمایی که یک ذره آلفا به ذرات تشکیل دهنده اش تجزیه می شود.

۴- یک تکه ماده مغناطیسی در یک میدان مغناطیسی به بزرگی یک تسلا قرار گرفته است. در چه دمایی مقدار مغناطش به یک سوم مقدار بیشینه اش می رسد؟ دما را چقدر بالا ببریم که مقدار مغناطش اش به ۱۰ درصد مقدار بیشینه اش برسد.

۵- سرعت متوسط مولکولهای اکسیژن در هوا چقدر است؟

■ یک کره N بعدی با شعاع R در نظر بگیرید. نشان دهید که درصد حجمی از کره که در فاصله بین شعاع های $R - \epsilon$ و R قرار دارد برابر است با:

$$f = 1 - \left(1 - \frac{\epsilon}{R}\right)^N. \quad (162)$$

این مقدار را برای $N = 2$ و $N = 10$ و $N = 1000$ حساب کنید. این تمرین چه چیزی در باره روش محاسبه ما برای تعداد حالت های یک گاز ایده آل می گوید؟