# Statistical Physics-8

## درس هشتم : آنسامبل کانونیک

Note Title — 4/14/2009

در درس گذشته فرض کردیم که سیستم مورد نظر ما به تعادل رسیده است یک سیستم بسته است که با محیط پیرامون خود مبادله انرژی نمی‌کند یعنی انرژی آن مقدار ثابت برابر $E$ و یا مقداری بین $E$ و $E+\Delta E$ است که در آن $\Delta E$ بسیار بسیار کوچکتر از $E$ است. اگر $\Omega(E, N, X)$ را تعداد میکروحالت‌های چنین سیستمی حساب کنیم، که در آن $X$ کمیت‌ها یا پارامترهای خارجی سیستم هستند، آنگاه خواهیم داشت

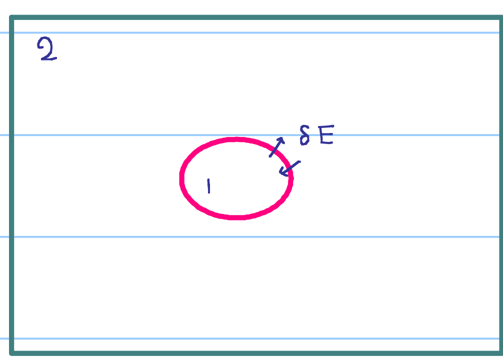
$$S(E,N,X) = k \ln \Omega(E,N,X)$$

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

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

حال بیایید فرض کنیم که سیستم مورد نظر ما به جای آنکه یک مقدار انرژی مشخص انرژی داشته باشد، در یک دمای مشخص قرار گرفته است. قرار گرفتن در یک دمای مشخص به معنای این است که سیستم ما با یک منبع حرارتی در دمای ثابت $T$ به حال تعادل رسیده است و منبع حرارتی نسبت به خود سیستم بسیار بسیار بزرگ است. از آنجا که سیستم ما با منبع حرارتی در تماس است، دیگر نمی‌توانیم بگوییم که انرژی آن مقدار ثابتی است، بلکه سیستم و منبع با هم مبادله انرژی می‌کنند. (شکل زیر). نکته مهم این است که می‌توان سیستم و منبع را با هم به عنوان یک سیستم بسته با انرژی ثابت در نظر گرفت. هم چنین باید توجه کنیم

منبع از سیستم بسیار بسیار بزرگتر است.




سیستم = ①

منبع = ②

$$E_1 + E_2 = E$$

حال از خود می‌پرسیم احتمال آنکه سیستم در یک میکروحالت خاص قرار داشته باشد چقدر است؟ از آنجا که ①+② یک سیستم

بسته است، می‌توانیم هم خیال از احتمال بر اساس اصول آماری استفاده کنیم و پاسخ این سوال را بیابیم. احتمال آنکه سیستم کوچک انرژی $E_1$ و منبع گرمایی انرژی $E-E_1$ داشته باشد برابر است با:

$$P(E_1, E-E_1) = \frac{\Omega_1(E_1)\,\Omega_2(E-E_1)}{\Omega} \qquad ①$$

که در آن $\Omega$ تعداد کل میکروحالات در سیستم و منبع با هم است. سیستم ① دارای $\Omega_1(E_1)$ میکروحالت است که همه آنها با هم هم‌احتمال هستند. این میکروحالات را $\{i_1, i_2, i_3, \dots, i_{\Omega_1(E_1)}\}$ بنامید.

با توجه به ①، احتمال آنکه سیستم در یک میکروحالت خاص مثل $i$ باشد برابر است با:

$$P(i) = \frac{\Omega_2(E-E_1)}{\Omega} \qquad ②$$

ولی حالا به این نکته توجه می‌کنیم که $E \gg E_1$ است. می‌خواهیم طرف راست عبارت فوق را حول $E$ بسط دهیم، برای اینکه $E_1$ را نگاه داریم. اما توجه کنیم که $\Omega_2(E-E_1)$ تابع بسیار پرشیبی است. در واقع اگر تعداد درجات آزادی منبع را با $N_2$ نشان دهیم، می‌دانیم که $\Omega_2(E-E_1) \sim (E-E_1)^{N_2}$ که در آن $N_2$ عددی بسیار بزرگ است. بسط دادن چنین تابعی حول $E$ و نگاه داشتن تنها مرتبه اول از $E_1$ باعث خطای فاحشی می‌شود، مثلاً نمی‌توان از بسط دو جمله‌ای استفاده کرد:

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

زیرا جمله بعدی که در نظر گرفته نشده عبارت است از $\frac{N_2(N_2-1)}{2} E_1^2 E^{N_2-2} = \binom{N_2}{2} E_1^2 E^{N_2-2}$ که با توجه به ضریب $\frac{N_2(N_2-1)}{2}$ که جلوی آن است ممکن است خیلی بزرگ باشد. برای جلوگیری از این خطا، بهتر است لگاریتم $\Omega_2$ را

بسط داده، داریم:

$$\ln P_1(i) = \ln \Omega_2(E-E_1)$$

$$\simeq \ln \Omega_2(E) - E_1 \frac{\partial \ln \Omega_2(E)}{\partial E}$$

$$= c - \beta E_1 .$$

که در آن $\beta = \frac{\partial \ln \Omega_2(E)}{\partial E} = \frac{1}{kT}$ و $c$ یک ضریب ثابت است که بستگی به $E_1$ ندارد.

یادآوری می‌کنیم که در عبارت بالا $E_1$، انرژی میکروحالت $i$ است. پس اگر به توان برسانیم طرفین عبارت بالا را، می‌توانیم آن را به شکل زیر بازنویسی کنیم:

$$P_1(i) = \frac{1}{Z} e^{-\beta E_1(i)}$$

که در آن $Z$ یک ضریب ثابت است. چون که دیگر به جزئیات سیستم ۲ نیازی نداریم، اندیس ۱ را نیز برداریم و نتیجه فوق را به شکل زیر بنویسیم:

- وقتی که یک سیستم در دمای مشخص $T$ قرار دارد، احتمال آنکه در یک میکروحالت $i$ باشد برابر است با:

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

که در آن $E_i$: انرژی میکروحالت $i$ است.

ثابت $Z$ از شرط بهنجارش احتمالات به دست می‌آید و برابر است با:

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

و یا

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

که در آن $g(E)$ تعداد میکروحالت‌ها با انرژی $E$ است. خواننده دقیق می‌تواند دریابد که $g(E)$ همان $\Omega(E)$ است که

برای تطابق با نمادگذاری درس فیزیک، بصورت $g(E)$ نوشته شده است. در انتگرال مدل بولتزمن دیدیم که همه چیز از $\Omega(E)$

بدست می‌آید. در انتگرال بولتزمن خواهیم دید که همه چیز از $Z$ که آن را تابع پارش partition function

می‌گوییم بدست می‌آید. باز هم خواننده دقیق می‌تواند دریابد که $Z$ چیزی نیست جز یک تابع مولد $\Omega(E)$. مثل همیشه

در جایی که محاسبهٔ یک تابع مثل $\Omega(E)$ برای یک $E$ خاص سخت باشد، می‌توان به تابع مولد آن پناه برد

و تابع مولد (به دلیل آنکه قید $E$ ثابت را ندارد) محاسبه‌اش آسان‌تر است.

تابع پارش بهترین چیزی است که می‌بایست داشته باشیم، زیرا همهٔ کمیت‌های ترمودینامیکی دیگر از روی آن بدست می‌آیند: نخست متوسط انرژی را

حساب می‌کنیم که آن را با $U$ نمایش می‌دهیم. داریم:

$$U := \langle E \rangle = \sum_i E_i P(i) = \frac{1}{Z} \sum_i E_i e^{-\beta E_i} = \frac{1}{Z}\left(-\frac{\partial}{\partial \beta}\right) Z$$

$$\rightarrow \quad \boxed{U = -\frac{\partial}{\partial \beta} \ln Z.}$$

سپس آنتروپی را حساب می‌کنیم. داریم:

$$S = -k \sum_i P_i \ln P_i = -k \sum_i P_i \left(-\beta E_i - \ln Z\right) = k\beta \langle E \rangle + k \ln Z$$

$$S = k\left(\ln Z + \beta U\right)$$

$$\boxed{S = k\left(1 - \beta \frac{\partial}{\partial \beta}\right) \ln Z.}$$

و یا

با بازنویسی رابطهٔ ( ) و استفاده از روابط ترمودینامیکی $F = U - TS$ نتیجه می‌گیریم که

$$\boxed{F = -kT \ln Z.}$$

بنابراین انتروپی، انرژی متوسط و انرژی آزاد هلمهولتز همگی از روی تابع پارش با مشتق‌گیری‌های ساده بدست می‌آیند. مخصوصاً با توجه به اینکه

$$dF = -SdT - pdV$$

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

و با توجه به رابطه‌ی کلی $dF = -SdT + Jdx$ که در مورد یک سیستم عمومی است، بدست می‌آید:

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

حال بیایید میزان افت و خیز انرژی را در آنسامبل کانونیک محاسبه کنیم: داریم:

$$\langle E^2 \rangle = \sum_i E_i^2 P(i) = \frac{1}{Z}\frac{\partial^2}{\partial \beta^2} Z.$$

و در نتیجه:

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

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

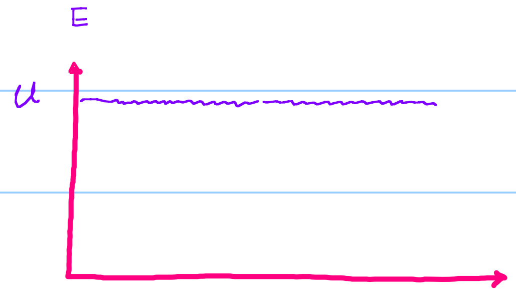
$$\frac{\langle E^2 \rangle - \langle E \rangle^2}{\langle E \rangle^2} = \frac{(\ln Z)''}{[(\ln Z)']^2}$$

که در آن منظور از پریم، مشتق نسبت به $\beta$ است. اما می‌دانیم که $F = -kT \ln Z$ بنابراین $\ln Z$ یک کمیت فزونور است که متناسب است با تعداد ذرات. بنابراین طرف راست عبارت بالا متناسب است با $N^{-1}$ یعنی

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

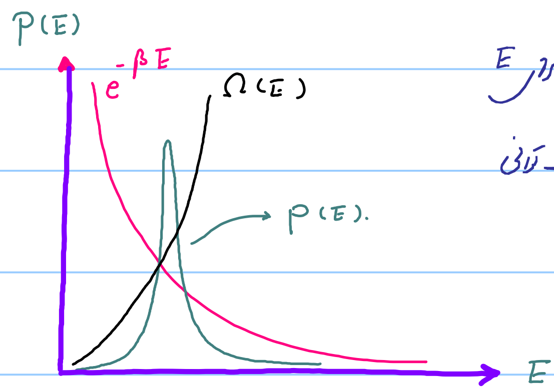
و این نشان می‌دهد $\frac{\sigma_E}{E} \sim O\left(\frac{1}{\sqrt{N}}\right)$ .

یعنی این که افت و خیز انرژی بسیار بسیار کم است. (شکل زیر). به عبارت دیگر اگر چه در آنسامبل کانونیک سیستم می‌تواند هر انرژی دلخواهی را داشته باشد ولی مقدار افت و خیزها حول مقدار متوسط به قدری کم است که عملاً مقدار انرژی ثابت است. به همین دلیل است که نتایج حاصل شده از آنسامبل کانونیک و آنسامبل میکروکانونیک در حد ترمودینامیک (یعنی حد $N \to \infty$) یکسان هستند.




- با وجود این که می‌دانیم که احتمال اشغال یک حالت با انرژی $E$، با افزایش انرژی به صورت نمایی افت می‌کند، ممکن است نتیجه بالا که نشان دهنده پیک بسیار تیز حول این انرژی است عجیب جلوه کند.

پاسخ این است که درست است که احتمال اشغال یک "حالت" با انرژی $E$ به صورت نمایی افت می‌کند ولی تعداد حالت‌ها با انرژی $E$ به صورت توانی آن هم با یک توان بسیار بسیار بزرگ رشد می‌کند. در نتیجه داریم:




$$P(E) = \Omega(E)\,\frac{e^{-\beta E}}{Z}$$

که در آن $\Omega(E)$ تعداد حالت‌هایی است که انرژی $E$ دارند. از درس قبل می‌دانیم که $\Omega(E)$ معمولاً از این نوع است:

$\Omega(E) = C E^{\alpha N}$ که در آن $\alpha$ یک ثابت از مرتبه یک است. ترکیب این دو تابع باعث ایجاد یک تابع خیلی تیز حول $P(E)$ می‌شود که ماکزیمم آن حول مقدار متوسط یک پیک است. این را می‌توان به صورت کلی‌تر نیز این‌گونه بیان کرد:

$$P(E) = C\, e^{\alpha N \ln E - \beta E}$$

مقدار ماکزیمم این تابع در نقطه $E_m$ اتفاق می‌افتد: $E_m = \alpha N k T$ که از مشتق‌گیری $\alpha N \ln E - \beta E$

پس تقریب زده‌شده به دلیل تیز بودن تابع با دقت خوبی درست است.

تا کنون انگار نه انگار بر اساس آن داریم یک میکروحالت بکار بردیم. باید دقت کنیم که نه یک شاخص و ثابتی است و هر چیزی است که میکروحالت‌ها را از یکدیگر مشخص می‌کند. میکروحالت‌ها می‌توانند شمارا و یا ناشمارا باشند. ممکن است که میکروحالت‌ها را نتوان با یک اندیس و یا چندین اندیس مشخص کرد. هم چنین باید توجه کنیم که اصل موضوع شانس یکسان یعنی مساوی بودن احتمالات

در آنسامبل میکروکانونیک و یا این اصل که $p(i) = \frac{e^{-\beta E_i}}{Z}$ در آنسامبل کانونیک صرف نظر از سیستم، چه کلاسیک و چه کوانتومی صادق است.


- هرگاه در حالت 1 و 2 با انرژی $E_1$، $E_2$ داشته باشیم، (شکل روبرو)

رابطه بالا بیان می‌کند: $\frac{P(2)}{P(1)} = e^{-\frac{\Delta E}{kT}}$ که در آن $\Delta E = E_2 - E_1$.

بنابراین نسبت احتمال اشغال این دو لایه به نسبت $\frac{\Delta E}{kT}$ بستگی دارد و این بستگی نیز به صورت نمایی است. در دمای صفر، تنها حالت پایه اشغال می‌شود زیرا $\frac{P_2}{P_1} \to 0$. در دمای $T \to \infty$ هر دو لایه با احتمال مساوی (ولی اندک) اشغال می‌شوند. بنابراین $kT$ نشان دهنده میزان افت و خیز گرمایی است.

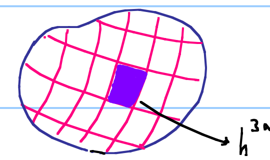
- سیستم‌های کلاسیک: سیستمی را در نظر بگیرید متشکل از $N$ ذره که با هامیلتونی

$$H = H(\vec{r}_1, \dots \vec{r}_N, \vec{p}_1, \dots \vec{p}_N)$$

با تغییر حجم نقش می‌کنند. دقت کنید نوع آنسامبل را مشخص نکرده‌ایم. با همان استدلالی که در دیدگاه گذشته داریم در مورد آنسامبل میکروکانونیک دیدیم، در اینجا نیز می‌توانیم رابطهٔ انتگرال در فضای فاز و شمارش حالت‌ها را مشخص کنیم. (شکل زیر).

یک المان حجم در فضای فاز $N$ ذره با اندازهٔ $d^N\vec{r}\, d^N\vec{p}$ در نظر بگیریم.

حجم یک سلول در این فضا برابر است با $h^{3N}$. تعداد سلول‌ها درون این المان حجم برابر است با $\dfrac{d^N\vec{r}\, d^N\vec{p}}{h^{3N}}$. اما از آنجا که نمی‌بایست شمارش حالت‌هایی که در آن تنها جای ذرات عوض شده است، با هم متفاوت گرفت، تعداد شمارش حالت‌ها برابر است با: $\dfrac{1}{N!}\dfrac{d^N\vec{r}\, d^N\vec{p}}{h^{3N}}$. بنابراین اگر احتمال



$d^N\vec{r}\, d^N\vec{p}$

احتمال این‌که سیستم در المان حجم $d^N\vec{r}\, d^N\vec{p}$ باشد:

$$P(r,p) := P(r_1, \quad r_N, p_1, \dots p_N)$$

نشان می‌دهیم خواهیم داشت:

$$P(r,p)\, d^N\vec{r}\, d^N\vec{p} = \frac{d^N\vec{r}\, d^N\vec{p}}{N!\, h^{3N}} \times \text{احتمال این‌که سیستم در شمارش حالت مربوط به یک سلول باشد}$$

با توجه به این‌که همه سلول‌ها از نوع یک حجم هستند احتمال همهٔ آن‌ها با هم برابر و مساوی است با: $\dfrac{1}{Z} e^{-\beta H}$.

بنابراین:

$$P(r,p)\, d^N\vec{r}\, d^N\vec{p} = \frac{1}{Z}\frac{d^N\vec{r}\, d^N\vec{p}}{N!\, h^{3N}} e^{-\beta H(r,p)}$$

و در نتیجه:

$$\boxed{Z = \frac{1}{N!}\int \frac{d^N\vec{r}\, d^N\vec{p}}{h^{3N}} e^{-\beta H(r,p)}.}$$

یک نکته درباره‌ی ناتمایزی: منظورمان از $d^N\vec{r}\, d^N\vec{p}$ المان حجم در فضای فاز $N$ ذره است. گاهی اوقات این المان حجم را با $d^{3N}r\, d^{3N}p$ نیز نشان می‌دهیم. در حالی که با یک فاز در ۲-بعد سر و کار داشته باشیم، به جای المان فوق $d^{2N}r\, d^{2N}p$ و به جای $h^{3N}$، $h^{2N}$ خواهیم داشت.

## سیستم‌های کوانتومی

هامیلتونی یک سیستم کوانتومی با یک عملگر هرمیتی در یک فضای هیلبرت $V$ مشخص می‌شود. بعد فضای هیلبرت را $D$ می‌نامیم. فضای هیلبرت $V$ با در نظر گرفتن نوع درجات آزادی سیستم مشخص می‌شود. هامیلتونی را با $\hat{H}$ نشان می‌دهیم و ویژه‌بردارهای آن را با $|E_n\rangle$، که در آن $n$، نشان دهنده‌ی تمام اعداد کوانتومی هستند که برای مشخص کردن ویژه‌حالت‌های انرژی لازم هستند:

$$\hat{H}|n\rangle = E_n|n\rangle.$$

از آنجا که این ویژه‌بردارها، یک پایه‌ی کامل تشکیل می‌دهند روابط زیر برقرار هستند:

$$\langle n|n'\rangle = \delta_{n,n'} \quad , \quad \sum_n |n\rangle\langle n| = I_V$$

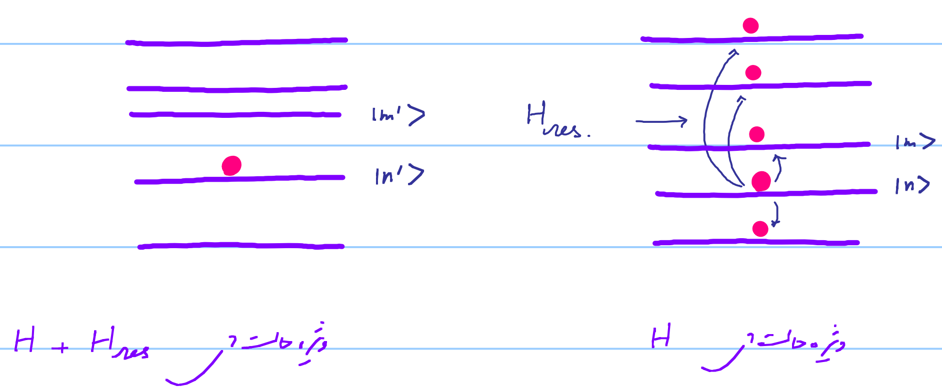
در یک سیستم کوانتومی هر ویژه‌حالت $|n\rangle$ یک میکروحالت است و احتمال بودن در این میکروحالت برابر است با:

$$P_n = \frac{1}{Z} e^{-\beta E_n}.$$

بنابراین تابع پارش برابر است با:

$$Z = \sum_n e^{-\beta E_n} = \mathrm{tr}\left(e^{-\beta H}\right).$$

نکته ۱. می‌دانیم که در تعادل ترمودینامیک سیستم با یک منبع گرمایی در تماس است و چنین تماسی دمای آن را ثابت نگاه می‌دارد. این تماس باعث می‌شود که برهم‌کنش‌های جزئی بسیار کوچکی دائماً بین محیط و سیستم بوجود بیاید. همچنین برهم‌کنش‌های کوچکی بین اجزاء یک سیستم ماکروسکوپی (مثل برخورد فراوان مولکول‌ها در یک گاز) وجود خواهد داشت که در هامیلتونی ایده‌آلی که برای سیستم می‌نویسیم در نظر گرفته نمی‌شوند. اگر $\hat{H}$ هامیلتونی کامل سیستم باشد، وقتی که سیستم در یک مجموعه حالت یعنی یک ویژه حالت انرژی مثل $|n\rangle$ قرار گیرد، بنابر معادلات کوانتومی حرکت در آن ویژه حالت باقی خواهد ماند. این برهم‌کنش‌های جزئی (Residual interaction) هستند که باعث می‌شوند سیستم دائماً از یک ویژه حالت $\hat{H}$ به یک ویژه حالت دیگر $\hat{H}$ منتقل شود. (شکل زیر).




(الف) (ب)

شکل الف) ویژه حالت‌های $\{|n'\rangle\}$، ویژه حالت‌های هامیلتونی کامل $H + H_{res}$ هستند، در اینجا $H_{res}$ نشان دهنده برهم‌کنش‌های باقیمانده جزئی است. ما هرگز نمی‌توانیم این ویژه حالت‌ها را بدرستی بشناسیم. اگر سیستم در یکی از این ویژه حالات قرار بگیرد همواره در آن باقی می‌ماند. (این اتفاق هرگز نمی‌افتد زیرا محیط سیستم همواره تغییر می‌کند و $H+H_{res}$ یک هامیلتونی ثابت با زمان نیست.

شکل ب) از ویژه‌حالت‌ها و ویژه‌مقادیر انرژی $H$ که آن‌ها را به عنوان پایه برای نمایش ماتریس چگالی حالت‌ها استفاده می‌کنیم. با تعریف

$H_{\text{معادل}}$ ماتریس چگالی به این صورت که سیستم را از یک ویژه‌حالت به یک ویژه‌حالت دیگر می‌برد.

• نکته ۲.

با توجه به آنچه گفتیم، حالت کانونی سیستم، یک حالت خالص (pure) نیست، بلکه یک حالت آمیخته است که در نمایش کانونی آن را با یک ماتریس چگالی نمایش می‌دهیم:

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

و یا به طور فشرده‌تر:

$$\rho = \frac{1}{Z} e^{-\beta H}$$

بعد از این مقدمات کلی می‌توانیم به مطالعه‌ی مثال‌های دیگر بپردازیم.

• سیستم‌های بدون برهم‌کنش کلاسیک.

هرگاه، یک سیستم از ذرات بدون برهم‌کنش تشکیل شده باشد، هامیلتونی آن به شکل زیر خواهد بود:

$$H(r,p) = \sum_{i=1}^{N} h(r_i, p_i)$$

که در آن $h$ هامیلتونی تک ذره است. (برای سادگی نمادگذاری از $r$ و $p$ بجای $\vec{r}$ و $\vec{p}$ استفاده می‌کنیم).

در این صورت خواهیم داشت:

$$Z_N = \frac{1}{N!\, h^{3N}} \int e^{-\beta \sum_{i=1}^{N} h(r_i, p_i)} d^N r\, d^N p$$

و پس از جداکردن انتگرال ها از یکدیگر

$$Z_N = \frac{1}{N!\, h^{3N}} \prod_{i=1}^{N} \left( \int e^{-\beta h(r_i, p_i)}\, dr_i\, dp_i \right)$$

و یا

$$Z_N = \frac{1}{N!} Z_1^N$$

که در آن $Z_1$ تابع پارش تک ذره است.

$$Z_1 = \frac{1}{h^3} \int e^{-\beta h(r,p)}\, dr\, dp$$

برای چنین سیستمی انرژی متوسط برابر خواهد بود:

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

و در نتیجه

$$U_N = -\frac{\partial}{\partial \beta} \left[ N \ln Z_1 - \ln N! \right] = N U_1$$

که در آن $U_1$ انرژی متوسط تک ذره است که از تابع پارش $Z_1$ بدست می آید:

$$U_1 = -\frac{\partial}{\partial \beta} \ln Z_1 .$$

این که $U_N = N U_1$ ، نشان دهنده ی بدون برهم‌کنش بودن ذرات است.

- سیستم های بدون برهم‌کنش کوانتومی.

برای چنین سیستمی هامیلتونی بصورت زیر نوشته میشود:

$$\hat{H} = \hat{h}_1 + \hat{h}_2 + \dots \hat{h}_N$$

که در آن $\hat{h}_i$ هامیلتونی مربوط به ذره iام است. چنانچه این ذرات جایگزیده باشند یعنی که تمیزپذیر باشند فضای هیلبرت کل حاصلضرب تانسوری فضای هیلبرت تک‌تک ذرات خواهد بود یعنی

$$V_N = V_1 \otimes V_1 \otimes \cdots \otimes V_1 .$$

و ویژه حالت انرژی کل حاصلضرب تانسوری ویژه حالت‌های انرژی تک‌تک ذرات خواهد بود یعنی

$$|E_n\rangle \equiv |E_{n_1,n_2,\dots n_N}\rangle = |\epsilon_{n_1}\rangle |\epsilon_{n_2}\rangle \cdots |\epsilon_{n_N}\rangle .$$

که در آن $n_i$ اعداد کوانتومی مربوط به ترازهای انرژی یک ذره است. انرژی چنین حالتی برابر است با:

$$E_n = \epsilon_{n_1} + \epsilon_{n_2} + \dots \epsilon_{n_N}$$

در نتیجه تابع پارش برابر خواهد شد با:

$$Z_N = \sum_n e^{-\beta E_n} = \sum_{n_1,n_2,\dots n_N} e^{-\beta(\epsilon_{n_1} + \epsilon_{n_2} + \dots \epsilon_{n_N})}$$

و در نتیجه

$$Z_N = \left(\sum_{n_i} e^{-\beta \epsilon_{n_i}}\right)^N = Z_1^N$$

که در آن $Z_1$ تابع پارش یک ذره است.

اگر ذرات جایگزیده نباشند و امکان جابجا شدن آنها با هم وجود داشته باشد، مثل وقتی که با ذرات یک گاز سر و کار داریم، دیگر فضای هیلبرت دارای ساختمان حاصلضرب تانسوری نخواهد بود یعنی $V_N \neq V_1 \otimes V_1 \otimes \dots \otimes V_N$. در چنین شرایطی روابط این قسمت می‌بایست به طور اساسی تغییر یابند. (این کاری است که در درس‌های بعد انجام خواهیم داد). ولی اگر فشار کم و دما زیاد باشد، به قسمی که طول موج دوبروی اتم‌ها از فاصله بین اتم‌ها کمتر باشد، می‌توان به صورت تقریبی ذرات را تمیزپذیر در نظر گرفت

آن گاه هر کدام تنها با وارد کردن ضریب $\frac{1}{N!}$ ، و نوشتن تابع پارش به شکل $Z_N = \frac{1}{N!} Z_1^N$ نتیجه معتبر به دست آمد.

## گاز ایده‌آل

نخست محاسبه را به صورت کلاسیک انجام می‌دهیم. هامیلتونی عبارت است از:

$$H = \sum_{i=1}^{N} \frac{p_i^2}{2m}$$

از آنجا که بین ذرات برهم‌کنش وجود ندارد، تنها بایست $Z_1$ را حساب کنیم:

$$Z_1 = \frac{1}{h^3} \int e^{-\beta \frac{\vec{p}^2}{2m}} d^3p\, d^3r = \frac{1}{h^3} V \left(\frac{2\pi m}{\beta}\right)^{3/2}$$

درنتیجه

$$Z_N = \frac{1}{N!} \left[ V \left(\frac{2\pi m}{\beta}\right)^{3/2} \frac{1}{h^3} \right]^N .$$

انرژی متوسط هر ذره برابر است با:

$$U_1 = -\frac{\partial}{\partial \beta} \ln Z_1 = -\frac{\partial}{\partial \beta} \left\{ -\frac{3}{2} \ln \beta + \dots \right\} = 3kT$$

و انرژی کل برابر است با:

$$U_N = 3NkT$$

بنابراین ظرفیت گرمایی ویژه برای این گاز (که آن را تک اتمی در نظر گرفته‌ایم) برابر است با:

$$C_N = 3Nk = 3nR .$$

برای بدست آوردن معادله‌ی حالت از انرژی آزاد هلمهولتز استفاده می‌کنیم: کافی است مشتق $F_N$ را به حجم یعنی $V$ بگیریم:

$$F_N = -kT \ln Z_N = -kT \left\{ N \ln V + \dots \right\}$$

و از آنجا

$$PV = NkT,$$

که همان معادله‌ی حالت گاز ایده‌آل است.

برای محاسبه‌ی آنتروپی از رابطه‌ی $F = U - TS$ ؛ $S = \frac{U-F}{T}$ استفاده می‌کنیم

و بدست می‌آوریم:

$$S_N = \frac{1}{T} \left\{ \frac{3}{2} NkT - N \ln \left( V \left( \frac{2\pi m}{h^2 \beta} \right)^{3/2} \right) + N \ln N! \right\}$$

که در آن از تقریب استرلینگ

$$\ln N! = N \ln N - N \approx N \ln N$$

استفاده کرده‌ایم. پس آنتروپی خواهیم داشت:

$$S_N = \frac{3}{2} Nk - \frac{N}{T} \ln \left( \frac{V}{N} \left( \frac{2\pi m}{h^2 \beta} \right)^{3/2} \right)$$

در محاسبه‌ی آنتروپی چند نکته جالب است. نخست این که کمیتی فزونور است چنانکه انتظار داریم. خواننده دقیق می‌تواند دنبال کند و بفهمد که فاکتور $\frac{1}{N!}$ باعث فزونور شدن آنتروپی و حل پارادوکس گیبس شده است. دوم آنکه فاکتور $h$ که برخاسته از مکانیک کوانتومی و گسسته بودن تعداد میکروحالت‌ها شده است در آن وارد شده است.

در آنسامبل کانونیک می‌توانیم به سؤالات خیلی جزئی‌تری درباره احتمالات پاسخ دهیم. مثلاً از خودمان بپرسیم که احتمال این‌که یک ذره دارای مکان $r_1$ و تکانه‌ی $p_1$ باشد چقدر است. این احتمال را با $P(r_1,p_1)$ نشان می‌دهیم:

$$P(r_1,p_1,r_2,p_2,\ldots r_N,p_N)=\frac{1}{Z}\frac{1}{N!\,h^{3N}}e^{-\beta\sum_{i=1}^{N}\frac{p_i^2}{2m}}$$

احتمال $P(r_1,p_1)$ با انتگرال‌گیری روی بقیه‌ی مختصات و تکانه‌ها به دست می‌آید:

$$P(r_1,p_1)=\int dr_2\,dp_2\ldots dr_N\,dp_N\;P(r_1,p_1,\ldots r_N,p_N)$$

واضح است که حاصل این محاسبه برابر است با:

$$P(r_1,p_1)=C\,e^{-\beta\frac{p_1^2}{2m}}$$

که در آن $C$ یک ثابت است. این رابطه نشان می‌دهد که احتمال وجود ذره در نقاط مختلف فضا یکسان است و از این لحاظ به $r$ بستگی ندارد.

احتمال آن‌که این ذره تکانه‌ی $p$ داشته باشد برابر می‌شود با:

$$P(p)=C'\,e^{-\beta\frac{p^2}{2m}}$$

و ثابت $C'$ از شرط بهنجارش احتمالات به دست می‌آید:

$$P(p)=\left(\frac{\beta}{2\pi m}\right)^{3/2}e^{-\beta\frac{p^2}{2m}}$$

برای آن‌که تابع توزیع سرعت را به دست آوریم از رابطه‌ی زیر استفاده می‌کنیم:

$$P(\vec{v})\,d\vec{v}=P(\vec{p})\,d\vec{p}$$

و با توجه به اینکه $\vec{p} = m\vec{v}$ بدست می‌آوریم:

$$p(\vec{v}) = m^3\, p(\vec{p})$$

و یا

$$p(\vec{v}) = \left(\frac{\beta m}{2\pi}\right)^{3/2} e^{-\beta \frac{1}{2} m v^2}$$

این تابع توزیع می‌گوید که احتمال اینکه ذره‌ای سرعت $\vec{v}$ داشته باشد تنها به اندازه سرعت بستگی دارد و نه به جهت آن که همان چیزی است که انتظار داریم (اگر در غیاب نیروی خارجی).

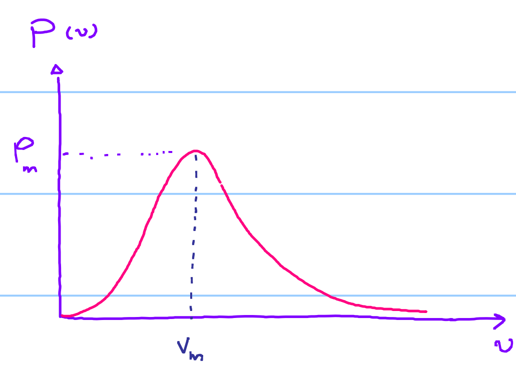
برای اینکه تابع توزیع اندازه سرعت را بدست آوریم باید روی زوایای مختلف انتگرال بگیریم. با توجه به متقارن بودن تابع توزیع $p(\vec{v})$ بدست می‌آوریم:

$$P(v)\,dv = 4\pi v^2\, dv\, p(\vec{v})$$

و یا:

$$P(v) = 4\pi v^2 \left(\frac{\beta m}{2\pi}\right)^{3/2} e^{-\beta \frac{1}{2} m v^2}$$

شکل زیر تابع توزیع اندازه سرعت را نشان می‌دهد:




محتمل‌ترین اندازه سرعت $v_m$ جایی است که تابع فوق ماکزیمم می‌شود.

یک محاسبه ساده نشان می‌دهد که:

$$v_m = \sqrt{\frac{2kT}{m}}$$

مقدار احتمال در این نقطه برابر است با:

$$P_m = P(v_m) = \frac{1}{e}\sqrt{\frac{8\pi m}{kT}}$$

• **تمرین:** مقدار متوسط سرعت یعنی $\bar{v}$ و واریانس آن را بدست آورید.

حال همین کار را با محاسبات کوانتومی انجام می‌دهیم. منظور این است که هم چنان ذرات را تمیز پذیر می‌گیریم (یعنی طول موج دوبروی از فاصله بین ذرات بسیار کمتر است) ولی تابع پارش $Z_1$ را با جمع کردن روی ترازهای انرژی محاسبه می‌کنیم. نتیجه‌ای که بدست می‌آوریم می‌بایست با نتیجه کلاسیک یکی باشد زیرا آثار کوانتومی را که ناشی از تداخل بسته موج ذرات و تمیز ناپذیری ذرات است هنوز در نظر نگرفته‌ایم.

با توجه به بحث‌های قبلی که کردیم کافی است تابع پارش تک ذره را حساب کنیم: هر ذره‌ای که در یک جعبه پتانسیل به ابعاد $L$ محصور شده است و درون جعبه آزاد است، انرژی‌اش با سه عدد کوانتومی $n_x$، $n_y$، $n_z$ مشخص می‌شود.

$$\varepsilon_n = \epsilon_{n_x,n_y,n_z} = \frac{\hbar^2}{2m}\frac{\pi^2}{L^2}\left(n_x^2+n_y^2+n_z^2\right).$$

تابع پارش تک ذره برابر است با:

$$Z_1 = \sum_{n_x,n_y,n_z=0}^{\infty} e^{-\beta\frac{\hbar^2\pi^2}{2mL^2}\left(n_x^2+n_y^2+n_z^2\right)} = I^3$$

که در آن $I$ برابر است با:

$$= \sum_{n=0}^{\infty} e^{-\beta\frac{\hbar^2\pi^2}{2mL^2}n^2}$$

این جمع را می‌توان به صورت زیر تبدیل به یک انتگرال کرد: قرار می‌دهیم.

$$q = \frac{\hbar\pi}{L}n$$

در این صورت، فاصله $q$، $\Delta q$ شامل $\Delta n$ نقطه است که رابطه آنها از رابطه‌ی

$$\Delta q = \frac{\hbar\pi}{L}\Delta n$$

پیدا کرده: بنابراین جمع را نخست روی بازه‌ی $\Delta q$ و سپس روی تک‌تک نقاط درون هر بازه انجام دهیم:

$$\xrightarrow[\qquad q_i \qquad]{\overbrace{\qquad\qquad}^{\Delta q_i}} q$$

نتیجه:

$$I = \sum_{q_i} (\Delta n_i)\, e^{-\beta \frac{1}{2m} q_i^2} = \int_0^\infty \frac{L}{h\pi}\, dq\, e^{-\beta \frac{1}{2m} q^2}$$

طرف راست یک انتگرال گاوسی ساده است. با توجه به این که $L^3 = V$، نتیجه‌ی نهایی پاسخ پرسش عبارت خواهد بود:

$$I = \frac{L}{h}\left(\frac{2\pi m}{\beta}\right)^{1/2}$$

و در نتیجه

$$Z_1 = \frac{V}{h^3}\left(\frac{2\pi m}{\beta}\right)^{3/2}$$

که با نتیجه‌ای که قبلاً به دست آوردیم یکسان است.

---

## • قضیه‌ی همپاری انرژی. Equipartition of Energy.

این قضیه بیان می‌کند که به ازای هر جمله‌ی مربعی موجود در عبارت هامیلتونی یک سیستم کلاسیک، سهمی برابر با $\frac{1}{2}kT$ در انرژی متوسط سیستم وجود خواهد داشت. اثبات این قضیه بسیار ساده است.

یک متغیر مثل $q_1$ در نظر بگیرید که در همیلتونی به صورت مربعی وارد شده است:

$$H(q_1, \ldots q_N) = \alpha q_1^2 + H'(q_2, \ldots q_N) \qquad ۶۹$$

در این صورت تابع پارش برابر می‌شود با:

$$Z = C\int dq_1 \ldots dq_N \, e^{-\beta H(q_1 \ldots q_N)} = \int dq_1 \, e^{-\beta\alpha q_1^2} Z' \qquad ۷۰$$

که در آن $C$ یک ثابت شامل $h$ و $N!$ و این جور چیزها و $Z'$ حاصل انتگرال‌گیری روی بقیه متغیرهاست. بنابراین با انجام انتگرال روی $q_1$ خواهیم داشت:

$$Z(\beta) = \left(\frac{\pi}{\beta\alpha}\right)^{1/2} Z'(\beta) \qquad ۷۱$$

و از آنجا انرژی متوسط برابر می‌شود با:

$$U = \frac{1}{2\beta} - \frac{\partial}{\partial\beta} \ln Z'(\beta) = \frac{1}{2}kT + U' \qquad ۷۲$$

بنابراین به ازای درجه آزادی $q_1$، $\frac{1}{2}kT$ به انرژی کل اضافه می‌شود. این قضیه، قضیه همپاری انرژی نام دارد. اگر $H$ دارای $N$ متغیر درجه ۲ باشد، سهم آنها در انرژی متوسط برابر با $\frac{1}{2}NkT$ خواهد بود.

## • نوسانگرهای هارمونیک کلاسیک

فرض کنید همیلتونی یک سیستم به شکل زیر است:

$$H = \sum_{i=1}^{N} \frac{P_i^2}{2m} + \frac{1}{2}m\omega_i^2 q_i^2 \qquad ۷۳$$

این سیستم نشان دهنده $N$ نوسانگر یک بعدی است که هر کدام فرکانس مخصوص به خود را دارند. بسیاری از سیستم‌ها را با تغییر متغیر مناسب می‌توان به شکل فوق در آورد. در دمای $T$ چنین سیستمی به حال تعادل گرمایی می‌رسد. تابع پارش آن برابر خواهد بود با:

$$Z = \int \prod_{i=1}^{N} \left(\frac{dq_i\, dp_i}{h}\right) e^{-\beta H} = \prod_{i=1}^{N} \int \frac{dq_i\, dp_i}{h} e^{-\beta\left(\frac{p_i^2}{2m} + \frac{1}{2} m\omega_i^2 q_i^2\right)}$$ ۷۴

$$Z = \prod_{i=1}^{N} \frac{1}{h} \sqrt{\frac{2\pi m}{\beta}} \sqrt{\frac{2\pi}{\beta m \omega_i^2}}$$ ۷۵

$$Z = \prod_{i=1}^{N} \left(\frac{kT}{\hbar\omega_i}\right)$$ ۷۶

در نتیجه:

$$F = -kT \sum_{i=1}^{N} \ln\left(\frac{kT}{\hbar\omega_i}\right)$$ ۷۷

انرژی متوسط برابر خواهد بود:

$$U = -\frac{\partial}{\partial\beta} \ln Z = NkT$$ ۷۸-۱

و انتروپی برابر خواهد بود:

$$S = \frac{U-F}{T} = Nk + k \sum_{i=1}^{N} \ln\left(\frac{kT}{\hbar\omega_i}\right).$$ ۷۸-۲

## • نوسانگرهای هارمونیک کوانتومی

حال مجموعه‌ای از نوسانگرها را به صورت کوانتومی در نظر بگیرید: در این صورت هامیلتونی به صورت زیر نوشته می‌شود:

$$H = \sum_{i=1}^{N} \frac{\hat{p}_i^2}{2m} + \frac{1}{2} m\omega_i^2 \hat{q}_i^2$$ ۷۹

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

$$H = \sum_{i=1}^{N} \hbar\omega_i \left(a_i^\dagger a_i + \frac{1}{2}\right)$$ ۸۰

که در آن $a_i$ ، $a_i^\dagger$ عملگرهای پایین‌برنده و بالابرنده در طیف نوسانگر iام هستند. ویژه‌حالت‌های این هامیلتونی با N تا

عدد کوانتومی $n_1, n_2, \dots n_N$ مشخص می‌شوند:

$$H|n_1,n_2,\dots n_N\rangle = E_n|n_1,n_2,\dots n_N\rangle \qquad ۸۱$$

$$E_n = \sum_{i=1}^{N} \hbar\omega_i\left(n_i+\frac{1}{2}\right) \qquad n_i = 0,1,2,\dots$$

تابع پارش برابر خواهد بود با:

$$Z_{(N)} = \sum_{n_1,n_2,\dots n_N} e^{-\beta\sum_{i=1}^{N}\hbar\omega_i\left(n_i+\frac{1}{2}\right)} \qquad ۸۲$$

محاسبهٔ $Z_N$ ساده است،

$$Z_{(N)} = \prod_{i=1}^{N}\left(\sum_{n_i} e^{-\beta\hbar\omega_i\left(n_i+\frac{1}{2}\right)}\right) \equiv \prod_{i=1}^{N} Z_i \qquad ۸۳$$

که در آن $Z_i$ تابع پارش مربوط به نوسانگر iام است. $Z_i$ از یک سری هندسی ساده بدست می‌آید:

$$Z_i = e^{-\beta\hbar\omega_i/2}\frac{1}{1-e^{-\beta\hbar\omega_i}} = \frac{1}{e^{\beta\hbar\omega_i/2}-e^{-\beta\hbar\omega_i/2}} = \frac{1}{2\sinh\frac{\beta\hbar\omega_i}{2}} \qquad ۸۴$$

بنابراین: ←

$$Z_{(N)} = \prod_{i=1}^{N}\frac{1}{2\sinh\frac{\beta\hbar\omega_i}{2}} \qquad ۸۵$$

انرژی $U_N$ برابر خواهد بود با:

$$U_{(N)} = -\frac{\partial}{\partial\beta}\ln Z_{(N)} = -\frac{\partial}{\partial\beta}\sum_{i=1}^{N}\ln Z_i = \sum_{i=1}^{N} U_i \qquad ۸۶$$

که در آن $U_i$ انرژی متوسط یک نوسانگر است:

$$u_i = -\frac{\partial}{\partial \beta} \ln \frac{1}{2\sinh\frac{\beta\hbar\omega_i}{2}} = \frac{\hbar\omega_i}{2}\coth\frac{\beta\hbar\omega_i}{2} . \qquad ۸۷$$

بنابراین انرژی متوسط یک نوسانگر کوانتومی با فرکانس $\omega$ برابر خواهد بود:

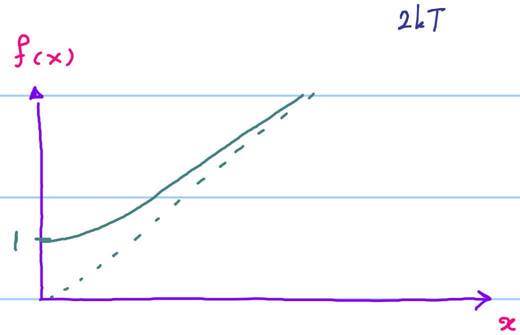
$$u = \frac{\hbar\omega}{2}\coth\frac{\hbar\omega}{2kT} \qquad ۸۸$$

و یا

$$u = kT\, f(x) \qquad ۸۹$$

که در آن $f(x) = x\coth x$ تابعی از پارامتر $x = \frac{\hbar\omega}{2kT}$ است.

تغییرات تابع $f(x)$ را برحسب $x$ رسم کنیم:




$$u \rightarrow \begin{cases} kT & \text{وقتی که } \frac{\hbar\omega}{2} \ll kT \ (x \ll 1) \\ \frac{\hbar\omega}{2} & \text{وقتی } \frac{\hbar\omega}{2} \gg kT \ (x \gg 1) \end{cases} \qquad ۹۰$$

انرژی متوسط مجموعه‌ی نوسانگرها برابر است با:

$$U_{(N)} = \sum_{i=1}^{N} \frac{\hbar\omega_i}{2}\coth\frac{\hbar\omega_i}{2kT} \qquad ۹۱$$

ظرفیت گرمایی ویژه‌ی مجموعه برابر خواهد شد با:

$$C_V = \frac{dU(w)}{dT} = k\sum_{i=1}^{N} \left(\frac{\hbar\omega_i}{2kT}\right)^2 \frac{1}{\sinh^2\left(\frac{\hbar\omega_i}{2kT}\right)} \qquad ٩٢$$

● مسئله ظرفیت گرمایی ویژه جامدات.

یک جامد از یک شبکه یونی یا اتمی درست شده است. مثلاً یک گاز الکترونی که توسط یون‌ها آزاد شده‌اند. در این جا می‌خواهیم ظرفیت گرمایی ویژه این شبکه را حساب کنیم. در این قسمت از ظرفیت گرمایی ویژه گاز الکترونی صرف نظر می‌کنیم. نوسانات شبکه یونی با هامیلتونی کلی زیر توصیف می‌شود:

$$H = \sum_{i=1}^{N} \frac{\vec{p}_i^{\,2}}{2m} + \frac{1}{2}\sum_{i\neq j=1}^{N} k_{ij}\,\vec{r}_i\cdot\vec{r}_j \qquad ٩٣$$

در حقیقت $k_{ij}$ عبارت است از $\left(\frac{\partial^2 V}{\partial\vec{r}_i\,\partial\vec{r}_j}\right)_{\vec{r}_0}$ یعنی مشتقات درجه دوم پتانسیل حول نقطه تعادل و جمله دوم در واقع نشان دهنده نوسانات حول این نقطه تعادل است.

هامیلتونی فوق در بردارنده $3N$ مختصه و $3N$ تکانه و هارمونیک است. با یک تبدیل کانونیک

$$(\vec{r}_i, \vec{p}_i)_{i=1,N} \longrightarrow (Q_\alpha, P_\alpha)_{\alpha=1,3N} \qquad ٩٤$$

که در این مدل نیز دقیق آن را می‌دانیم، می‌توانیم هامیلتونی فوق را به صورت زیر بنویسیم:

$$H = \sum_{\alpha=1}^{3N} \frac{P_\alpha^2}{2m} + \frac{1}{2}m\omega_\alpha^2 Q_\alpha^2 \qquad ٩٥$$

که در آن $m\omega_\alpha^2$ ها ویژه مقدارهای ماتریس $3N$ بعدی $K$ هستند. از آنجا که این ماتریس مثبت معین است (شرط تعادل پایداری $V$)، این ویژه مقدارها همگی مثبت بوده و بنابراین می‌توانیم آنها را مثبت گرفته و به صورت $m\omega_\alpha^2$ نشان دهیم.

• تمرین: ثابت کنید که در یک تبدیل کانونیک اندازه‌ی حجم انتگرال روی فضای فاز یعنی $d^N q\, d^N p$ تغییر نمی‌کند و بنابراین تابع پارش ثابت باقی می‌ماند.

حال که مسئله‌ی جامدها به یک مجموعه از نوسانگرها در یک ... تبدیل شد می‌توانیم ظرفیت گرمایی ویژه‌ی جامدات را حساب کنیم. اگر این نوسانگرها را به صورت کلاسیک در نظر بگیریم، از رابطه‌ی ۷۸-۱ به دست می‌آوریم که انرژی متوسط این سیستم برابر $3NkT$ و در نتیجه ظرفیت گرمایی آن برابر $3Nk = 3nR \frac{Joule}{Kelvin}$ است. بنابراین ظرفیت گرمایی ویژه برابر $3R \frac{Joule}{Kelvin.Mole}$ خواهد بود. این نتیجه اگرچه در دماهای بالا با نتایج تجربی تطابق دارد، در دماهای پایین کاملاً با تجربه تناقض دارد. زیرا آزمایش‌های متعدد نشان می‌دهند که ظرفیت گرمایی ویژه‌ی جامدات در دماهای پایین به سمت صفر میل می‌کند. این تناقض یکی از مسائل مهم و حل نشده‌ی فیزیک کلاسیک در پایان قرن نوزدهم بوده است که توجه به آن به ظهور مکانیک کوانتومی انجامیده است. حال فرض کنید که نوسانگرهای مربوط به رابطه‌ی ۹۵ کوانتومی هستند. در این صورت ظرفیت گرمایی ویژه از رابطه‌ی ۹۲ به دست می‌آید:

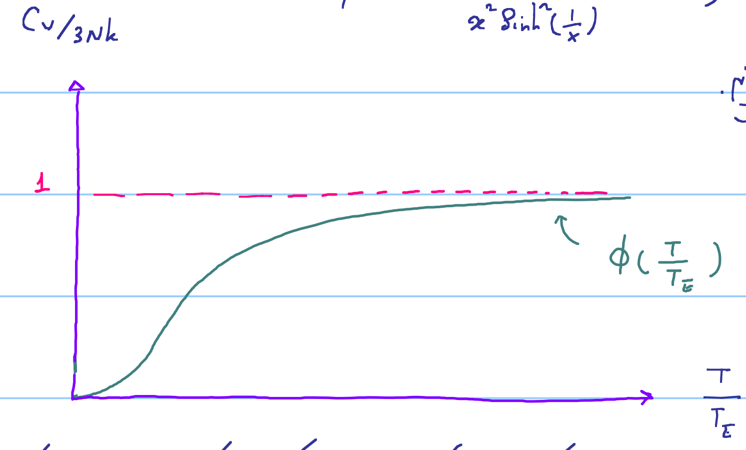
$$C_v = \frac{dU(w)}{dT} = k \sum_{i=1}^{3N} \left(\frac{\hbar\omega_i}{2kT}\right)^2 \frac{1}{\sinh^2\left(\frac{\hbar\omega_i}{2kT}\right)} \quad ۹۶$$

این راه حل برای محاسبه‌ی ظرفیت گرمایی جامدات نخستین بار توسط اینشتین مطرح شد. در مدل اینشتین فرض می‌شود که فرکانس همه‌ی نوسانگرها با هم مساوی است. در این صورت رابطه‌ی بالا تبدیل می‌شود به:

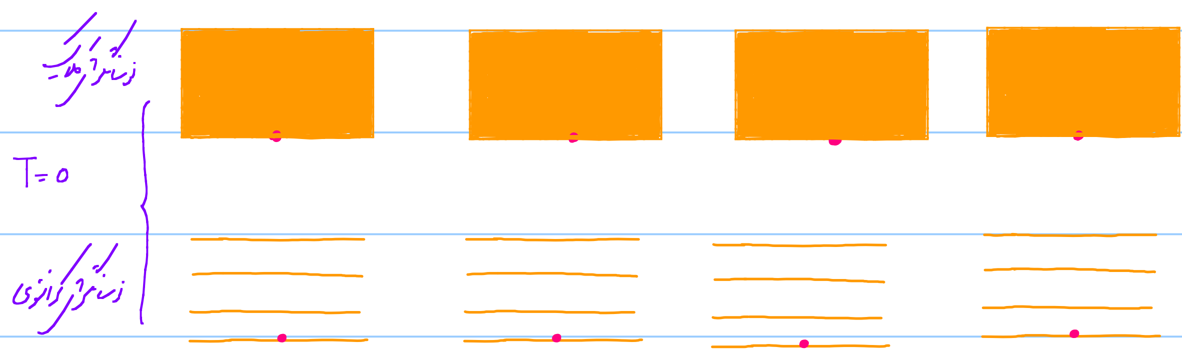
$$C_v = 3Nk \left(\frac{\hbar\omega}{2kT}\right)^2 \frac{1}{\sinh^2\left(\frac{\hbar\omega}{2kT}\right)} =: 3Nk\, \phi\left(\frac{T}{T_E}\right) \quad ۹۷$$

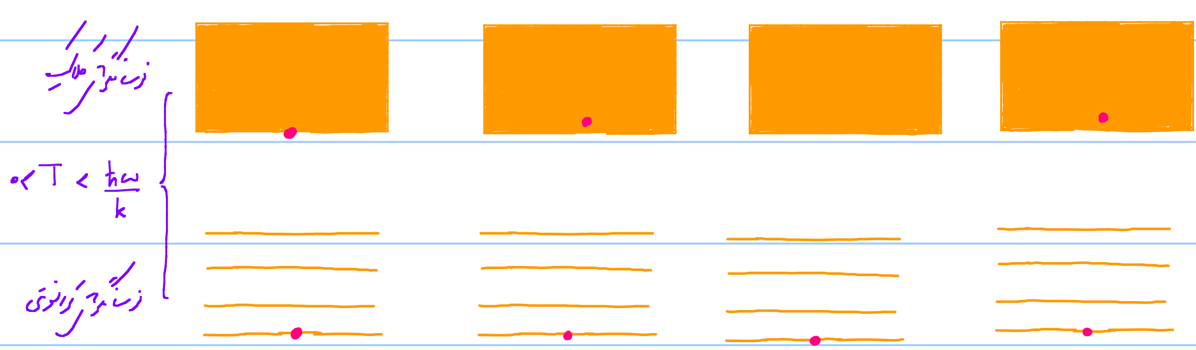
که در آن $T_E = \frac{\hbar\omega}{2k}$ و $\phi(x) = \frac{1}{x^2 \sinh^2(\frac{1}{x})}$.

$T_E$ را اصطلاحاً دمای انیشتین برای جامد می‌خوانیم.




همانطور که دیده می‌شود، راه‌حل انیشتین تناقض بین نظریه و تجربه را رفع می‌کند. این کار یکی از موفقیت‌های بزرگ نظریه کوانتومی محسوب است. این که سطوح انرژی نوسانگرها گسسته هستند و نه پیوسته باعث رفع این ناسازگاری شده است. اما از نظر کیفی این امر چگونه حاصل شده است؟ چرا گسسته شدن سطوح انرژی باعث می‌شود ظرفیت گرمایی ویژه در دماهای پایین کم شود؟ پاسخ آن بسیار ساده است. به یاد بیاورید $C_V = \left(\frac{\partial E}{\partial T}\right)_V$ است، یعنی این که به ازای افزایش درجه حرارت، چه مقدار انرژی سیستم بالا می‌رود.



شکل زیر بالا حرکت نوسانگرهای کلاسیک (با طیف پیوسته) و کوانتومی با طیف گسسته را نشان می‌دهد. در شکل بالایی دما پایین است و همه نوسانگرها در حالت پایه هستند. در شکل پایینی دما کمی بالا رفته است، انرژی نوسانگرهای کلاسیک هر کدام کمی بالا رفته است، بنابراین انرژی کل سیستم کمی بالا رفته ولی نوسانگرهای کوانتومی همچنان هیچ کدام تحریک نشده. انرژی به عبارت دیگر احتمال این که انرژی نوسانگرها بالا رود بسیار کم است. این اختلاف اساسی را نشان می‌دهد.

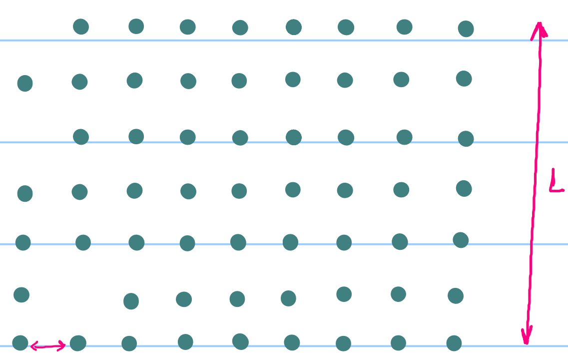
- آیا مدل انیشتین با تجربه سازگاری کامل دارد؟ پاسخ منفی است. تجربه نشان می‌دهد که ظرفیت گرمایی در دماهای پایین به صورت $T^3$ به صفر میل می‌کند اما رابطه ۹۷ نشان می‌دهد که ظرفیت گرمایی به شکل نمایی به صفر میل می‌کند،

$$\frac{C_V}{3Nk} \longrightarrow \frac{4}{x^2} e^{-2x} = \frac{4T_E^2}{T^2} e^{-2\left(\frac{T}{T_E}\right)}$$

مدل تکمیلی که بالاتر از مدل انیشتین سعی در توضیح دقیق‌تر این پدیده دارد مدل دبای نام دارد که توسط شیمی‌فیزیکدان Peter J. Debye ارائه شده است.

- مدل دبای (Debye Model of Solids)

در مدل انیشتین فرض شده بود که همه نوسانگرها دارای یک فرکانس هستند. ولی در واقع چنین نیست. فرکانس‌های مدها یعنی طیف فرکانس‌های طبیعی نوسانات شبکه جامد از قطری کردن ماتریسی به دست می‌آید. در یک تعریف ساده می‌توان نشان داد که فرکانس‌های طبیعی و در نتیجه طول موج‌های نوسانات طبیعی یک شبکه جامد که ابعاد بزرگ آن L و فاصله اتم‌ها از یکدیگر a است، هر مقداری بین a تا L در بر گیرد. یعنی:



وقتی که این جامد یک مود طبیعی (Mode) فراهم گردد، به این معناست که همهٔ اتم‌ها با طول موج خاص با یک بسامد

نوسان می‌کنند و یک موج ایستاده به وجود می‌آورند. همچنین شرایط مرزی پریودیک معادلهٔ این موج ایستاده تابع لزوم معادله

نوسانات به شکل زیر خواهد بود:

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

که در آن $n_1$، $n_2$ و $n_3$ اعداد صحیح مثبت هستند که طول موج را تعیین می‌کنند یعنی:

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

و $\vec R=(x,y,z)$ بردار مکان اتم‌ها را نشان می‌دهد و $\omega$ بسامد نوسان است. برای این موج داریم:

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

که در آن $c$ سرعت انتشار امواج در جامد است. به ازای هر سه عدد $n_x,n_y,n_z$ یک فرکانس طبیعی وجود دارد.

از معادله بالا، تعداد نقاطی که متناظر با فرکانس طبیعی کمتر از $\omega$ هستند برابر است با $\frac{1}{8}$ کره‌ای به شعاع $\frac{\omega L}{2\pi c}$.

یعنی $\Omega(\omega)=\frac{1}{8}\frac{4}{3}\pi\left(\frac{\omega L}{2\pi c}\right)^3$ بنابراین تعداد مودهای طبیعی که فرکانس آن‌ها بین $\omega$ و

$\omega+d\omega$ است برابر است با:

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

این فرکانس‌ها از یک مقدار مینیمم تا یک مقدار ماکزیمم را در بر می‌گیرند. برای تعیین این مقادیر توجه می‌کنیم که $\omega=|k|$ و

$\omega=\frac{2\pi}{\lambda}c$ که در آن $\lambda$ طول موج نوسان است. از آنجا که $\lambda$ نمی‌تواند از $2a$ کوچکتر باشد و

از $L$ نیز نمی‌تواند بزرگتر باشد خواهیم داشت: $\frac{2\pi}{L}c\le\omega\le\frac{\pi}{a}c$.

از آنجا که $L$ خیلی نسبت به فاصلهٔ بین اتم‌ها بزرگ است می‌توانیم حد طرف چپ را صفر در نظر بگیریم یعنی

$$0 \le \omega \le \frac{\pi}{a} = \omega_{max}$$

با این مقدمات رابطه‌ی ۹۲ به شکل زیر درمی‌آید:

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

و با جایگذاری $g(\omega)$ ←

$$U = \frac{V}{16\pi^2 c^2} \int_0^{\omega_{max}} \omega^2 d\omega \;\; kT \;\; \frac{\hbar\omega}{2kT} \coth \frac{\hbar\omega}{2kT}.$$

که در آن $V = L^3$ حجم جامد است. برای آنکه رفتار $U$ و در نتیجه $C_v$ را برحسب $T$ به دست بیاوریم نیازی به محاسبه‌ی دقیق انتگرال نیست. کافی است که یک تغییر متغیر انجام دهیم:

$$x = \frac{\hbar\omega}{2kT} \longrightarrow x_{max} = \frac{\hbar\omega_{max}}{2kT} = \frac{T_D}{T}$$

که در آن $T_D := \frac{\hbar\omega_{max}}{2k}$ دمای دبای خوانده می‌شود. بنابراین ←

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

حال برای دماهای در حد $T \to 0$ ، انتگرال مستقل از $T$ می‌شود و در نتیجه $U$ متناسب با $T^4$ می‌شود. این به این معناست که $C_v$ متناسب با $T^3$ می‌شود که همان نتیجه‌ای است که از تجربه و آزمایشگاه حاصل می‌شود.