• مقدمه

تا کنون اغلب مثال هایی که مطالعه کرده ایم (بجز مدل آیزینگ) مثال سیستم هایی بوده است متشکل از ذرات بدون برهم کنش.
به عنوان مثال در مطالعه گازها هر گونه ای از برهم کنش بین ذرات صرف نظر کرده ایم. این فرض برای محدوده وسیعی از چگالی ها و فشارها
فرض خوبی است. کافی است که گاز آنقدر رقیق باشد که فاصله متوسط بین ذرات در مقایسه با برد نیروی بین ذرات بسیار بزرگ باشد.
برد نیروی بین مولکول ها و اتم ها معمولاً کمتر از ۵ آنگستروم است. به عبارت دیگر وقتی که مولکول ها تقریباً یکدیگر را لمس می کنند
نیروی وارد بر یکدیگر را احساس می کنند. حال برای مقایسه بیایید فاصله متوسط بین مولکول ها را در شرایط متعارف یعنی دمای اتاق و فشار
در نظر بگیریم. در این شرایط تعداد مولکول ها در هر سانتی متر مکعب برابر با 10^{19} است. بنابراین حجمی که در اختیار
هر مولکول است برابر است با $10^{-19}\ cm^3$. اگر این حجم را حجم کره ای به شعاع r فرض کنیم آنگاه فاصله متوسط بین مولکول ها
در حدود $2r$ خواهد بود. بنابراین داریم:

$$d = \text{فاصله متوسط بین مولکول ها} \sim 2r \quad , \quad \frac{4}{3}\pi r^3 = 10^{-19}\ cm^3 \qquad (1)$$

از دو رابطه بالا بدست می آوریم:

$$d \sim 2\times\left(\frac{3}{4\pi}\times 10^{-19}\times 10^{24}\right)^{1/3} A^\circ \sim 30\ A^\circ \qquad (2)$$

که بسیار بیشتر از برد برهم کنش است. بنابراین کاملاً معقول است که در شرایط متعارفی یک گاز را گاز ایده آل و بدون برهم کنش
بحساب آوریم. حال اگر همین گاز را سرد کنیم، با توجه به معادله حالت گاز ایده آل یعنی $PV = NkT$
فاصله بین مولکول ها در گاز به صورت $d \sim T^{1/3}$ شروع به کاهش کرده و در نقطه ای مولکول ها شروع به جذب
یکدیگر و تشکیل قطرات مایع می کنند. در این شرایط ولی قبل از آن، میزان برهم کنش ها قابل ملاحظه شده است و دیگر نمی توان

از تقریب گاز ایده‌آل استفاده کرده و در بالا برهم‌کنش‌ها را نیز در نظر گرفت. بنابراین بسته به این که تا چه حد این تقریب، این برهم‌کنش‌ها را در نظر بگیریم، با روشی که در این فصل توضیح می‌دهیم، می‌توان رفتار ترمودینامیکی یک گاز غلیظ و حتی یک مایع را توضیح داد.

اصولاً بعد از یادگیری اصول اولیه، مکانیک آماری چیزی نیست جز به دست آوردن روش‌های مفید و کارآمد برای محاسبهٔ تابع پارش سیستم‌های با برهم‌کنش و استخراج نتایج ترمودینامیکی از آنها، زیرا در اغلب موارد با چنین سیستم‌هایی روبرو هستیم. یکی از بهترین این روش‌ها بسط کومولانت است که Cumulant expansion نام دارد و در زیر به آن می‌پردازیم.

• **بسط کومولانت**

فرض کنید که می‌توانیم تابع پارش یک سیستم را که با هامیلتونی H_0 توصیف می‌شود به دقت حساب کنیم. این تابع پارش را با Z_0 نمایش می‌دهیم. متغیرهایی که فضای حالت را مشخص می‌کنند نیز به طور خلاصه با q نشان می‌دهیم. (مثلاً برای یک گاز داریم $(r_1 \quad r_N, p_1 \quad p_N) = q$ و یا برای یک سیستم اسپینی $(s_1, s_2, \ldots\ldots\ldots, s_N) = q$ که در این صورت انتگرال نیز به جمع تبدیل می‌شود).

در این صورت داریم:

$$Z_0 = \int dq\, e^{-\beta H_0} \qquad (3)$$

حال می‌خواهیم تابع پارش سیستمی را حساب کنیم که با هامیلتونی زیر توصیف می‌شود:

$$H = H_0 + V \qquad (4)$$

که در آن V نسبت به H_0 کوچک است. در این صورت تابع پارش برابر خواهد بود با:

$$Z = \int dq \, e^{-\beta(H_0 + V)} \qquad (۵)$$

کوچک بودن V به معنای این است که حجم برهمکنش یعنی V نسبت به H_0 کوچک است. هدف ما این است که خواص ترمودینامیکی این سیستم را با بسط اختلالی نسبت به V بدست آوریم. برای این منظور تابع پارش Z را در Z_0 ضرب و تقسیم می‌کنیم، بدست می‌آوریم:

$$Z = Z_0 \frac{\int dq \, e^{-\beta(H_0 + V)}}{Z_0} \qquad (۶)$$

$$= Z_0 \frac{\int dq \, e^{-\beta H_0} e^{-\beta V}}{Z_0} = Z_0 \langle e^{-\beta V} \rangle_0 \qquad (۷)$$

که در آن اندیس ۰ در $\langle \; \rangle$ به معنای این است که متوسط تابع $e^{-\beta V}$ برای نظریه آزاد با هامیلتونی H_0 حساب می‌شود.
حال از چیزی به نام بسط کومولانت که می‌شناسیم استفاده می‌کنیم. به موجب این قضیه، برای هر نوع تابع توزیع احتمال و هر نوع تابع x می‌توان نوشت:

$$\langle e^{\lambda x} \rangle = e^{\Gamma(\lambda)} \qquad (۸)$$

که در آن

$$\Gamma = \sum_{n=1}^{\infty} \frac{\lambda^n}{n!} \langle x^n \rangle_c \qquad (۹)$$

و در آن $\langle x^n \rangle_c$ همان کومولانت‌ها هستند که چند تای اول آنها به شکل زیر هستند:

$$\langle x \rangle_c = \langle x \rangle \qquad (۱۰)$$

$$\langle x^2 \rangle_c = \langle x^2 \rangle - \langle x \rangle^2 \qquad (۱۱)$$

$$\langle X^3\rangle_c = \langle X^3\rangle - 3\langle X^2\rangle\langle X\rangle + \langle X\rangle^3 \qquad ۱۲$$

همچنین می‌توانید با بسط دو طرف رابطه ۸ در رابطه بالا تحقیق کنید و هم چنین روابط مرتبه‌ی بالاتر را نیز به دست آورید. بنابراین به دست می‌آوریم

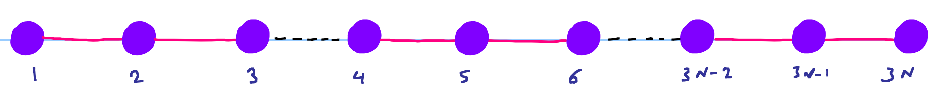
$$Z = Z_0\, e^{\sum_{n=1}^{\infty} \frac{(-\beta)^n}{n!}\langle V^n\rangle_c} \qquad ۱۳$$

در نتیجه ←

$$\boxed{\ln Z = \ln Z_0 + \sum_{n=1}^{\infty} \frac{(-\beta)^n}{n!}\langle V^n\rangle_c .} \qquad ۱۴$$

رابطه فوق، یک رابطه دقیق است و برای هر توزیعی به کار می‌رود. اگر V کوچک باشد می‌توان از این رابطه برای بسط اختلالی سود برد.

• تمرین: مدل آیزینگ یک بعدی را در نظر بگیرید با هامیلتونی زیر:



$$H = -J\sum_{i=1}^{3N} S_i S_{i+1} - B\sum_{i=1}^{3N} S_i .$$

قبلاً تابع پارش این مدل را به طور دقیق حساب کرده‌ایم. تعداد اسپین‌ها را ۳N بگیرید و H را به صورت زیر تجزیه کنید.

$$H = H_0 + V$$

که در آن V شامل برهم‌کنش‌های نشان داده شده توسط خط‌چین است یعنی

$$V = -J\left(S_3 S_4 + S_6 S_7 + \cdots S_{3i} S_{3i+1} + \cdots\right).$$

نخست تابع پارش Z_0 را حساب کنید و سپس $\ln Z$ را تا مرتبه‌ی ۱، و سپس مرتبه‌ی ۲ حساب کنید.

• گاز با برهم‌کنش

هدف ما دراین قسمت این است که تابع پارش یک گاز را با درنظر گرفتن برهم‌کنش بین اتم‌ها یا مولکول‌ها به طور تقریبی حساب کنیم.

هامیلتونی این سیستم عبارت است از:

$$H = \sum_{i=1}^{N} \frac{p_i^2}{2m} + \sum_{i<j} u(|r_i - r_j|).$$

همچنین هامیلتونی آزاد داریم

$$H_0 = \sum_{i=1}^{N} \frac{p_i^2}{2m}, \quad V = \sum_{i<j} u(|r_i - r_j|).$$

Z_0 را به راحتی می‌توان حساب کرد:

$$Z_0 = \frac{1}{N!\,h^{3N}} \int d^N r\, d^N p\, e^{-\beta \sum_{i=1}^{N} \frac{p_i^2}{2m}} = V^N \left(\frac{2\pi m}{\beta h^2}\right)^{3N/2} \frac{1}{N!}$$

که آن را می‌توان به صورت ساده زیر بازنویسی کرد:

$$Z_0 = \frac{1}{N!} \left(\frac{V}{\lambda^3}\right)^N$$

که در آن

$$\lambda := \left(\frac{\beta h^2}{2\pi m}\right)^{1/2} = \frac{h}{\sqrt{2\pi m k T}}$$

طول موج گرمایی thermal wavelength خوانده می‌شود.

حال در بسط ۱ داریم:

$$\ln Z = \ln Z_0 - \beta \langle V \rangle$$

و $\langle V \rangle$ برابر است با:

$$\langle V \rangle = \frac{1}{Z_0} \int \frac{1}{N!\,h^{3N}} e^{-\beta H_0}\, V\, d^N p\, d^N r$$

از انتگرال روی p ها λ^{3N} ظاهر می‌گردد و نتیجه این خواهد بود:

$$\langle V \rangle = \frac{1}{V^N} \int \sum_{i<j} u(|r_i - r_j|)\, d^N r$$

انتگرال روی تمام مختصات بجز r_1 و r_2، V^{N-2} را تولید می‌کند و تعداد جملات جمع که همه با هم مساوی هستند برابر است با: $\frac{N(N-1)}{2} \simeq \frac{N^2}{2}$. بنابراین:

$$\langle V \rangle = \frac{N^2}{2}\frac{1}{V^2} \int u(|r_1 - r_2|)\, d\vec{r}_1\, d\vec{r}_2$$

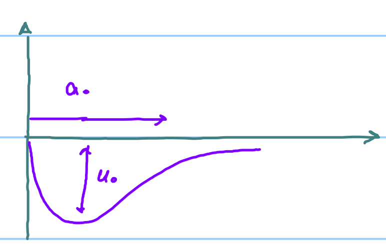
با تغییر متغیر $R = \frac{r_1 + r_2}{2}$ و $\vec{r} = \vec{r}_1 - \vec{r}_2$، انتگرال بالا به صورت ساده در می‌آید:

$$\langle V \rangle = \frac{N^2}{2V} \int u(|\vec{r}|)\, d\vec{r} = \frac{N^2}{2V} \int u(r)\, 4\pi r^2\, dr.$$

اگر پتانسیل u چنان باشد که انتگرال $\int u(r) r^2 dr$ متناهی گردد، مقدار آن را با تقریب زیر تخمین زد:

$$\int u(r) r^2 dr \simeq a_0^3 u_0$$

که در آن a_0 برد برهم‌کنش و u_0 مقدار متوسط انرژی باشد (شکل زیر).



(شکل ۱)

مقدار منفی برای u_0 نشان دهنده نیروی جاذبه و مقدار مثبت نشان دهنده نیروی دافعه است. در این حالت خواهیم داشت.

$$\ln Z = \ln Z_0 - \beta \frac{N^2}{V} u_0 a_0^3$$

تابع انرژی آزاد هلمهولتز را خواهیم داشت:

$$F = -kT \ln Z = F_0 + \frac{N^2}{V} u_0 a_0^3$$

که در آن F_0 انرژی آزاد هلمهولتز برای گاز ایده‌آل است:

در نتیجه تا مرتبه 1، برای انرژی گاز به دست می‌آوریم:

$$U = -\frac{\partial}{\partial \beta} \ln Z = \frac{3}{2} NkT + \frac{N^2}{V} u_0 a_0^3$$

و برای فشار گاز خواهیم داشت:

$$\boxed{P = -\frac{\partial}{\partial V}(F) = \frac{NkT}{V} + \frac{N^2}{V^2} u_0 a_0^3}$$

این رابطه معادله حالت گاز است و همانطور که انتظار داریم نشان می‌دهد که برای نیروی جاذبه ($u_0 < 0$) فشار کمتر و برای نیروی دافعه ($u_0 > 0$) فشار بیشتر از فشار گاز ایده‌آل است. این تقریب وقتی معتبر است که جمله دوم طرف راست نسبت به جمله اول واقعاً کوچک باشد، یعنی

$$\frac{N u_0 a_0^3}{V} \ll kT$$

و یا

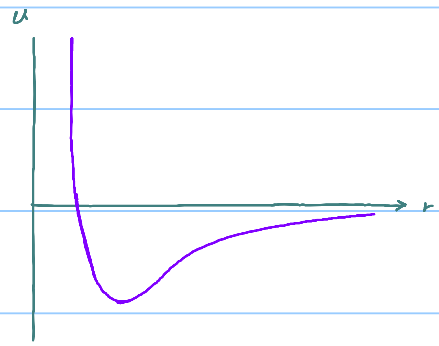
$$\boxed{u_0 \left(\frac{a_0}{\bar{l}}\right)^3 \ll kT}$$

که در آن $\bar{l}$ فاصله متوسط بین ذرات است.

یکی از جاهایی که ممکن است این تقریب اعتبار خود را از دست بدهد وقتی است که u_0 کوچک نباشد. در واقع اگر به جای شکل (1)

پتانسیل واقعی که برای نیروی بین اتم‌ها در نظر می‌گیریم، اصلاً کوچک نخواهد بود. دلیل فیزیکی آن این است که وقتی ابرهای الکترونی اتم‌ها به هم بسیار نزدیک می‌شوند، یک نیروی دافعه بسیار قوی بین آنها به وجود می‌آید که مانع در هم فرورفتن اتم‌ها می‌شود. این نیرو با یک پتانسیل مدل می‌شود.

پتانسیل هسته سخت نشان داده می‌شود: (شکل زیر)



یک نمونه از پتانسیل‌ها که چنین رفتاری دارند، پتانسیل لنارد جونز Lenard-Jones است:

$$u(r) = u_0\left(\frac{1}{r^{12}} - \frac{2}{r^{6}}\right)$$

واضح است که انتگرال $\int_0^\infty u(r)\, r^2\, dr$ برای چنین تابعی واگرا می‌شود، حتی اگر آن را مثلاً با عوض کردن حد پایین انتگرال به یک شعاع مثل r_0 محدود کنیم، باز هم مقدار خیلی کوچکی نخواهد بود. در چنین شرایطی یک راه برای اصلاح تقریب مرتبه اول این است که سعی کنیم لااقل بعضی از جملات مرتبه‌ی بالاتر را نیز به حساب بیاوریم.
