

الجمهورية الجزائرية الديمقراطية الشعبية

وزارة التعليم العالي و البحث العلمي

جامعة الشهيد حمه لخضر - الوادي

كلية العلوم الدقيقة

قسم علوم المادة



رقم الترتيب:
رقم التسلسل:



مذكرة تخرج لنيل شهادة

ماستر أكاديمي

شعبة: الفيزياء

تخصص: فيزياء تطبيقية إشعاع و طاقة

من إعداد: بوزنة فاطمة الغنبارية

الموضوع

النشر العنقودي في ميكانيكا الإحصاء

نوقشت يوم: 2016/05/25

أمام لجنة المناقشة المكونة من:

رئيس
مناقش
مؤطر

الأرقط حنان
قده الحبيب
ضو جمال

الموسم الجامعي: 2016/2015

شكر وعرفان

اذنهر فرصة هذا العمل المتواضع لأوجه شكري الجزيل إلى كل من أمدني بيد العون حتى أصل إلى ما أنا عليه الآن، وإن كانت كلمة الشكر ليست بالكافية للتعبير عن امتثاني لهم.
مسنهله بنوجيه أسهى وأعمق عبارات الشكر والعرفان إلى الذين حلوا أقدم رسالتى فى الحياة إلى الذين مهدوا لنا طريقته العلم والمعرفة جمع أساتذتى الكرام الذين أشرفوا على تكوينى طيلة المشوار الجامعى وأخص بالذكر الأستاذ:

"جمال ضو" الذى قام بالإشراف على هذا العمل ولم يدخل على ولو للحظة بنصائحه وتوجيهاته التى كانت لى نعم السند طوال مدة إعداد هذه المذاكرة.

والسادة أعضاء لجنة المناقشة لنكر مهم بخصيص جزء من وقتهم لقراءة ومناقشة هذا العمل.

كما لا يفوتنى أن أتوجه بخالص الامتثال والتقدير لطلبة السنة الثانية، ماستر فيزياء.

أخيراً أشكر جميع من ساعدونى ووقفوا بخجانى.

المخلص

نظراً للتفاعلات الحاصلة بين مكونات الأنظمة الحقيقية، فإن الدراسة الإحصائية لهذه الأخيرة تعد من المسائل الشائكة في الفيزياء، حيث يستحيل إيجاد حل دقيق لها. لذا اعتمد العلماء في حل هذه المسألة على طرق تقريبية، تعطي نتائج متوافقة إلى حد ما مع النتائج التجريبية. طريقة النشور العنقودية أحد هذه الطرق، حيث تعتبر من أوائل الطرق التي تعتمد على استخدام البيانات لتبسيط الحل التحليلي للمسائل الإحصائية. تصلح هذه الطريقة لدراسة الأنظمة الكلاسيكية والكمية، حيث تعطي عبارة الضغط والكثافة للنظام الحقيقي على شكل نشر سلسلة قوى للتكاملات العنقودية. نستعرض في هذه المذكرة طريقة النشور العنقودية الكلاسيكية لدراسة أنظمة حقيقية كلاسيكية، وتطبيقها في اشتقاق معادلة الحالة لفان دير فالس، وكذلك في إيجاد معادلة الحالة لغاز الكور الصلبة، التي بإمكانها أيضاً وصف تصرف أغلب السوائل. لكن هذه الطريقة تفشل في وصف سلوك الغازات الحقيقية عند درجات الحرارة المنخفضة، بسبب ظهور تأثيرات ميكانيك الكم خاصة عند الغازات الخفيفة. في هذه الحالة يُلجأ إلى طريقة النشور العنقودية الكمية. تقتصر الدراسة في هذه المذكرة على طريقة النشور العنقودية الكمية طبقاً لكان و أولنيك، وعلى استنتاج صيغة أولنيك و بيث لمعامل فيريال الثاني للنظام الكمي، وتطبيقها في حساب هذا المعامل لغاز الكور الصلبة الكمي.

الكلمات المفتاحية: النظام الحقيقي، النشور العنقودية الكلاسيكية، النشور العنقودية الكمية، نشر فيريال، التكاملات العنقودية، معادلة فان دير فالس، الدوال العنقودية، بوزونات، فرميونات.

Abstract

Because of the interactions occurring between the real system components, the statistical study of the latter is one of the thorniest problems in physics, and it is generally impossible to find an exact solution. So scientists adopted approximation methods, which give consistent results to some extent with the experimental results. Cluster expansions is one of these methods, it is one of the very first ways that rely on the use of graphs to simplify analytical calculation for statistical problems. This method is suitable for the study of classical and quantum systems. It gives the pressure and density for real systems in the form of a power series of cluster integrals. In this dissertation we covered the classical cluster expansions method to study classical real systems. The method was applied to derive Van Der Waals equation of state, as well as to find the equation of state for hard-sphere gas, which can also describe the behavior of most liquids. However this method fails to describe the behavior of gases at low temperatures, because of the emergence of quantum mechanical effects especially in the light gases. In such a case the quantum cluster expansions method is called. For the quantum cluster expansions method our discussion is limited to the work of Kahn and Uhlenbeck. The Uhlenbeck and Beth formulation is used to derive the second virial coefficient and in particular is used to explicitly calculate this coefficient for quantum hard-sphere gas.

Keywords: real gases, Classical Cluster Expansions, Quantum Cluster Expansions, cluster integral, Virial expansion, van der Waals equation, cluster functions, Bosons, fermions.

الفهرس

I	قائمة الأشكال
II	قائمة الجداول
III	قائمة الرموز
7	مقدمة عامة

الفصل الأول: طريقة النشر العنقودية الكلاسيكية

10	النشر العنقودي لنظام كلاسيكي	.1 .I
23	معادلات الحالة للغاز الحقيقي في الترموديناميك	.2 .I
23	نشر فيريال	.1.2 .I
23	معادلة فان دير فالس	.2.2 .I
25	معاملات فيريال والتكاملات العنقودية	.3 .I
28	تقييم معاملات فيريال	.4 .I
31	معادلة الحالة لفان دير فالس	.1.4 .I
33	معادلة الحالة لغاز الكور الصلبة	.2.4 .I

الفصل الثاني: طريقة النشر العنقودية الكمية

39	النشر العنقودي لنظام كمي	.1 .II
46	معامل فيريال الثاني	.2 .II
52	معامل فيريال الثاني لغاز الكور الصلبة الكمي	.3 .II
57	خلاصة عامة	
60	الملحقات	
64	قائمة المراجع	

قائمة الأشكال

- 12 الشكل (1-I) رسم نموذجي لدالة الكمون u_{ij} بين جسيمين i و j ودالة ماير f_{ij} الموافقة.
- 24 الشكل (2-I) رسم تخطيطي لتجاذب الجسيمات.
- 28 الشكل (3-I) كموني لينارد- جونز و سوثرلند.
- 29 الشكل (4-I) الحجم الذاتي للجسيمات.
- 30 الشكل (5-I) منحنى لا بعدي يوضح تغيرات معامل فيريال الثاني مع درجة الحرارة لمجموعة من الغازات.
- 33 الشكل (6-I) رسم تخطيطي يوضح مواضع الجسيمات 1، 2، و 3.
- 34 الشكل (7-I) رسم تخطيطي للحجم المشترك بين الكورتين S_1 و S_2 .
- 52 الشكل (1-II) كمون الكور الصلبة.

قائمة الجداول

- 31 الجدول (1-I) قيم ثوابت لينارد- جونز لبعض الغازات و المتحصل عليها من معامل فيريال الثاني الدقيق.
- 32 الجدول (2-I) قيم ثوابت فان دير فالس لبعض الغازات.
- 32 الجدول (3-I) قيم ثوابت لينارد- جونز لبعض الغازات و المستنتجة من ثوابت فان دير فالس.
- 35 الجدول (4-I) معاملات فيريال لغاز الكور الصلبة ابتداء من المعامل الخامس إلى العاشر.

قائمة الرموز

عدد الجسيمات	N
الحجم	V
درجة حرارة	T
الضغط	P
هاملتون نظام كلاسيكي	H
الطاقة الحركية للنظام	E_C
الطاقة الكامنة للنظام	E_P
العزم الحركي للجسيم i	\vec{p}_i
الطاقة الكامنة بين الجسيمين i و j	u_{ij}
المسافة البينية للجسيمين i و j	r_{ij}
كتلة جسيم واحد	m
دالة التوزيع لنظام مكون من N جسيم	$Q_N(V, T)$
ثابت بولتزمان $[1.380 \times 10^{-23} J/K = 8.617 \times 10^{-5} eV/K]$	k
ثابت بلانك $[6.626 \times 10^{-34} J \cdot s = 4.135 \times 10^{-15} eV \cdot s]$	h
ثابت بلانك المعدل $[1.054 \times 10^{-34} J \cdot s = 6.582 \times 10^{-16} eV \cdot s]$	\hbar
متوسط الطول الموجي الحراري للجسيمات	λ
عدد أفوقادرو $[6.023 \cdot 10^{23} particle]$	N_A
التكامل الموضعي	Z_N
دالة ماير	f_{ij}
التكامل العنقودي رقم l	$b_l(V, T)$
الفعالية المطلقة	z
الكمون الكيميائي	μ
دالة التوزيع الكبرى	$Q(z, V, T)$
محدد مصفوفة جاكوبي	J
معامل فيريال رقم l	$B_l(T)$
الضغط الداخلي	P_0
متوسط حجم الفراغ المتاح لكل جسيم	v
الحجم الذاتي للجسيم	v_0
التكامل العنقودي غير القابل للاختزال	β_{l-1}

البعد الفعّال	r_0
عمق الكمون	u_0
قطر الكور الصلبة	D
معامل التعبئة الحجمية	η
مؤثر الطاقة	\hat{H}_N
شعاع الحالة α للنظام	$ \Psi_\alpha\rangle$
دالة الموجة التي تصف الحالة الكمية α للنظام	Ψ_α
الطاقة α	E_α
مؤثر كثافة الاحتمال	\hat{W}_N
العناصر القطرية للمؤثر \hat{W}_N	$W_N(1, \dots, N)$
مصفوفة وحدوية	$S_{\alpha,\lambda}$
الدوال العنقودية	$U_l(1, \dots, l)$
العدد الموجي	K
طيف الطاقة المستمر	ε_K
طيف الطاقة المتقطع	ε_B
كثافة حالات الطاقة	$g(K)$
الموجة الجزئية l	$\psi_{klm}(\vec{r})$
الدالة القطرية	$R_{kl}(r)$
التوافقية الكروية	$Y_l^m(\theta, \varphi)$
يمثل فرق طور تشتت الموجة الجزئية l	$\eta_l(K)$
الكمون الإحصائي	$u_s(r)$
دوال بيسل الكروية	$j_l(x)$
دوال نيومان الكروية	$n_l(x)$

مقدمة عامة

مقدمة عامة

يهتم علم الترموديناميك بدراسة الخصائص الحرارية للمادة من ضغط وحرارة نوعية ... الخ. كل هذه الخصائص تعتبر خصائص عينية. وبما أن المادة بكل أنواعها مكونة من جسيمات عنصرية (ذرات، جزيئات، إلكترونات ... الخ) لذا ينبغي تفسير كل هذه الخصائص الحرارية للمادة بالرجوع إلى تكوينها المجهرى، الذي يتحدد بمعرفة كيفية توزيع الجسيمات على الحالات الميكروسكوبية الممكنة، هذا هو دور ميكانيك الإحصاء. هذا الأخير مرّ بعدة محطات رئيسية كانت بدايتها إحصاء ماكسويل-بولتزمان الذي تعامل مع الجسيمات على أنها أجسام نقطية قابلة للتمييز، ثم ظهر ما يعرف بالإحصاء الكمي الذي كان نتيجة لميكانيك الكم. هذا النوع من الإحصاء يعتبر الجسيمات متماثلة الخواص غير متمايزة ويتعامل معها بطريقتين مختلفتين حسب حركتها المغزلية الذاتية -السينين-، فالبورونات ذات السبين الصحيح خاضعة لإحصاء بوز-أينشتاين، في حين الفرميونات ذات السبين نصف الصحيح التي تخضع لمبدأ الاستبعاد لباولي تتبع إحصاء فرمي-ديراك. في كل من الإحصاءات الثلاثة (ماكسويل-بولتزمان، بوز-أينشتاين و فرمي-ديراك) تم اعتبار النظام المدروس نظاماً مثالياً، أي أنه لا وجود لتفاعلات بين الجسيمات المكونة له. لهذا فإن النتائج المتحصل عليها لها حدود أو تقييدات عند تطبيقها على الأنظمة الموجودة في الطبيعة، التي تسمى بالأنظمة الحقيقية، حيث تكون الجسيمات المكونة لها متفاعلة فيما بينها [1,2].

تُمكن نظرية المجموعة القانونية *Canonical Ensemble* من دراسة الأنظمة المثالية و الحقيقية على حد سواء، حيث تتعامل معهما بنفس الطريقة. إلا أنه في حالة الأنظمة الحقيقية يجب الأخذ بعين الاعتبار التفاعلات البينية، مما يجعل دراسة هذه الأنظمة معقدة وعملية الحصول على نتائج تحليلية مضبوطة عادة مستحيلة. لذا يتم إجراء بعض التقريبات أثناء معالجة هذه الأنظمة، حيث يتم اعتبار تصرف الأنظمة الحقيقية ذات الكثافات المنخفضة قريب من تصرف الأنظمة المثالية. هذا التقريب يسمح بكتابة العبارات الرياضية لمختلف الكميات الفيزيائية الخاصة بالنظام الحقيقي ذي الكثافات المنخفضة على شكل سلاسل منشورة، حدودها الرئيسية تصف النتائج الموافقة للنظام المثالي، بينما الحدود اللاحقة تمثل التصحيحات الناتجة من التفاعلات بين جسيمات النظام. الطريقة المتبعة للقيام بهذه النشور أجريت لأول مرة على الأنظمة الحقيقية الخاضعة للإحصاء الكلاسيكي من طرف ماير *J.E.Mayer* ومساعديه سنة 1937، وتعرف بطريقة النشور العنقودية *cluster expansions*. تعتمد هذه الطريقة على استعمال المخططات و البيانات *Graphs*، التي تعتبر نموذجاً رياضياً مبسطاً لأي نظام يتضمن عملية ثنائية، كما أنها أدوات لا غنى عنها في المسائل متعددة الأجسام *many-body problems* وفي نظرية الحقل الكمية *Qantum Field Theory*. بدأ تعميم طريقة النشور العنقودية لتطبق على الأنظمة الخاضعة للإحصاء الكمي من خلال أعمال كان و أولنبيك *B.Kahn & G.E.Uhlenbeck* في سنة 1938، ثم أكمل ذلك كل من لي و يونغ *T.D. Lee & C.N. Yang* سنة 1959 [3,4].

في هذه المذكرة سنقوم بالتعرف على كيفية التعامل مع الأنظمة الحقيقية باستخدام طريقة النشور العنقودية في فصلين. الفصل الأول يشرح استعمال هذه الطريقة في حالة الأنظمة الكلاسيكية الحقيقية، حيث تسمى هذه الطريقة بطريقة النشور العنقودية الكلاسيكية *Classical Cluster Expansions Method*. نشرح من خلالها كيفية استخدام البيانات لتسهيل الحساب التحليلي المعقد واستنتاج معادلة الحالة لهذا النظام. أما الفصل الثاني فيتناول كيفية تعميم طريقة النشور العنقودية لتشمل الأنظمة الكمية الحقيقية، حيث تسمى بطريقة النشور العنقودية الكمية *Quantum Cluster Expansions Method*. إلا أننا في هذه الطريقة سنكتفي فقط بما قام به كل من كان و أولنبيك.

الفصل الأول

الطريقة الكلاسيكية للنشر العنقودي

طريقة النشر العنقودية من بين الطرق التقريبية التي تستخدم في دراسة الأنظمة الحقيقية. وسنقوم في هذا الفصل بالتعرف على هذه الطريقة لكن من أجل أنظمة كلاسيكية، وسنتناول بعض الامثلة عن هذه الأنظمة [1,4,5,6].

I. 1. النشر العنقودي لنظام كلاسيكي:

تعطى العبارة الكلاسيكية لهاملتون نظام حقيقي مكون من N جسيم وفي غياب أي تأثير خارجي كالتالي:

$$H = E_C + E_P = \sum_{i=1}^N \frac{\vec{p}_i^2}{2m} + \sum_{\substack{i,j=1 \\ (i<j)}}^N u_{ij} \quad (1-I)$$

حيث E_C تمثل الطاقة الحركية للنظام وهي عبارة عن مجموع الطاقات الحركية $\left(\frac{p_i^2}{2m}\right)$ لجميع الجسيمات الموجودة في النظام، و \vec{p}_i هو العزم الحركي للجسيم i ، و m كتلة جسيم واحد. أما E_P فتمثل الطاقة الكامنة للنظام وهي عبارة عن مجموع الطاقات الكامنة u_{ij} للتأثيرات البينية (أو التفاعلات البينية) الحاصلة بين كل جسيمين i و j من النظام. بما أن الطاقة الكامنة بين الجسيم i والجسيم j هي نفسها بين الجسيم j والجسيم i ($u_{ij} = u_{ji}$)، فإننا نشترط في جمع الطاقات الكامنة أن يكون $(i < j)$ وذلك لتفادي جمع الكمية u_{ij} مرتين أو يمكن كذلك الجمع على مختلف قيم i و j لكن بشرط ضرب المجموع في المعامل $\frac{1}{2}$ ، أي :

$$E_P = \frac{1}{2} \sum_{\substack{i,j=1 \\ (i \neq j)}}^N u_{ij}$$

ومنه فإن الجمع يكون على $\frac{N(N-1)}{2}$ زوج من الجسيمات داخل النظام.

وفقا للمجموعة القانونية فإن دالة التوزيع Q_N Partition Function لهذا النظام تكتب كالتالي:

$$Q_N(V, T) = \frac{1}{N! h^{3N}} \int d^{3N} p d^{3N} r \exp \left(-\beta \sum_{i=1}^N \frac{\vec{p}_i^2}{2m} - \beta \sum_{i<j} u_{ij} \right)$$

حيث: $\beta = 1/kT$ ، k : ثابت بولتزمان $[1.380 \times 10^{-23} J/K = 8.617 \times 10^{-5} eV/K]$

h : ثابت بلانك $[6.626 \times 10^{-34} J \cdot s = 4.135 \times 10^{-15} eV \cdot s]$

بما أن الطاقة الكامنة u_{ij} تتعلق فقط بالمسافة البينية $r_{ij} = |\vec{r}_i - \vec{r}_j|$ بين كل جسيمان i و j ، فإنه بعد إجراء التكامل على العزوم الحركية للجسيمات نحصل على :

$$Q_N(V, T) = \frac{1}{N! \lambda^{3N}} \int d^{3N} r \exp \left(-\beta \sum_{i < j} u_{ij} \right) = \frac{1}{N! \lambda^{3N}} Z_N(V, T) \quad (2-I)$$

حيث :

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

متوسط الطول الموجي الحراري للجسيمات. بينما الدالة Z_N تتوقف على التكامل التالي الذي يكون على كل الإحداثيات الفضائية أو إحداثيات الموضع $\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_N$:

$$Z_N(V, T) = \int d^{3N} r \exp \left(-\beta \sum_{i < j} u_{ij} \right) = \int d^{3N} r \prod_{i < j} e^{-\beta u_{ij}} \quad (3-I)$$

عموما تعرف الدالة Z_N بالتكامل الفضائي أو الموضعي *Configuration Integral* للنظام. في حالة نظام مكون من جسيمات غير متفاعلة فيما بينها (نظام مثالي) يكون $u_{ij} = 0$ ، بالتالي :

$$Z_N^{(0)} = \int d^{3N} r = V^N \quad \text{و} \quad Q_N^{(0)} = \frac{V^N}{N! \lambda^{3N}} \quad (4-I)$$

أما في حالة نظام حقيقي، فإنه يوجد $\frac{N(N-1)}{2}$ عامل من الشكل $e^{-\beta u_{ij}}$ ، أي أنه من المستحيل إجراء هذا التكامل. لذا في هذه الحالة نلجأ إلى الطرق التقريبية لحساب Z_N .

نعرف الدالة f_{ij} كالتالي:

$$f_{ij} = e^{-\beta u_{ij}} - 1 \quad (5-I)$$

حيث أن الدالة f_{ij} تعرف بدالة ماير *Mayer*. ومن المعادلة (5-I) فإن العبارة (3-I) تصبح :

$$Z_N(V, T) = \int d^{3N} r \prod_{i < j} (f_{ij} + 1) \quad (6-I)$$

إلى حد الآن لم نعلم بأي تقريب، والمشكل السابق لزال قائما، حيث يوجد $\frac{N(N-1)}{2}$ عامل من الشكل $(f_{ij} + 1)$ في هذه الحالة نفترض أن النظام عند درجات حرارة مرتفعة، فتكون الطاقة الكامنة المتوسطة صغيرة جداً مقارنة مع الطاقة الحركية المتوسطة kT ، أي أن النظام يتصرف تقريبا كغاز مثالي، وتكون :

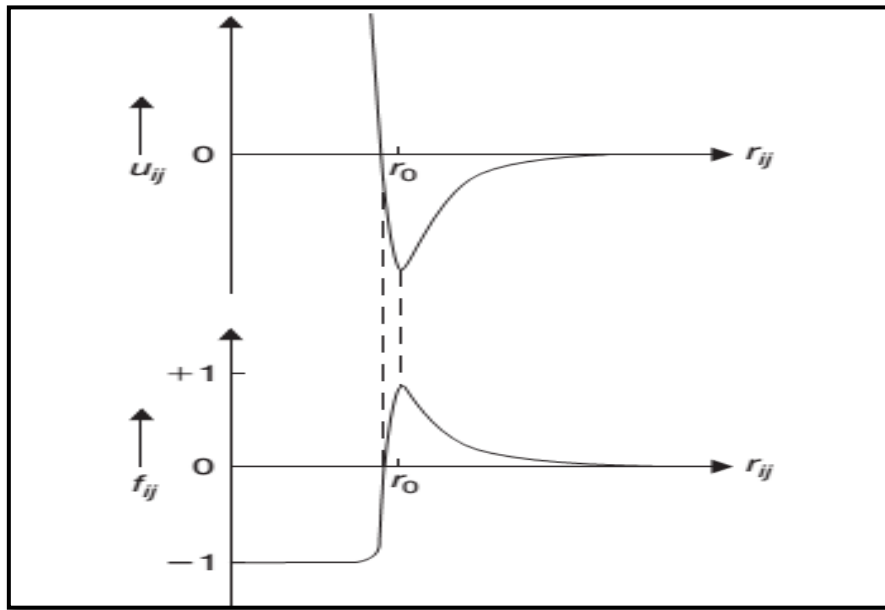
$$\beta u_{ij} \ll 1$$

بالتالي :

$$f_{ij} \ll 1$$

إذاً عند درجات الحرارة العالية فإنه يمكننا نشر ما بداخل التكامل في العلاقة (6-I) إلى سلسلة قوى للدالة f_{ij} ، وكأنا قمنا بنشر Z_N حول حالة الغاز المثالي .

لتكن الدالة u_{ij} تتغير مع المسافة البينية r_{ij} بطريقة مماثلة للنموذج الموضح في الشكل (1-I)، عندئذ يكون منحنى الدالة f_{ij} الموافق لهذا النوع من الكمون البيني u_{ij} موضحاً كذلك في الشكل (1-I).



الشكل (1-I): رسم نمذجي لدالة الكمون u_{ij} بين جسيمين i و j ودالة ماير f_{ij} الموافقة [1].

من الشكل (1-I) نلاحظ أن :

- الدالة f_{ij} محدودة من أجل أي قيمة لـ r_{ij} ($-1 \leq f_{ij} < 1$).
 - الدالة f_{ij} تصبح مهملة عندما تكون المسافة r_{ij} كبيرة مقارنة بالبعد الفعال r_0 للكمون.
- ومنه فإن الدالة f_{ij} مناسبة جداً للقيام بهذا النشر في إطار هذه الاعتبارات أو التقريبات .

لدينا :

$$\prod_{i < j} (f_{ij} + 1) = (1 + f_{12})(1 + f_{13}) \times \dots \times (1 + f_{1N})(1 + f_{23})(1 + f_{24}) \times \dots \times (1 + f_{2N}) \\ \times \dots \times (1 + f_{(N-1)N})$$

بعد النشر وترتيب الحدود وفقاً لقوى f_{ij} نجد :

$$\prod_{i<j} (f_{ij} + 1) = 1 + (f_{12} + f_{13} + f_{14} + \dots + f_{(N-1)N}) + (f_{12}f_{13} + f_{12}f_{14} + \dots) + \dots$$

ومنه نكتب :

$$\prod_{i<j} (f_{ij} + 1) = 1 + \sum_{i<j} f_{ij} + \sum_{i<j,k<l} f_{ij}f_{kl} + \sum_{i<j,k<l,m<n} f_{ij}f_{kl}f_{mn} + \dots \quad (7-I)$$

بتعويض (7-I) في (6-I) نجد :

$$Z_N(V, T) = \int d^{3N}r \left[1 + \sum_{i<j} f_{ij} + \sum_{\substack{i<j \\ k<l}} f_{ij}f_{kl} + \sum_{\substack{i<j,k<l \\ m<n}} f_{ij}f_{kl}f_{mn} + \dots \right] \quad (8-I)$$

الدالة f_{ij} تساوي الصفر في غياب التفاعلات البينية وفي هذه الحالة تصبح (8-I) مساوية للعلاقة (4-I). إذاً عبارة Z_N الاخيرة ما هي إلا اضطراب لـ $Z_N^{(0)}$ ناتج عن التفاعلات الحاصلة بين جسيمات النظام.

الطريقة المصطلح عليها لحساب جميع الحدود في العبارة (8-I) هي تمثيل هذه الحدود بيانياً. وذلك بإرفاق كل حد ببيان *Graph* يسمى بيان N جسيم *N-particle graph*، معرف كالتالي :

بيان N جسيم عبارة عن مجموعة من حلقات مرقمة من 1 إلى N مع عدد من الروابط، حيث تمثل هذه الحلقات الجسيمات N و المعامل f_{ij} يمثل الرابطة التي تربط بين حلقتي i و j مختلفتين من N حلقة.

لتوضيح ذلك نأخذ $N=3$ فتكون Z_3 وفقاً للعلاقة (8-I) كالتالي :

$$\begin{aligned} Z_3(V, T) &= \int d^3r_1 d^3r_2 d^3r_3 [1 + f_{12} + f_{13} + f_{23} + f_{12}f_{13} + f_{12}f_{23} + f_{13}f_{23} \\ &\quad + f_{12}f_{13}f_{23}] \\ &= \int d^3r_1 d^3r_2 d^3r_3 + \int f_{12} d^3r_1 d^3r_2 d^3r_3 \\ &\quad + \int f_{13} d^3r_1 d^3r_2 d^3r_3 + \int f_{23} d^3r_1 d^3r_2 d^3r_3 \\ &\quad + \int f_{12}f_{13} d^3r_1 d^3r_2 d^3r_3 + \int f_{12}f_{23} d^3r_1 d^3r_2 d^3r_3 \\ &\quad + \int f_{13}f_{23} d^3r_1 d^3r_2 d^3r_3 \\ &\quad + \int f_{12}f_{13}f_{23} d^3r_1 d^3r_2 d^3r_3 \end{aligned} \quad (9-I)$$

سنسمي كل حد من عبارة Z_3 على الترتيب بـ t_1, t_2, \dots, t_8 . وسنقوم بإرفاق كل حد من هذه الحدود ببيان يحوي ثلاث جسيمات حسب التعريف أعلاه فنحصل على البيانات التالية :

$$\begin{aligned}
 t_1 &= \textcircled{1} \quad \textcircled{2} \quad \textcircled{3} \\
 t_2 &= \textcircled{1} - \textcircled{2} \quad \textcircled{3} ; t_3 = \textcircled{1} - \textcircled{3} \quad \textcircled{2} ; t_4 = \textcircled{2} - \textcircled{3} \quad \textcircled{1} \\
 t_5 &= \begin{array}{c} \textcircled{1} \\ / \quad \backslash \\ \textcircled{2} \quad \textcircled{3} \end{array} ; t_6 = \begin{array}{c} \textcircled{1} \\ / \quad \backslash \\ \textcircled{2} - \textcircled{3} \end{array} ; t_7 = \begin{array}{c} \textcircled{1} \\ \backslash \quad / \\ \textcircled{2} - \textcircled{3} \end{array} ; t_8 = \begin{array}{c} \textcircled{1} \\ / \quad \backslash \\ \textcircled{2} - \textcircled{3} \end{array}
 \end{aligned} \tag{10-I}$$

إذاً يمكن التعبير بيانياً عن التكامل الموضعي Z_3 على أنه مجموع البيانات الموجودة في (10-I). بالمقارنة بين (9-I) و(10-I) وعلى العموم فإن أي بيان ذا N جسيم يضم أزواج الحلقات المرتبطة التي يرمز لها بالرموز $\alpha, \beta, \dots, \lambda$ (كل رمز من هذه الرموز يمثل رقمين مختلفين من مجموعة الأرقام $(1, 2, \dots, N)$ ، يمثل الحد التالي من النشر (8-I) :

$$\int (f_\alpha f_\beta \dots f_\lambda) d^3 r_1 \dots d^3 r_N \tag{11-I}$$

كما نلاحظ أن الحدود التي لها نفس الرتبة من الدالة f_{ij} تختلف عن بعضها البعض ليس في القيمة العددية بل في أزواج الجسيمات المرتبطة التي تعبر عنها الدالة f_{ij} ، حيث لا وجود لحدود مكررة في النشر (9-I). هذا طبيعي لأنه نتيجة الشرط $(i < j)$ ، مما جعل البيانات الموافقة لهذه الحدود في (10-I) هي الأخرى متميزة فيما بينها مثل البيانات t_2, t_3, t_4 ، كذلك البيانات الأربعة الأخيرة فإنه لا وجود للبيانات المكررة أو المتماثلة مثل :

$$\textcircled{1} - \textcircled{2} \quad \textcircled{3} \quad \text{و} \quad \textcircled{2} - \textcircled{1} \quad \textcircled{3}$$

وبالتالي لتمثيل جميع الحدود في النشر (8-I) التي كل واحد منها عبارة عن تكامل من الشكل الموجود في (11-I)، فإن البيان الذي يحوي نفس عدد الأزواج المرتبطة من الحلقات مع بيان آخر لكن بمجموعة الأزواج $\alpha, \beta, \dots, \lambda$ المختلفة عن المجموعة $\alpha, \beta, \dots, \lambda$ سيحسب كبيان آخر متميز (بالرغم من أن التكاملين الموافقين لهذين البيانين لهما نفس القيمة العددية). إذاً فإن التكامل الموضعي Z_N في العلاقة (8-I) يعبر عنه بيانياً كما يلي:

$$Z_N(V, T) = \text{مجموع كل البيانات ذات } N \text{ جسيم متميزة} \tag{12-I}$$

الآن و من أجل $N = 8$ ، نأخذ الحدين t_A و t_B من نشر التكامل الموضعي Z_8 المعرفين كالتالي :

$$t_A = \int f_{34} f_{68} d^3 r_1 \dots d^3 r_8 \quad ; \quad t_B = \int f_{12} f_{14} f_{67} d^3 r_1 \dots d^3 r_8 \tag{13-I}$$

حيث يمكن تمثيل البيانين الموافقين لهما كالتالي :

$$\left[\begin{array}{cccc} \textcircled{1} & \textcircled{3} & \textcircled{5} & \textcircled{7} \\ \textcircled{2} & \textcircled{4} & \textcircled{6} & \textcircled{8} \end{array} \right] \quad \text{و} \quad \left[\begin{array}{cccc} \textcircled{1} & \textcircled{3} & \textcircled{5} & \textcircled{7} \\ \textcircled{2} & \textcircled{4} & \textcircled{6} & \textcircled{8} \end{array} \right] \tag{14-I}$$

بالنظر إلى الحدين t_A و t_B في (13-I) والبيانين في (14-I)، نجد أنه يمكن تحليل كل من الحدين إلى تكاملات بسيطة تتوافق مع الوحدات المرتبطة الصغيرة المكونة لكل من البيانين، حيث نكتب:

$$t_A = \int d^3 r_1 \int d^3 r_2 \int d^3 r_5 \int d^3 r_7 \int f_{34} d^3 r_3 d^3 r_4 \int f_{68} d^3 r_6 d^3 r_8 \quad (15-I)$$

$$\equiv [\textcircled{1}] \cdot [\textcircled{2}] \cdot [\textcircled{5}] \cdot [\textcircled{7}] \cdot [\textcircled{3}-\textcircled{4}] \cdot [\textcircled{6}-\textcircled{8}]$$

و كذلك :

$$t_B = \int d^3 r_3 \int d^3 r_5 \int d^3 r_8 \int f_{67} d^3 r_6 d^3 r_7 \int f_{12} f_{14} d^3 r_1 d^3 r_2 d^3 r_4 \quad (16-I)$$

$$\equiv [\textcircled{3}] \cdot [\textcircled{5}] \cdot [\textcircled{8}] \cdot [\textcircled{6}-\textcircled{7}] \cdot \left[\begin{array}{c} \textcircled{1} \\ \textcircled{2} \quad \textcircled{4} \end{array} \right]$$

إذاً كل من البيانين هما عبارة عن جداء لمجموعات أصغر من الحلقات المرتبطة أو بالأحرى هما جداء لبيانات مرتبطة تسمى بالعناقيد، لذا أدخل مفهوم العنقود ذي الرتبة l *l-cluster* المعروف كالتالي :

العنقود ذو الرتبة l عبارة عن بيان لـ l جسيم، يحوي l حلقة وكل حلقة فيه مرتبطة بطريقة مباشرة أو غير مباشرة مع كل حلقات العنقود. أي أن العنقود ذا الرتبة 1 هو عنقود يحوي حلقة واحدة، والعنقود ذو الرتبة 2 هو عنقود يحوي حلقتين مرتبطتين، أما العنقود ذو الرتبة 3 هو عنقود يحوي ثلاث حلقات مرتبطة وهكذا...

كل عنقود من هذه العناقيد يمثل تكامل لا يمكن تحليله إلى تكاملات بسيطة، مثل العنقود التالي ذي الرتبة 5:

$$\left[\begin{array}{ccccc} \textcircled{1} & \textcircled{2} & & & \\ & \textcircled{4} & \textcircled{3} & & \\ & & & \textcircled{5} & \end{array} \right] \equiv \int f_{12} f_{13} f_{25} f_{34} d^3 r_1 \dots d^3 r_5$$

يمكن ملاحظة أن البيان الموافق للحد t_A يحتوي على أربعة عناقيد من الرتبة 1، وعنقودين من الرتبة 2. بينما البيان الموافق لـ t_B يحتوي على ثلاثة عناقيد من الرتبة 1، وعنقودين آخرين أحدهما من الرتبة 2 والآخر من الرتبة 3. ويمكننا اختصار كل من (15-I) و (16-I) إلى :

$$t_A = [\textcircled{}]^4 \cdot [\textcircled{}-\textcircled{}]^2 \quad (17-I)$$

$$t_B = [\textcircled{}]^3 \cdot [\textcircled{}-\textcircled{}] \cdot \left[\begin{array}{c} \textcircled{} \\ \textcircled{} \quad \textcircled{} \end{array} \right] \quad (18-I)$$

إذاً يمكن كتابة أي بيان لـ N جسيم يحوي على m_1 عنقود من الرتبة 1، و m_2 عنقود من الرتبة 2 ... إلخ على الشكل :

$$\prod_{l=1}^N (\text{العنقود ذو الرتبة } l)^{m_l} \quad (19-I)$$

بحيث يكون عدد الحلقات في (19-I)، N حلقة بالضبط. لذا يجب على مجموعة الأعداد الصحيحة $\{m_l\}$ أن تحقق شرط التقييد التالي :

$$\sum_{l=1}^N l m_l = N, \quad m_l = 0, 1, 2, \dots, N. \quad (20-I)$$

هذا محقق أيضاً في كل من (17-I) و(18-I).

إن أية مجموعة من الأعداد $\{m_l\}$ التي تحقق الشرط (20-I) تمثل مجموعة أو عائلة من البيانات المتميزة ذات N جسيم، فمثلاً مجموعة الأعداد $\{m_1 = 1, m_2 = 1, m_3 = 0\}$ تمثل أو تضم ثلاث بيانات متميزة لثلاث جسيمات هي :

$$\textcircled{1}-\textcircled{2} \textcircled{3} ; \quad \textcircled{1}-\textcircled{3} \textcircled{2} ; \quad \textcircled{2}-\textcircled{3} \textcircled{1} \quad (21-I)$$

يُرمز لمجموع عائلة البيانات ذات N جسيم الموافقة لمجموعة الأعداد $\{m_l\}$ بالرمز $S\{m_l\}$. لو قمنا بجمع هذا الأخير من أجل كل المجموعات $\{m_l\}$ التي تحقق الشرط (20-I) فإننا بالتأكيد سنحصل في الأخير على التكامل الموضوعي Z_N ، حيث نعبر عن ذلك بالعلاقة :

$$Z_N(V, T) = \sum_{\{m_l\}} S\{m_l\} \quad (22-I)$$

يسمى هذا الجمع بالجمع المقيد.

الآن تختزل مشكلتنا في تحديد المجموع $S\{m_l\}$. باعتبار أن عائلة البيانات الموافقة للمجموعة $\{m_l\}$ كلها من الشكل (19-I) وبأعداد متساوية من العناقيد التي من الرتبة نفسها، لكن الاختلاف الوحيد بينها في أرقام الحلقات، أي أن هذه البيانات متساوية في القيمة وهذا واضح من (21-I)، فإنه يمكن القول أن المجموع $S\{m_l\}$ عبارة عن بيان واحد مضروب في عدد البيانات المتميزة للعائلة الواحدة. لإيجاد هذا العدد نقوم بإجراء تبديلات بين حلقات البيان الواحد. هناك $N!$ تبديلة، ينتج عنها $N!$ بيان. لكن ليست كل هذه البيانات الناتجة متميزة فيما بينها، لذا يجب علينا إقصاء جميع التبديلات غير المجدية (التبديلات التي لا تعطي بياناً جديداً متميزاً) وهي على نوعين:

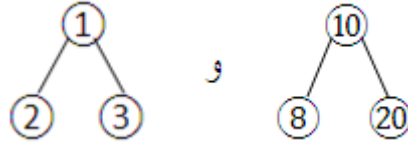
✓ التبديلات داخل العناقيد ، مثل :

$$\textcircled{1}-\textcircled{2} \quad \text{و} \quad \textcircled{2}-\textcircled{1}$$

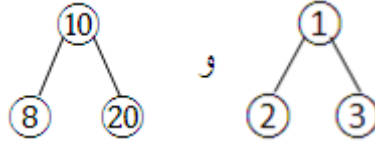
فيختزل عدد التبديلات إلى:

$$\frac{N!}{(1!)^{m_1} (2!)^{m_2} (3!)^{m_3} \dots (N!)^{m_N}} \quad (23-I)$$

✓ التبديلات بين جميع حلقات العناقيد التي من الرتبة نفسها، مثل العنقودين :



فعند إجراء هذه التبديلات عليهما نجد :



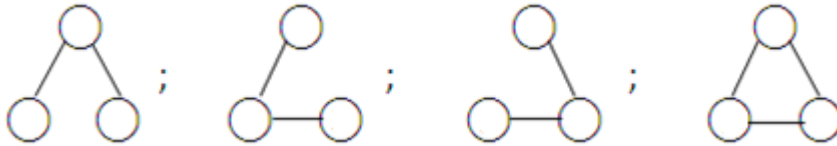
وكأنه تم التبادل في مواضع العناقيد فقط، هذا لا يعطي بياناً جديداً ومنه تصبح (23-I) :

$$\frac{N!}{[(1!)^{m_1}(2!)^{m_2} \dots (N!)^{m_N}][m_1! m_2! \dots m_N!]} = N! \prod_{l=1}^N \frac{1}{(l!)^{m_l} m_l!} \quad (24-I)$$

ومن (19-I) و (24-I) نجد :

$$S\{m_l\} = N! \prod_{l=1}^N \frac{(\text{العنقود ذو الرتبة } l)^{m_l}}{(l!)^{m_l} m_l!} \quad (25-I)$$

العلاقة (25-I) صالحة فقط إذا كان لكل عنقود من الرتبة l تشكيلة واحدة، لكن ابتداء من $l > 2$ يصبح للعنقود عدة تشكيلات أو أنواع متمايضة. فمثلاً للعنقود ذي الرتبة 3 أربعة تشكيلات متمايضة وهي :



لذا يجب علينا الأخذ بعين الاعتبار جميع التشكيلات المحتملة للعنقود ذي الرتبة l ، ومنه تصبح العلاقة (25-I) كالتالي :

$$S\{m_l\} = N! \prod_{l=1}^N \frac{(\text{مجموع كل تشكيلات العنقود ذي الرتبة } l)^{m_l}}{(l!)^{m_l} m_l!} \quad (26-I)$$

ما بداخل القوسين في (26-I) له وحدة الحجم قوة l ، لأن كل تشكيلة من تشكيلات العنقود ذي الرتبة l كما رأينا سابقاً عبارة عن تكامل من الشكل :

$$\int (f_\alpha f_\beta \dots f_\lambda) d^3 r_1 \dots d^3 r_l$$

حيث كل رمز من هذه الرموز $\alpha, \beta, \dots, \lambda$ يمثل رقمين مختلفين من مجموعة الأرقام $1, 2, \dots, l$.

لتبسيط عبارة $S\{m_l\}$ نعبر عنها بدلالة التكامل العنقودي b_l المعروف كالتالي :

$$b_l(V, T) = \frac{1}{l! \lambda^{3(l-1)} V} \times (\text{مجموع كل تشكيلات العنقود ذي الرتبة } l) \quad (27-I)$$

حيث يعمل المعامل $\left(\frac{1}{l! \lambda^{3(l-1)} V}\right)$ على جعل b_l لا بعدي (بالقيام بتحليل بعدي بسيط نجد أن التكامل العنقودي $b_l(V, T)$ بدون وحدة) وكذلك جعل عبارة $S\{m_l\}$ على أبسط شكل ممكن. بتعويض (27-I) في (26-I) عبارة $S\{m_l\}$ تغدو :

$$S\{m_l\} = N! \prod_{l=1}^N \frac{1}{m_l!} (b_l \lambda^{3(l-1)} V)^{m_l} \quad (28-I)$$

حسب الشرط (20-I) فإن :

$$\prod_l (\lambda^{3l})^{m_l} = \lambda^{3 \sum_l l m_l} = \lambda^{3N} \quad (29-I)$$

ومنه نكتب (28-I) كالتالي :

$$S\{m_l\} = N! \lambda^{3N} \prod_{l=1}^N \frac{1}{m_l!} \left(b_l \frac{V}{\lambda^3}\right)^{m_l} \quad (30-I)$$

بتعويض هذه النتيجة في (22-I) نحصل على التكامل الموضعي :

$$Z_N(V, T) = N! \lambda^{3N} \sum_{\{m_l\}} \left[\prod_{l=1}^N \frac{1}{m_l!} \left(b_l \frac{V}{\lambda^3}\right)^{m_l} \right] \quad (31-I)$$

كمثال على ذلك نأخذ $N = 3$ ، فتكون :

$$Z_3(V, T) = S\{3,0,0\} + S\{1,1,0\} + S\{0,0,1\}$$

ذلك لأنه من أجل $N = 3$ يوجد فقط ثلاث مجموعات $\{m_l\}$ التي تحقق الشرط (20-I)، حيث :

$$S\{3,0,0\} = [\textcircled{1} \quad \textcircled{2} \quad \textcircled{3}]$$

$$S\{1,1,0\} = [\textcircled{1}-\textcircled{2} \quad \textcircled{3}] + [\textcircled{1}-\textcircled{3} \quad \textcircled{2}] + [\textcircled{2}-\textcircled{3} \quad \textcircled{1}]$$

$$S\{0,0,1\} = \left[\begin{array}{c} \textcircled{1} \\ \textcircled{2} \quad \textcircled{3} \end{array} \right] + \left[\begin{array}{c} \textcircled{1} \\ \textcircled{2}-\textcircled{3} \end{array} \right] + \left[\begin{array}{c} \textcircled{1} \\ \textcircled{2} \quad \textcircled{3} \end{array} \right] + \left[\begin{array}{c} \textcircled{1} \\ \textcircled{2}-\textcircled{3} \end{array} \right]$$

حسب العلاقة (2-I) فإن دالة التوزيع للنظام الآن تكون :

$$Q_N(V, T) = \sum_{\{m_l\}} \left[\prod_{l=1}^N \frac{1}{m_l!} \left(b_l \frac{V}{\lambda^3} \right)^{m_l} \right] \quad (32-I)$$

للتخلص من الجمع المقيد بالشرط (20-I) الذي تخضع له مجموعات $\{m_l\}$ في العلاقة (32-I)، نلجأ الى دالة التوزيع الكبرى Q Grand Partition Function للنظام، حيث:

$$Q(z, V, T) = \sum_{N=0}^{\infty} z^N Q_N(V, T) \quad (33-I)$$

حيث $z = e^{\beta\mu}$ وتسمى بالفعالية المطلقة، و μ : يمثل الكمون الكيميائي.
لدينا :

$$z^N = z^{\sum_{l=1}^N m_l} = \prod_{l=1}^N (z^l)^{m_l} \quad (34-I)$$

وبالتعويض عن عبارة $Q_N(V, T)$ الموجودة في (32-I) نجد :

$$Q(z, V, T) = \sum_{N=0}^{\infty} \sum_{\{m_l\}} \left[\prod_{l=1}^{\infty} \frac{1}{m_l!} \left(b_l z^l \frac{V}{\lambda^3} \right)^{m_l} \right] \quad (35-I)$$

المجموع المقيد على مجموعات $\{m_l\}$ والمتبوع بمجموع على كل قيم N من 0 إلى ∞ يعطي مجموعاً غير مقيد على كل مجموعات $\{m_l\}$ المحتملة . بعبارة أخرى إذا كان عدد الجسيمات في النظام ∞ فإنه بإمكان الأعداد $\{m_l\}$ أن تأخذ كل القيم من 0 إلى ∞ ، ونكتب :

$$\begin{aligned} Q(z, V, T) &= \sum_{m_1, m_2, \dots = 0}^{\infty} \left[\prod_{l=1}^{\infty} \frac{1}{m_l!} \left(b_l z^l \frac{V}{\lambda^3} \right)^{m_l} \right] \\ &= \prod_{l=1}^{\infty} \left[\sum_{m_l=0}^{\infty} \frac{1}{m_l!} \left(b_l z^l \frac{V}{\lambda^3} \right)^{m_l} \right] \\ &= \prod_{l=1}^{\infty} \left[\exp \left(b_l z^l \frac{V}{\lambda^3} \right) \right] = \exp \left[\sum_{l=1}^{\infty} b_l z^l \frac{V}{\lambda^3} \right] \end{aligned} \quad (36-I)$$

وكذلك :

$$\frac{1}{V} \ln Q = \frac{1}{\lambda^3} \sum_{l=1}^{\infty} b_l z^l \quad (37-I)$$

لفهم التكامل العنقودي في العلاقة (27-I) نقوم بحساب b_l من أجل $l = 1, 2, 3$:

$$b_1 = \frac{1}{V} [\textcircled{1}] = \frac{1}{V} \int d^3r_1 \equiv 1 \quad (38-I)$$

$$b_2 = \frac{1}{2\lambda^3 V} [\textcircled{1} - \textcircled{2}] = \frac{1}{2\lambda^3 V} \iint f_{12} d^3r_1 d^3r_2 \quad (39-I)$$

لحساب التكامل (39-I) وبما أن الدوال f_{ij} تتعلق بالمسافة البينية $|\vec{r}_i - \vec{r}_j|$ ، نثبت الجسم الذي عند الموضع \vec{r}_1 ونضع $\vec{r}_{12} = \vec{r}_1 - \vec{r}_2$ فنجد :

$$\begin{aligned} x_2 &= x_1 - x_{12} \\ y_2 &= y_1 - y_{12} \end{aligned} \quad (40-I)$$

$$z_2 = z_1 - z_{12}$$

لدينا [15]:

$$dx_1 dy_1 dz_1 dx_2 dy_2 dz_2 = |J| dx_1 dy_1 dz_1 dx_{12} dy_{12} dz_{12} \quad (41-I)$$

حيث J : محدد مصفوفة جاكوبي :

$$J = \begin{vmatrix} \frac{\partial x_1}{\partial x_1} & \frac{\partial y_1}{\partial x_1} \dots & \frac{\partial z_2}{\partial x_1} \\ \frac{\partial x_1}{\partial y_1} & \frac{\partial y_1}{\partial y_1} \dots & \frac{\partial z_2}{\partial y_1} \\ \vdots & \ddots & \vdots \\ \frac{\partial x_1}{\partial z_{12}} & \frac{\partial y_1}{\partial z_{12}} \dots & \frac{\partial z_2}{\partial z_{12}} \end{vmatrix}$$

بما أن جملة الإحداثيات (x_i, y_i, z_i) مستقلة عن بعضها البعض ومن العلاقة (40-I) فإنه بإمكاننا كتابة :

$$J = J_x J_y J_z \quad (42-I)$$

حيث :

$$J_x = \begin{vmatrix} \frac{\partial x_1}{\partial x_1} & \frac{\partial x_2}{\partial x_1} \\ \frac{\partial x_1}{\partial x_{12}} & \frac{\partial x_2}{\partial x_{12}} \end{vmatrix}; J_y = \begin{vmatrix} \frac{\partial y_1}{\partial y_1} & \frac{\partial y_2}{\partial y_1} \\ \frac{\partial y_1}{\partial y_{12}} & \frac{\partial y_2}{\partial y_{12}} \end{vmatrix}; J_z = \begin{vmatrix} \frac{\partial z_1}{\partial z_1} & \frac{\partial z_2}{\partial z_1} \\ \frac{\partial z_1}{\partial z_{12}} & \frac{\partial z_2}{\partial z_{12}} \end{vmatrix}$$

فنجد :

$$J_x = J_y = J_z = \begin{vmatrix} 1 & 1 \\ 0 & -1 \end{vmatrix} = -1$$

ومن (41-I) و(42-I) فإن:

$$dx_1 dy_1 dz_1 dx_2 dy_2 dz_2 = dx_1 dy_1 dz_1 dx_{12} dy_{12} dz_{12}$$

$$\Leftrightarrow d^3r_1 d^3r_2 = d^3r_1 d^3r_{12}$$

بفرض أن النظام موضوع في إناء كروي الشكل، نصف قطره R فإننا نكتب (39-I) كالتالي :

$$\begin{aligned}
 b_2 &= \frac{1}{2\lambda^3 V} \int d^3 r_1 \int f_{12} d^3 r_{12} \\
 &= \frac{2\pi}{\lambda^3} \int_0^R f(r) r^2 dr \\
 &= \frac{2\pi}{\lambda^3} \left[\int_0^\infty f(r) r^2 dr + \int_\infty^R f(r) r^2 dr \right] \\
 &= \frac{2\pi}{\lambda^3} \left[\int_0^\infty f(r) r^2 dr - \int_R^\infty f(r) r^2 dr \right] \quad (43-I)
 \end{aligned}$$

التكامل الذي يكون على الموضع \vec{r}_1 دائماً يعطي الحجم V . لذا من المنطقي ضرب كل التكاملات العنقودية b_l في المعامل $\left(\frac{1}{V}\right)$. إذاً b_l الآن لا يتعلق خطياً بالحجم V . التكامل الثاني في (43-I) يمثل مساهمة الجسيمات التي على الأسطح، وكما رأينا سابقاً فإن الدالة f_{ij} في هذا النوع من الكمونات الموضح في الشكل (1-I) تنهاوى بشكل سريع بعد البعد الفعال r_0 ، عملياً فإن $R \gg r_0$ (البعد r_0 من رتبة الابعاد الذرية) حيث تكون $f_{ij} \approx 0$ ، بالتالي نكتب :

$$\lim_{V \rightarrow \infty} b_l(V, T) = \bar{b}_l(T) \quad (44-I)$$

حيث $\bar{b}_l(T)$ عدد منتهي لا يتعلق بحجم أو بشكل الإناء. كما يمكن إهمال التكامل الثاني في العلاقة (43-I)، و b_2 يصبح كالتالي :

$$\begin{aligned}
 b_2 &\approx \frac{2\pi}{\lambda^3} \int_0^\infty f(r) r^2 dr \\
 &= \frac{2\pi}{\lambda^3} \int_0^\infty (e^{-u(r)/kT} - 1) r^2 dr \quad (45-I)
 \end{aligned}$$

حسب العلاقة (27-I) فإن:

$$b_3 = \frac{1}{6\lambda^6 V} \left[\begin{array}{c} \textcircled{1} \\ \diagdown \quad \diagup \\ \textcircled{2} \quad \textcircled{3} \end{array} + \begin{array}{c} \textcircled{1} \\ \diagdown \quad \text{---} \quad \diagup \\ \textcircled{2} \quad \textcircled{3} \end{array} + \begin{array}{c} \textcircled{1} \\ \text{---} \quad \diagdown \quad \diagup \\ \textcircled{2} \quad \textcircled{3} \end{array} + \begin{array}{c} \textcircled{1} \\ \diagdown \quad \text{---} \quad \diagup \\ \textcircled{2} \quad \textcircled{3} \end{array} \right]$$

$$b_3 = \frac{1}{6\lambda^6 V} \int d^3 r_1 d^3 r_2 d^3 r_3 [f_{12} f_{13} + f_{12} f_{23} + f_{13} f_{23} + f_{12} f_{13} f_{23}] \quad (46-I)$$

لدينا :

$$f_{12} = f_{12}(r_{12}) \quad ; \quad f_{13} = f_{13}(r_{13}) \quad ; \quad f_{23} = f_{23}(r_{23})$$

لذا سنقوم بتغيير المتغيرات كما في السابق، حيث نضع :

$$\vec{r}_{12} = \vec{r}_1 - \vec{r}_2 \quad ; \quad \vec{r}_{13} = \vec{r}_1 - \vec{r}_3 \quad ; \quad \vec{r}_{23} = \vec{r}_2 - \vec{r}_3 = \vec{r}_{13} - \vec{r}_{12}$$

بإتباع نفس الخطوات السابقة و بما أن التكاملات الثلاثة الأولى في (46-I) متساوية في القيمة، فإننا نحصل على:

$$b_3 = \frac{1}{6\lambda^6 V} \left[3V \int d^3 r_{12} f_{12} \int d^3 r_{13} f_{13} + V \int d^3 r_{12} d^3 r_{13} f_{12} f_{13} f_{23} \right] \quad (47-I)$$

$$= 2b_2^2 + \frac{1}{6\lambda^6} \int d^3 r_{12} d^3 r_{13} f_{12} f_{13} f_{23} \quad (48-I)$$

حيث قمنا بتعويض التكاملين الأولين في (47-I) بـ b_2 . التكامل الموجود في (48-I) يوافق النوع الرابع للعنقود ذي الرتبة 3، حيث يسمى هذا النوع من العناقيد بالعناقيد ذات الرتبة l غير القابلة للاختزال *irreducible l-clusters*

لدينا :

$$\frac{P}{kT} = \frac{1}{V} \ln Q \quad (49-I)$$

و

$$\frac{N}{V} = \frac{z}{V} \frac{\partial \ln Q}{\partial z} \quad (50-I)$$

بما أن كل من الضغط P والكثافة $\frac{N}{V}$ كميات شديّة *intensive*، فإننا عند النهاية الترموديناميكية ($N \rightarrow \infty$) و باستخدام (37-I) نكتب العلاقتين (49-I) و (50-I) :

$$\frac{P}{kT} = \lim_{V \rightarrow \infty} \left(\frac{1}{V} \ln Q \right) = \frac{1}{\lambda^3} \sum_{l=1}^{\infty} b_l z^l \quad (51-I)$$

و

$$\frac{N}{V} = \lim_{V \rightarrow \infty} \left(\frac{z}{V} \frac{\partial \ln Q}{\partial z} \right) = \frac{1}{\lambda^3} \sum_{l=1}^{\infty} l b_l z^l \quad (52-I)$$

المعادلتان (51-I) و (52-I) تمثلان صيغة ماير-يورسل للنشور العنقودية (النشور العنقودية لماير-يورسل) *cluster expansions of the Mayer-Ursell formalism*. وبإزالة الفعالية المطلقة z من هاتين المعادلتين نحصل على معادلة الحالة لهذا النظام.

I. 2. معادلات الحالة للغاز الحقيقي في الترموديناميك :

عموما تعرف معادلة الحالة لنظام على أنها علاقة تربط جميع متغيرات الحالة لهذا النظام، نقصد هنا الضغط، الحجم و درجة الحرارة للنظام. يمكن صياغة معادلة الحالة كما يلي :

$$f(P, V, T) = 0$$

فمثلا معادلة الغاز المثالي :

$$PV = NkT \quad (53-I)$$

ويمكن كتابتها كالتالي :

$$\Rightarrow PV - NkT = 0$$

بينما الغازات الحقيقية لا تخضع لهذه المعادلة إلا تحت شروط خاصة. فلقد وجد من بعض التجارب أن الغاز الحقيقي ينحرف في سلوكه عن الغاز المثالي، حيث يكون الانحراف كبيراً كلما زاد الضغط المسلط على الغاز وانخفضت درجة حرارته. وقد صيغت عدة معادلات لتمثيل سلوك الغاز الحقيقي من أشهرها: نشر فيريال *virial expansion* ومعادلة فان دير فالس *van der Waals equation*.

I. 2. 1. نشر فيريال:

كتصحيح للمعادلة (53-I) يمكن كتابتها على شكل سلسلة قوى للكثافة المنخفضة [5]:

$$\begin{aligned} PV &= NkT \left[B_1(T) + B_2(T) \left(\frac{N}{V} \right) + B_3(T) \left(\frac{N}{V} \right)^2 + \dots \right] \\ &= NkT \left[1 + B_2(T) \left(\frac{N}{V} \right) + B_3(T) \left(\frac{N}{V} \right)^2 + \dots \right] \end{aligned} \quad (54-I)$$

حيث: $B_1(T) = 1$. من أجل كثافات أكبر فإنه لا يمكننا إهمال الحدود ذوات القوى العليا للكثافة. يسمى هذا النشر بنشر فيريال *virial expansion* ، والمعاملات $B_1(T)$ و $B_2(T)$... تسمى بمعاملات فيريال. أما كلمة فيريال فهي كلمة لاتينية تعني القوة، حيث يمكن حساب معاملات فيريال من القوى الكائنة بين جسيمات النظام. كما يمكن تحديد معاملات فيريال تجريبياً.

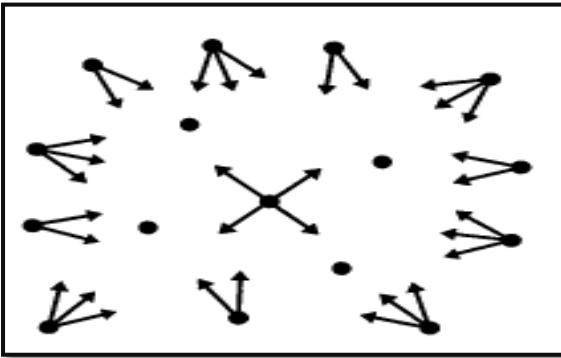
I. 2.2. معادلة فان دير فالس:

من معادلة الغاز المثالي لدينا: $V = \frac{NkT}{P}$ ، فعندما يؤول الضغط إلى ما لانهاية فإن حجم الغاز سيؤول إلى الصفر. هذا لأنه في اشتقاق معادلة الغاز المثالي تم اعتبار جسيمات الغاز المثالي جسيمات نقطية، لكن في الغازات الحقيقية لا يمكن وبأي طريقة ضغط الغاز إلى أن يصل حجمه إلى الصفر. فمن المنطقي أن أقل قيمة

يصل إليها حجم الغاز الحقيقي تحت هذه الظروف قدرها Nb حيث b هو أقل حجم يشغله الجسيم الواحد وقد يكون أكبر من حجمه الفعلي أو الذاتي *proper volume*، لذا نكتب [7]:

$$V_{ideal} = V_{real} - Nb \quad (55-I)$$

في الغازات الحقيقية توجد قوى تجاذب بين الجسيمات (قوى جذب فان در فالس) لا يمكن إهمالها خاصة عندما تكون الجسيمات متقاربة من بعضها البعض تحت الضغوط العالية. على عكس الغازات المثالية حيث تعتبر الجسيمات مستقلة عن بعضها تماماً وليس بينها أي نوع من التفاعلات. فالجسيم الموجود داخل الغاز الحقيقي، يكون محاطاً في كل لحظة، بعدد كبير من الجسيمات وبالتساوي من كل الجهات. وتكون قوى التجاذب المسلطة عليه من قبل هذه الجسيمات المجاورة له متعادلة في كل الجهات. بالتالي فإن محصلة القوى المؤثرة على ذلك



الجسيم معدومة. كنتيجة لذلك يكون الجسيم حر الحركة في كل الاتجاهات. أما الجسيم القريب من جدران الوعاء، فتكون محصلة القوى المؤثرة عليه متجهة إلى الداخل، تجذب الجسيم نحو الداخل بعيداً عن الجدران كما هو موضح في الشكل (2-I). مما يقلل الضغط الذي يسلطه هذا الجسيم على الجدران.

الشكل (2-I): رسم تخطيطي لتجاذب الجسيمات [5].

هذا يعني أن ضغط الغاز الحقيقي يكون أقل من ضغط الغاز المثالي ونعبر عن ذلك بالمعادلة التالية:

$$P_{ideal} = P_{real} + |P_0| \quad (56-I)$$

حيث P_0 يمثل الضغط الداخلي. ولتقدير قيمته نتصور أولاً أن جميع الجسيمات مجمدة في أماكنها (ساكنة). إذاً للنظام طاقة كامنة سالبة فقط تعود لتجاذب الجسيمات المتجاورة. فإذا قمنا بمضاعفة الكثافة للنظام فإن عدد الجسيمات المجاورة للجسيم الواحد سيتضاعف وكذلك الطاقة الكامنة التي تعود لتفاعلاته مع الجسيمات المجاورة له. بعبارة أخرى فإن الطاقة الكامنة الموافقة لتفاعلات الجسم مع كل جسيمات الجوار تتناسب مع كثافة الجسيمات في النظام أو مع (N/V) ، ومنه فإن الطاقة الكامنة الكلية تتناسب مع (N^2/V) مادام هناك N جسيم داخل النظام. ونكتب:

$$U = -a \frac{N^2}{V} \quad (57-I)$$

ثابت التناسب a هو ثابت موجب يتعلق بنوع جسيمات الغاز. ثانياً نتصور حدوث تغير طفيف للحجم مع بقاء الانتروبي *entropy* ثابت (هذا لن يشكل مشكلاً إذا ما قمنا بتجميد جميع الحركات الحرارية) ثم من العلاقة الترموديناميكية التالية :

$$P = - \left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_s$$

نستنتج مساهمة الضغط الناتجة من الطاقة الكامنة فقط والذي يمثل الضغط الداخلي :

$$P_0 = -\frac{d}{dV}\left(-\frac{aN^2}{V}\right) = -a\left(\frac{N}{V}\right)^2 \quad (58-I)$$

الإشارة السالبة للضغط P_0 تدل على اتجاهه الداخلي لذلك تعمدنا أخذ قيمته المطلقة في المعادلة (56-I) وبالتعويض فيها عن قيمته من العلاقة (58-I) نجد :

$$P_{ideal} = P_{real} + a\left(\frac{N}{V}\right)^2 \quad (59-I)$$

وبتعويض كل من المعادلتين (55-I) و (59-I) في معادلة الغاز المثالي (53-I) فإننا نحصل على معادلة فان در فالس:

$$\left(P + a\left(\frac{N}{V}\right)^2\right)(V - Nb) = NkT \quad (60-I)$$

حيث كل من الضغط P والحجم V في هذه المعادلة يمثلان ضغط وحجم الغاز الحقيقي الملاحظين اللذان يمكن قياسهما فعلا. أما a و b فتسمى بثوابت فان در فالس، حيث تتعلق بنوع الغاز ولا تتعلق بدرجة حرارته. تعتبر معادلة فان دير فالس من أكثر المعادلات سهولة وشهرة للغاز الحقيقي، حيث اقترحت من طرف العالم يوهانز فان دير فالس *Johannes van der Waals* سنة 1873. يمكن التعبير عن المعادلة (60-I) بدلالة v كالتالي:

$$\left(P + \frac{a}{v^2}\right)(v - b) \simeq kT \quad (61-I)$$

حيث: $v = V/N$ وهو متوسط حجم الفراغ المتاح لكل جسيم من النظام.

I. 3. معاملات فيريال والتكاملات العنقودية:

نود الآن إيجاد معاملات فيريال الموجودة في (54-I) بطريقة إحصائية. لهذا نستعين بالعلاقة (51-I)، فمن أجل نظام ذو كثافة منخفضة يمكن نشر الضغط في هذه العلاقة على شكل سلسلة قوى للكثافة. عند درجات الحرارة المرتفعة تصبح $z < 1$ ($\beta \rightarrow 0$)، كما نلاحظ أن الفعالية المطلقة z في العلاقة (52-I) تتعلق بالكثافة من خلال الثابت $\left(\lambda^3 \frac{N}{V}\right)$ وبالتالي نكتب z على شكل سلسلة قوى لهذا الثابت:

$$z = f\left(\frac{\lambda^3}{v}\right) = \sum_{l=1}^{\infty} c_l \left(\frac{\lambda^3}{v}\right)^l \quad (62-I)$$

المعاملات c_l تتعلق فقط بـ b_l . وبالتعويض عبارة z من العلاقة (62-I) في العلاقة (51-I) نجد :

$$\begin{aligned} \frac{P}{kT} &= \frac{1}{\lambda^3} \sum_{l=1}^{\infty} \bar{b}_l \left[c_1 \left(\frac{\lambda^3}{v} \right) + c_2 \left(\frac{\lambda^3}{v} \right)^2 + c_3 \left(\frac{\lambda^3}{v} \right)^3 + \dots + c_l \left(\frac{\lambda^3}{v} \right)^l \right]^l \\ &= \frac{1}{\lambda^3} \sum_{l=1}^{\infty} \bar{b}_l \left(c_1 + c_2 \left(\frac{\lambda^3}{v} \right)^1 + c_3 \left(\frac{\lambda^3}{v} \right)^2 + \dots + c_l \left(\frac{\lambda^3}{v} \right)^{l-1} \right)^l \left(\frac{\lambda^3}{v} \right)^l \end{aligned} \quad (63-I)$$

بقسمة الطرفين على $\left(\frac{\lambda^3}{v} \right)$ نجد :

$$\frac{Pv}{kT} = \sum_{l=1}^{\infty} \bar{b}_l \left[c_1 + c_2 \left(\frac{\lambda^3}{v} \right)^1 + c_3 \left(\frac{\lambda^3}{v} \right)^2 + \dots + c_l \left(\frac{\lambda^3}{v} \right)^{l-1} \right]^l \left(\frac{\lambda^3}{v} \right)^{l-1} \quad (64-I)$$

يمكن كتابة (64-I) على هذا الشكل :

$$\frac{Pv}{kT} = \sum_{l=1}^{\infty} a_l(T) \left(\frac{\lambda^3}{v} \right)^{l-1} \quad (65-I)$$

هذه الصيغة من النشر تسمى أيضا بنشر فيريال، فهي مكافئة للمعادلة (54-I). والمعامل a_l يسمى بمعامل فيريال رقم l . سنقوم الآن بالتعبير عن معاملات فيريال a_l بدلالة التكاملات العنقودية \bar{b}_l . فبضرب (65-I) في $\left(\frac{\lambda^3}{v} \right)$ نجد :

$$\frac{P\lambda^3}{kT} = \sum_{l=1}^{\infty} a_l \left(\frac{\lambda^3}{v} \right)^l = \sum_{l=1}^{\infty} \bar{b}_l z^l \quad (66-I)$$

من (52-I) لدينا :

$$\frac{\lambda^3}{v} = \sum_{l=1}^{\infty} l \bar{b}_l z^l \quad (67-I)$$

بتبديل المتغير الاصم l بـ n في العلاقة (67-I) ثم تعويضها في العبارة (66-I) نجد :

$$\frac{P\lambda^3}{kT} = \sum_{l=1}^{\infty} a_l \left[\sum_{n=1}^{\infty} n \bar{b}_n z^n \right]^l = \sum_{l=1}^{\infty} \bar{b}_l z^l \quad (68-I)$$

ومنه نكتب :

$$\begin{aligned} &a_1 [\bar{b}_1 z + 2\bar{b}_2 z^2 + 3\bar{b}_3 z^3 + \dots] + a_2 [\bar{b}_1 z + 2\bar{b}_2 z^2 + 3\bar{b}_3 z^3 + \dots]^2 \\ &+ a_3 [\bar{b}_1 z + 2\bar{b}_2 z^2 + 3\bar{b}_3 z^3 + \dots]^3 + \dots + a_l [\dots]^l \\ &= \bar{b}_1 z + \bar{b}_2 z^2 + \bar{b}_3 z^3 + \dots + \bar{b}_l z^l \end{aligned} \quad (69-I)$$

بمقارنة طرفي العلاقة (69-I) وفقا لقوى z ، نحصل مباشرة على المعادلات التالية:

$$b_1 = a_1 b_1$$

$$b_2 = a_1 2b_2 + a_2 b_1^2$$

$$b_3 = a_1 3b_3 + a_2 4b_1 b_2 + a_3 b_1^3 \quad (70-I)$$

$$b_4 = a_1 4b_4 + a_2 (4b_2^2 + 6b_1 b_3) + a_3 6b_1^2 b_2 + a_4 b_1^4$$

⋮

باستخدام (38-I)، (45-I) و (48-I) نجد قيم a_l :

$$a_1 = b_1 = 1 \quad (71-I)$$

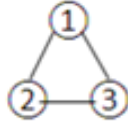
$$a_2 = -b_2 = -\frac{2\pi}{\lambda^3} \int_0^{\infty} (e^{-u(r)/kT} - 1) r^2 dr \quad (72-I)$$

$$a_3 = 4b_2^2 - 2b_3 = -\frac{1}{3\lambda^6} \int_0^{\infty} \int_0^{\infty} d^3 r_{12} d^3 r_{13} f_{12} f_{13} f_{23} \quad (73-I)$$

$$a_4 = -20b_2^3 + 18b_2 b_3 - 3b_4 = \dots \quad (74-I)$$

⋮

نلاحظ أن المعامل a_l يتعين تماماً بتعيين الكميات b_1, b_2, \dots, b_l . كما نلاحظ من المعادلة (73-I) أن معامل



فيريال الثالث للغاز يتعلق فقط بالعنقود ذو الرتبة 3 غير القابل للاختزال :

ونفس الشيء بالنسبة لمعاملات فيريال الأخرى، حيث أن المعامل a_l يتعلق فقط بالعناقيد ذي الرتبة l غير القابلة للاختزال. لذا تم تعيين معاملات فيريال من أجل $l \geq 2$ بالعلاقة التالية:

$$a_l = -\frac{l-1}{l} \beta_{l-1} \quad (75-I)$$

حيث β_{l-1} يسمى بالتكامل العنقودي غير القابل للاختزال و معرف كالتالي :

$$\beta_{l-1} = \frac{1}{(l-1)! \lambda^{3(l-1)} V} \times (\text{مجموع العناقيد ذي الرتبة } l \text{ غير القابلة للاختزال}) \quad (76-I)$$

الكميات β_{l-1} مثل b_l ، فهي كميات لا بعدية وعند $V \rightarrow \infty$ توول إلى قيم منتهية لا تتعلق بحجم أو بشكل الوعاء.

I. 4. تقييم معاملات فيريال :

في الغازات الحقيقية التي تصرفها ليس ببعيد عن تصرف الغازات المثالية يمكن الإكتفاء بحساب بعض الحدود الأولى من نشر فيريال، ذلك لأنه عند الكثافات المنخفضة يمكن إهمال العناقيد الكبيرة. عندها نكتب معادلة الحالة كالتالي :

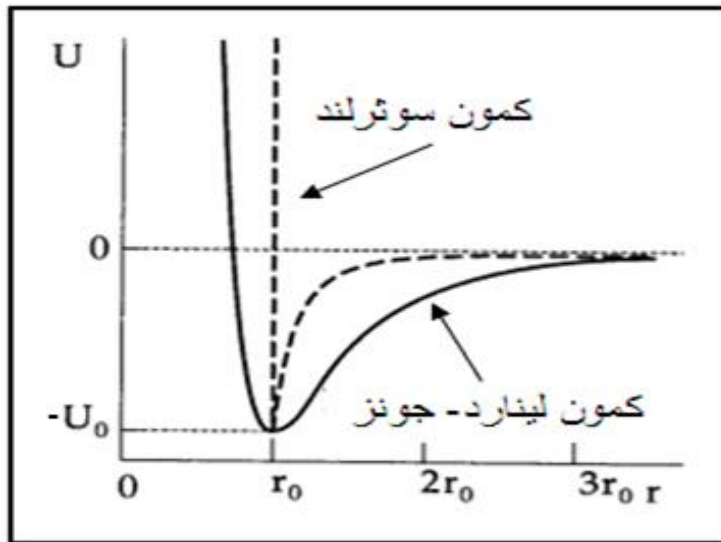
$$\frac{Pv}{kT} \approx a_1 + a_2 \left(\frac{\lambda^3}{v} \right) = 1 + a_2 \left(\frac{\lambda^3}{v} \right) \quad (77-I)$$

كمون لينارد- جونز *Lennard-Jones* الموضح في الشكل (3-I) هو مثال عن الطاقات الكامنة البينية الموضحة في الشكل (1-I)، حيث تعطى عبارته نصف التجريبية كالتالي:

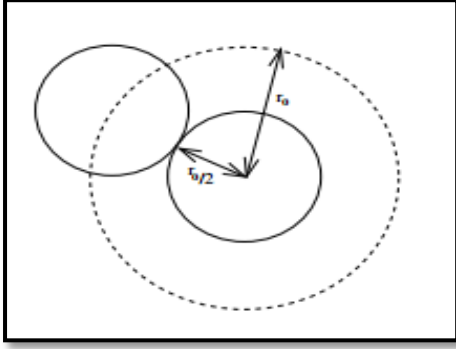
$$u(r) = u_0 \left[\left(\frac{r_0}{r} \right)^{12} - 2 \left(\frac{r_0}{r} \right)^6 \right] \quad (78-I)$$

يعبر كمون لينارد- جونز عن التفاعلات الحاصلة بين ذرات العناصر الخاملة (*Ar, Ne, He*...) وكذلك عن التفاعلات الحاصلة بين الجزيئات مثل *CO₂, H₂*... إلخ. القيمة الدنيا لهذا الكمون هي $-u_0$ ، عند $r = r_0$. الحد الأول من عبارة $u(r)$ يمثل طاقة قوى التنافر بين الجسيمين، حيث يحدث تنافراً شديداً عند $r < r_0$ بسبب التداخل الكبير للسحابات الإلكترونية الذرية أو الجزيئية مع إستحالة تكوين رابطة كيميائية بين هذين الجسيمين (لأن المدارات غير تبادلية)، وتؤول الطاقة الكامنة بينهما إلى $+\infty$. أما الحد الثاني فيمثل طاقة قوى التجاذب بين الجسيمين، حيث يحدث التجاذب عند $r > r_0$ ، وتندعم هذه الطاقة عند $r \gg r_0$ إذاً - لتبسيط الحساب - يمكن اعتبار كمون سوثرلند *Sutherland* كتقريب جيد لكمون لينارد- جونز الموضح أيضاً في الشكل (3-I)، حيث:

$$u(r) = \begin{cases} +\infty & ; r < r_0 \\ -u_0 \left(\frac{r_0}{r} \right)^6 & ; r \geq r_0 \end{cases} \quad (79-I)$$



الشكل (3-I): كموني لينارد- جونز و سوثرلند [5].



الشكل (4-I): الحجم الذاتي للجسيمات [8].

في الجزء الأول من كمون سوثرلند تتصرف الجسيمات كتصرف كور صلبة بنصف قطر $r_0/2$ ، و هذا موضح في الشكل (4-I) . فيكون الحجم الذاتي للجسيمات v_0 كالتالي :

$$v_0 = \frac{\pi}{6} r_0^3$$

بتعويض كمون سوثرلند (79-I) في عبارة a_2 (72-I) نجد :

$$a_2 = \frac{2\pi}{\lambda^3} \left[\int_0^{r_0} r^2 dr + \int_{r_0}^{\infty} \left(1 - \exp \left\{ \frac{u_0}{kT} \left(\frac{r_0}{r} \right)^6 \right\} \right) r^2 dr \right] \quad (80-I)$$

عندما تكون الحرارة مرتفعة بشكل يجعل $\frac{u_0}{kT} \ll 1$ فإن :

$$\exp \left\{ \frac{u_0}{kT} \left(\frac{r_0}{r} \right)^6 \right\} \simeq 1 + \frac{u_0}{kT} \left(\frac{r_0}{r} \right)^6$$

و

$$a_2(T) \simeq \frac{2\pi}{\lambda^3} \left[\frac{r_0^3}{3} + \frac{u_0}{kT} \int_{r_0}^{\infty} \left(\frac{r_0}{r} \right)^6 r^2 dr \right]$$

بعد التكامل و التبسيط نجد :

$$a_2(T) \simeq \frac{2\pi r_0^3}{3\lambda^3} \left(1 - \frac{u_0}{kT} \right) \quad (81-I)$$

بالتعويض في العلاقة (77-I) نجد :

$$P \simeq \frac{kT}{v} \left[1 + \frac{2\pi r_0^3}{3v} \left(1 - \frac{u_0}{kT} \right) \right] \quad (82-I)$$

بعد التعويض عن قيمة v في المعادلة (77-I) ومقارنتها مع المعادلة (54-I) نجد :

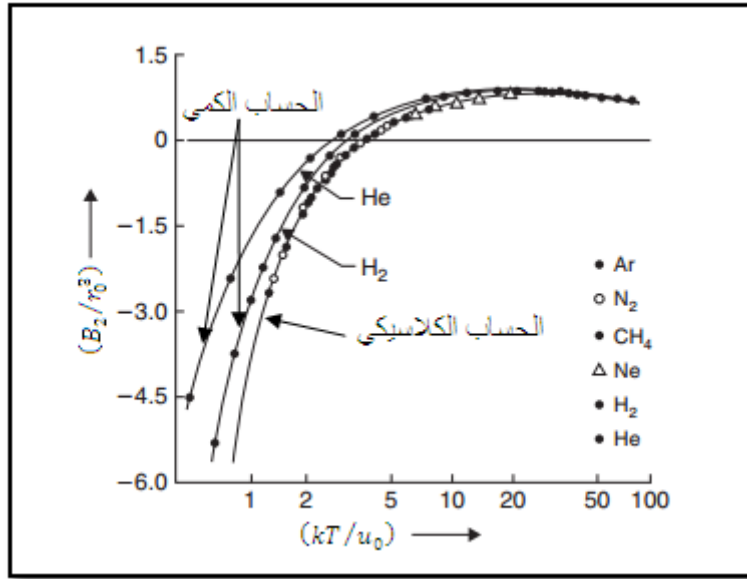
$$B_2(T) = \lambda^3 a_2(T) \quad (83-I)$$

بالتعويض عن قيمة $a_2(T)$ من العلاقة (81-I) نحصل على معامل فيريال الثاني $B_2(T)$ كالتالي :

$$B_2(T) = \frac{2\pi r_0^3}{3} \left(1 - \frac{u_0}{kT} \right) \quad (84-I)$$

من العلاقة (84-I) نلاحظ أن كيفية تغير المعامل $B_2(T)$ مع درجة الحرارة لدى مختلف الغازات ستكون متشابهة. لكن الاختلاف الوحيد بينها هو في القيمة، ذلك لتعلق المعامل $B_2(T)$ بـ r_0 و u_0 . فكل غاز بعد فعال r_0

وعمق أو شدة كمون u_0 تميّزه. وبما أن للمعامل $B_2(T)$ وحدة الحجم فإنه يتم التعبير عنه - من أجل كل الغازات- في وحدة الحجم الذاتي الذي يتناسب مع r_0^3 ، يسمى المقدار (B_2/r_0^3) بمعامل فيريال الثاني المختزل. يتم التعبير عن درجة الحرارة التي لها علاقة بالطاقة الحركية للجسيمات، في وحدة عمق أو شدة الكمون، فتكون درجة الحرارة المختزلة (kT/u_0) . نظراً لإعتمادنا على كمون سوثرلند بدلاً من كمون لينارد- جونز الذي يمثل حقا التفاعلات الحاصلة في الغازات الحقيقية. ومع اعتبارنا أن $1 \ll \frac{u_0}{kT}$ ، فإن العلاقة (84-I) المتحصل عليها لا تعطي معامل فيريال الثاني كاملاً. بالتالي لا يمكن مقارنتها مع التجربة. لكنه قد تم حساب معامل فيريال الثاني باستعمال كمون لينارد- جونز. فالشكل (5-I) يوضح منحنى تغيرات معامل فيريال الثاني المختزل بدلالة درجة الحرارة المختزلة لمجموعة من الغازات حسابياً وتجريبياً، حيث تمثل كل من النقاط البيضاء و السوداء والمثلثات النتائج التجريبية.



الشكل (5-I): منحنى لا بعدي يوضح تغيرات معامل فيريال الثاني مع درجة الحرارة لمجموعة من الغازات [1].

من الشكل (5-I) نلاحظ أنه :

- هناك توافق جيد بين النتائج التجريبية والحسابية بالنسبة لكل من الغازات التالية : Ar ، Ne ، CH_4 و N_2 .
- هذا التوافق يبرر صحة اعتبار كمون لينارد- جونز أنه يمثل فعلاً الوصف التحليلي لكمونات التفاعلات الحادثة بين جسيمات أغلب الغازات الحقيقية.
- بالنسبة للغازات الخفيفة مثل He و H_2 فإن القيم الحسابية لمعامل فيريال الثاني تنزاح عن القيم التجريبية كلما انخفضت درجة الحرارة. هذا راجع لتأثيرات ميكانيك الكم التي تظهر جلياً عند انخفاض درجات الحرارة و بالأخص عندما تكون جسيمات الغاز خفيفة. لكن عند الأخذ بعين الاعتبار تأثيرات ميكانيك الكم أثناء الحساب يزول هذا التفاضل نهائياً.

- من أجل $kT/u_0 \leq 3$ هذا يوافق درجات حرارة أقل من 300 كلفن (u_0 من رتبة $10^{-3} eV$)، فإن معامل فيريال الثاني يكون سالبا نتيجة لتكثف الجسيمات. لكن تبدأ الجسيمات بالتباعد والحركة بحرية تدريجياً مع ارتفاع درجة الحرارة، إلى أن ينعدم معامل فيريال الثاني، هذا يوافق درجات حرارة في حدود 300 كلفن.

- من أجل $kT/u_0 > 3$ يكون معامل فيريال ثابت ومساو بالتقريب لحجم الجسيمات الذاتي ($B_2/r_0^3 \simeq 1$) الذي هو من رتبة Å^3 . مما يجعل B_2 مهمل أمام الحد الأول من نشر فيريال.

مما سبق نستنتج أنه :

- يمكن استخلاص قيم r_0 و u_0 التي تدعى بثوابت لينارد- جونز، من مقارنة النتائج التجريبية لمعامل فيريال الثاني B_2 مع العلاقة النظرية لهذا المعامل والمحسوبة باستعمال كمون لينارد- جونز. حيث يعد معامل فيريال الثاني من أكثر المصادر التجريبية إفادة في إيجاد قيم ثوابت لينارد- جونز. الجدول (I-1) يعطي قيم ثوابت لينارد- جونز المستنتجة من معامل فيريال الثاني، مع العلم أنه يمكن الحصول عليهم بالحساب الكمي لكن هذا صعب وشاق [9,10].

- جلّ الغازات الحقيقية تتصرف حقا كغازات مثالية عند درجات الحرارة المرتفعة.

المادة	$u_0/k (K)$	$r_0(\text{Å})$
الهيليوم	10.22	2.869
النيون	34.9	3.12
الارغون	119.8	3.822
الاكسينون	221	4.60
الهيدروجين	37.00	3.287
الاكسجين	118	3.88
النيتروجين	95.05	4.151
ثنائي اكسيد الكربون	198.2	4.858
الميثان	148.2	4.285

الجدول (I-1): قيم ثوابت لينارد- جونز لبعض الغازات و المتحصل عليها من معامل فيريال الثاني الدقيق [9,10].

I. 4. 1. معادلة الحالة لفان دير فالس:

بالعودة إلى المعادلة (82-I) فإنه يمكننا كتابتها على الشكل :

$$\left(P + \frac{2\pi r_0^3 u_0}{3v^2}\right) \simeq \frac{kT}{v} \left(1 + \frac{2\pi r_0^3}{3v}\right) \quad (85-I)$$

بفرض أن الغاز ذو كثافة منخفضة، هذا يعني أن متوسط المسير الحر l للجسيمات أكبر بكثير من البعد الفعّال بين الجسيمات، أي أن $1 \ll \frac{2\pi r_0^3}{3v}$ (حيث أن المسير الحر l يتناسب طردا مع v)، بالتالي بإمكاننا أن نكتب :

$$\left(1 + \frac{2\pi r_0^3}{3v}\right) \simeq \left(1 - \frac{2\pi r_0^3}{3v}\right)^{-1}$$

بالتالي تصبح العلاقة (85-I) :

$$\left(P + \frac{2\pi r_0^3 u_0}{3v^2}\right) \left(v - \frac{2\pi r_0^3}{3}\right) \simeq kT \quad (86-I)$$

وهي من شكل معادلة الحالة لفان دير فالس (61-I). هكذا قمنا بإيجاد العلاقة النظرية لثوابت فان دير فالس a و b ميكروسكوبيا، حيث :

$$a = \frac{2\pi}{3} r_0^3 u_0 = 4v_0 u_0 \quad (87-I)$$

$$b = \frac{2\pi}{3} r_0^3 = 4 v_0$$

إذاً b تمثل أربعة أمثال الحجم الذاتي v_0 للجسيم. الجدول الموالي يعطي ثوابت فان دير فالس لبعض الغازات، حيث تم الحصول عليها تجريبيا وغالبا ما تعطى هذه ثوابت من أجل مول من الجسيمات وليس لجسيم واحد:

$b(10^{-5}m^3mol^{-1})$	$a(Jm^3mol^{-2})$	المادة
2.38	0.0034	الهيليوم He
1.67	0.0208	النيون Ne
3.20	0.1355	الارغون Ar
5.16	0.4192	الاكسيتون Xe
2.65	0.0245	الهيدروجين H ₂
3.19	0.1398	الاكسجين O ₂
3.85	0.1388	النيتروجين N ₂
4.27	0.3718	ثنائي اكسيد الكربون CO ₂
4.30	0.2300	الميثان CH ₄

الجدول (2-I): قيم ثوابت فان دير فالس لبعض الغازات [5,16].

حيث : $1mol = N_A = 6.023 \cdot 10^{23} particle$. باستعمال الجدول (2-I) والعلاقتين في (87-I)، وبعد إجراء تحويل للوحدات نحصل على قيم r_0 و u_0 الموضحة في الجدول التالي :

$r_0(\text{Å})$	$u_0/k (K)$	المادة
2.67	16.555	الهيليوم He
2.37	144.337	النيون Ne
2.94	490.707	الارغون Ar
3.45	941.466	الاكسيتون Xe
2.76	107.140	الهيدروجين H ₂
2.94	507.866	الاكسجين O ₂
3.13	417.793	النيتروجين N ₂
3.24	1009.054	ثنائي اكسيد الكربون CO ₂
3.243	643.07	الميثان CH ₄

الجدول (3-I): قيم ثوابت لينارد-جونز لبعض الغازات و المستنتجة من ثوابت فان دير فالس.

بمقارنة قيم ثوابت لينارد- جونز الموجودة في الجدول (3-I) مع القيم الموضحة في الجدول (1-I) لكل غاز، نلاحظ أن هناك تباين نوعاً ما كبير بين هذه القيم وخاصة في قيم الكمون u_0 . هذا التباين متوقع نتيجة للتقريبات التي قمنا بها لكي نحصل على ثوابت فان دير فالس. لهذا فإن ثوابت فان دير فالس تستخدم عادة لإيجاد r_0 ، الذي يمثل أقطار جسيمات الغاز (ذرات أو جزيئات)، ولا تستخدم في استنتاج قيم الكمون u_0 .

I. 4. 1. معادلة الحالة لغاز الكور الصلبة:

نعتبر الكمون التالي:

$$u(r) = \begin{cases} +\infty & ; r \leq D \\ 0 & ; r > D \end{cases} \quad (88-I)$$

هنا ينظر للجسيمات على أنها كور صلبة بنصف قطر قدره $D/2$ ، حيث عندما تتماس كرتان تصبح الطاقة الكامنة بينهما لانهائية، وتعدم عندما تتباعدان، يسمى هذا الغاز بغاز الكور الصلبة. من العلاقة (88-I) نجد :

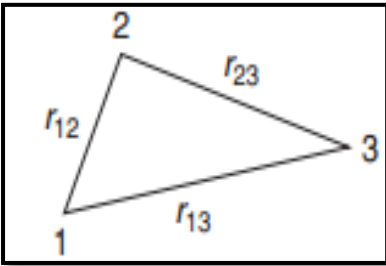
$$f(r) = \begin{cases} -1 & ; r \leq D \\ 0 & ; r > D \end{cases} \quad (89-I)$$

أما معامل فيريال الثاني في هذه الحالة يكون :

$$a_2 = \frac{2\pi}{\lambda^3} \int_0^D r^2 dr = \frac{2\pi D^3}{3\lambda^3} \quad (90-I)$$

نلاحظ أن العلاقتين (81-I) و(90-I) تتساويان عند $u_0 = 0$ ، أي أن العلاقة (90-I) حالة خاصة من (81-I). الآن سنقوم بحساب معامل فيريال الثالث الموضح في (73-I) :

$$a_3 = -\frac{1}{3\lambda^6} \int_0^\infty \int_0^\infty f_{12} f_{13} f_{23} d^3 r_{12} d^3 r_{13} \quad (91-I)$$



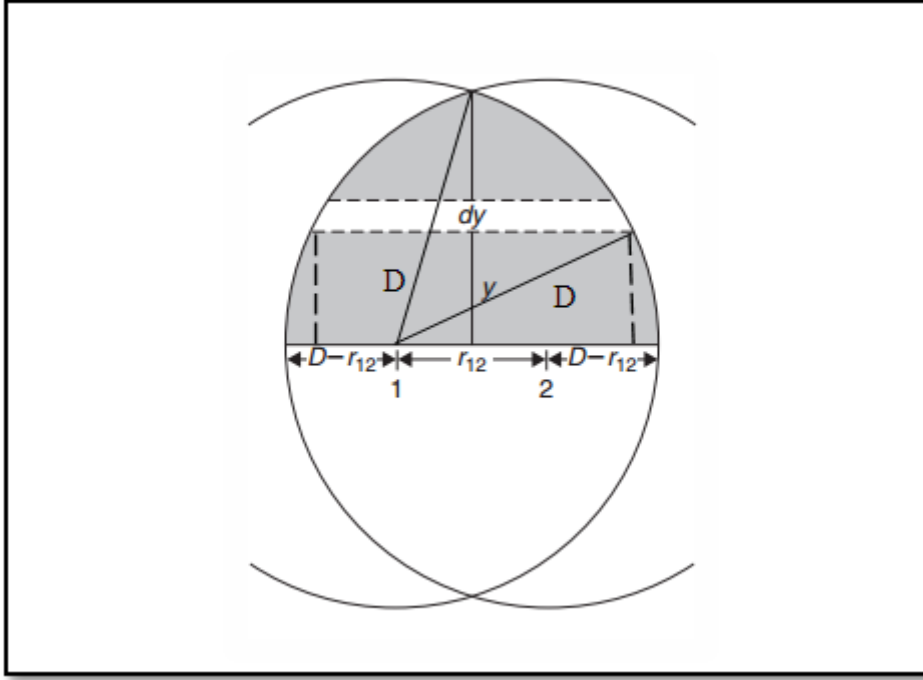
لحساب هذا التكامل نثبت أولاً موضعي الجسيمين 1 و2 (مثل أخذ $r_{12} < D$)، ونترك الجسيم 3 حراً يأخذ كل المواضع الممكنة لكي نجري التكامل على المتغير r_{13} ، انظر الشكل (6-I). بما أن ما بداخل التكامل في (91-I) يساوي -1 عندما تكون كل من المسافتين r_{23} و r_{13} (مثل r_{12}) أقل من D ، ويساوي الصفر دون ذلك. فإن العلاقة (91-I) تغدو :

الشكل (6-I): رسم تخطيطي يوضح مواضع

الجسيمات 1، 2، و3 [1].

$$a_3 = \frac{1}{3\lambda^6} \int_{r_{12}=0}^D \left\{ \int d^3r_{13} \right\} d^3r_{12} \quad (92-I)$$

هنا يأخذ الجسم 3 مواضع محددة بحيث تكون $r_{13} < D$ و $r_{23} < D$ ، فيصبح التكامل الذي داخل القوسين في (92-I) يمثل بالضبط الحجم المشترك بين الكورتين S_1 و S_2 اللتان لهما نصف قطر D ومركزيهما على الترتيب هما النقطتين الثابتتين 1 و 2 كما في الشكل (7-I).



الشكل (7-I): رسم تخطيطي للحجم المشترك بين الكورتين S_1 و S_2 [1].

بالاستعانة بالشكل أعلاه نجد :

$$\begin{aligned} \int d^3r_{13} &= \int_0^{y_{max}} \left[2D - r_{12} - 2 \left(D - \sqrt{D^2 - y^2} \right) \right] 2\pi y dy \\ &= \int_0^{y_{max}} \left(2\sqrt{D^2 - y^2} - r_{12} \right) 2\pi y dy \end{aligned} \quad (93-I)$$

حيث : $y_{max} = \sqrt{D^2 - (r_{12}/2)^2}$ ، أما المقدار الذي بين قوسين في (93-I) يمثل طول الشريط الموضح في الشكل (7-I)، والكمية $2\pi y dy$ تمثل المساحة العنصرية للقرص الذي نصف قطره y . بعد حساب هذا التكامل نجد :

$$\int d^3r_{13} = \frac{4\pi}{3} \left(D^3 - \frac{3D^2r_{12}}{4} - \frac{r_{12}^3}{16} \right) \quad (94-I)$$

بتعويض (94-I) في (92-I)، وإجراء التكامل على r_{12} ، نحصل على :

$$a_3 = \frac{5\pi^2 D^6}{18\lambda^6} = \frac{5}{8} a_2^2 \quad (95-I)$$

معامل فيريال الرابع تم حسابه بدقة، ويعطى كالتالي:

$$a_4 = \left\{ \frac{1283}{8960} + \frac{3}{2} \left[\frac{73\sqrt{2} + 1377(\tan^{-1}\sqrt{2} - \pi/4)}{1120\pi} \right] \right\} a_2^3$$

$$= 0.28695 a_2^3 \quad (96-I)$$

أما بقية المعاملات لهذا النظام تم حسابها عددياً، والجدول التالي يعطي معاملات فيريال ابتداء من المعامل الخامس إلى العاشر:

معامل فيريال	قيمه بدلالة a_2
a_5	$0.1103a_2^4$
a_6	$0.0386a_2^5$
a_7	$0.0127a_2^6$
a_8	$4.1829 \cdot 10^{-3} a_2^7$
a_9	$1.3092 \cdot 10^{-3} a_2^8$
a_{10}	$4.0359 \cdot 10^{-4} a_2^9$

الجدول (4-I): معاملات فيريال لغاز الكور الصلبة ابتداء من المعامل الخامس إلى العاشر [1].

باستخدام النتائج المتحصل عليها في العلاقات (90-I)، (95-I)، (96-I) والقيم الموجودة في الجدول (4-I)، فإننا نكتب معادلة الحالة لهذا النظام كالتالي :

$$\frac{P}{nkT} = \sum_{l=1}^{\infty} a_l(T)(n\lambda^3)^{l-1}$$

$$= 1 + a_2(n\lambda^3) + 0.625a_2^2(n\lambda^3)^2 + 0.28695a_2^3(n\lambda^3)^3$$

$$+ 0.1103a_2^4(n\lambda^3)^4 + 0.0386a_2^5(n\lambda^3)^5 + 0.0127a_2^6$$

$$(n\lambda^3)^6 + 4.1829 \cdot 10^{-3} a_2^7(n\lambda^3)^7 + 1.3092 \cdot 10^{-3}$$

$$a_2^8(n\lambda^3)^8 + 4.0359 \cdot 10^{-4} a_2^9(n\lambda^3)^9 + \dots \quad (97-I)$$

حيث : $n = \frac{N}{V} \equiv \frac{1}{v}$ هي الكثافة العددية للجسيمات. بوضع :

$$\eta = \frac{v_0}{v} = \frac{\pi n D^3}{6}$$

حيث: η يمثل معامل التعبئة الحجمية، فإن :

$$a_2(n\lambda^3) = 4\eta$$

و بالتعويض في (97-I) نجد:

$$\begin{aligned} \frac{P}{nkT} = & 1 + 4\eta + 10\eta^2 + 18.364768\eta^3 + 28.22445\eta^4 \\ & + 39.81545\eta^5 + 53.3418\eta^6 + 68.534\eta^7 \\ & + 85.805\eta^8 + 105.8\eta^9 + \dots \end{aligned} \quad (98-I)$$

اقترح كل من كارناهان و ستارلين *Carnahan and Starling* سنة 1969 الصيغة المبسطة التالية لمعادلة الحالة لنموذج أو غاز الكور الصلبة:

$$\frac{P}{nkT} = \frac{1 + \eta + \eta^2 - \eta^3}{(1 - \eta)^3} \quad (99-I)$$

حيث تعطي بالتقريب كل معاملات فيريال المعروفة. باستخدام نشر تايلور ننشر المعامل $(1 - \eta)^{-3}$ كالتالي:

$$\begin{aligned} (1 - \eta)^{-3} &= \frac{1}{2} \frac{d^2(1 - \eta)^{-1}}{d\eta^2} = \frac{1}{2} \frac{d^2}{d\eta^2} \sum_{n=0}^{\infty} \eta^n \\ &= \frac{1}{2} \sum_{n=2}^{\infty} n(n-1)\eta^{(n-2)} = 1 + 3\eta + 6\eta^2 + 10\eta^3 + \dots \end{aligned}$$

حيث : $1 \ll \eta$. بالتعويض في (99-I) نجد:

$$\begin{aligned} \frac{P}{nkT} = & 1 + 4\eta + 10\eta^2 + 18\eta^3 + 28\eta^4 + 40\eta^5 + 54\eta^6 \\ & + 70\eta^7 + 88\eta^8 + 108\eta^9 + 130\eta^{10} + \dots \end{aligned} \quad (100-I)$$

معادلة الحالة لكارناهان و ستارلين لغاز الكور الصلبة التي تم إقترانها، تتطابق مع معادلة الحالة لغاز الكور الصلبة المتحصل عليها من المحاكاة الحاسوبية، و يكون هذا التطابق حتى عند الكثافات المرتفعة ، حيث $\eta \approx 0.49$ [11].

خلاصة

قمنا في هذا الفصل باشتقاق صيغة ماير-يورسل للنشور العنقودية التي تمثل نشرًا لضغط وكثافة نظام حقيقي كلاسيكي على شكل سلسلة قوى للتكاملات العنقودية b_1 . من خلال هذه الصيغة قمنا باستنتاج نشر فيريال لمعادلة الحالة لهذا النوع من الأنظمة. من ثم قمنا بإيجاد العلاقات التي تربط معاملات فيريال بالتكاملات العنقودية، وهنا تكمن أهمية طريقة النشور العنقودية في استنتاج معاملات فيريال مباشرة من حساب التكاملات العنقودية بدلًا من الحساب التحليلي الصعب لهذه المعاملات الذي يعتمد على حساب القوى المؤثرة على كل جسيم من النظام. لإيجاد معادلة الحالة لنظام حقيقي وفقًا لطريقة النشور العنقودية يستوجب تحديد عبارة الكمون $u(r)$ للتفاعلات الحاصلة بين جسيمات النظام المدروس. باستخدام كمون سوثرلند الذي أخذناه كتقريب جيد لكمون لينارد-جونز قمنا باشتقاق معادلة الحالة لفان دير فالس، ثم باستخدام كمون الكور الصلبة قمنا بحساب معامل فيريال الثاني والثالث لغاز الكور الصلبة، حيث أن معادلة الحالة لهذا الأخير المتحصل عليها باستعمال طريقة ماير للنشور العنقودية تطبق كذلك في دراسة سلوك أغلب السوائل. إن توافق النتائج الحسابية لمعامل فيريال الثاني المتحصل عليها باستخدام كمون لينارد-جونز مع النتائج التجريبية له عند أغلب الغازات يعد مكسبًا آخرًا لهذه الطريقة، فهذا التوافق التجريبي النظري يستغل في إيجاد قيم ثوابت لينارد-جونز لأغلب الغازات، حيث يصعب إيجاد هذه القيم بالطرق الأخرى. لكن بسبب تأثيرات ميكانيك الكم التي تظهر جليًا عند درجات الحرارة المنخفضة وخاصة في الغازات الخفيفة مثل H_2 و He يزول هذا التوافق، مما يجعل طريقة النشور العنقودية الكلاسيكية غير مجدية في هذه الحالات. هذا ما دفعنا للتعرف على كيفية تعميم طريقة النشور العنقودية لتشمل الأنظمة الكمية. هذا محور دراستنا للفصل الثاني من هذه المذكرة.

الفصل الثاني

طريقة النشور العنقودية الكمية

سنعالج في هذا الفصل نظام كمي حقيقي وذلك عبر تعميم طريقة النشور العنقودية لتشمل الأنظمة الكمية، سنعتمد في ذلك على طريقة كان و أولنبيك. وسنكتفي باشتقاق صيغة أولنبيك و بيت *Uhlenbeck and Beth* لمعامل فيريال الثاني لهذا النظام، بينما المعاملات الأعلى رتبة تعتبر مسألة حسابها مسألة غاية في التعقيد وأقرب إلى المستحيل نظرا لارتباط حسابهم بحل مسألة مكونة من ثلاث جسيمات فما أكثر، لهذا تم تطوير أساليب وطرق بديلة لحسابهم لن نتعرض إليها في هذه المذكرة. في الأخير سنطبق صيغة أولنبيك و بيت في حساب معامل فيريال الثاني لغاز الكور الصلبة الكمي [1,4,6].

II. 1. النشر العنقودي لنظام كمي :

يعطى هاملتون نظام كمي في حالة اتزان، مشكل من N جسيم متماثلين (فرميونات أو بوزونات) ومتفاعلين فيما بينهم ومحجوزين في فضاء حجمه V ، وفي غياب أي تأثير خارجي كالتالي:

$$\begin{aligned} \hat{H}_N &= \sum_{i=1}^N \frac{\vec{p}_i^2}{2m} + \sum_{\substack{i,j=1 \\ (i<j)}}^N u(r_{ij}) \\ &= -\frac{\hbar^2}{2m} \sum_{i=1}^N \vec{\nabla}_i^2 + \sum_{\substack{i,j=1 \\ (i<j)}}^N u_{ij} \end{aligned} \quad (1-II)$$

و معادلة قيمه الخاصة :

$$\hat{H}_N |\Psi_\alpha\rangle = E_\alpha |\Psi_\alpha\rangle$$

حيث $|\Psi_\alpha\rangle$ يمثل شعاع الحالة α للنظام والموافق للطاقة E_α ، فالعدد α يمثل مجموعة أعداد كمية ضرورية لتمييز الحالات الكمية.

أما دالة التوزيع (Q_N) لهذا النظام تكتب كالتالي:

$$Q_N(V, T) = Tr(e^{-\beta \hat{H}_N}) = \int d^{3N}r \langle \vec{r}_1, \dots, \vec{r}_N | e^{-\beta \hat{H}_N} | \vec{r}_1, \dots, \vec{r}_N \rangle \quad (2-II)$$

حيث: $|\vec{r}_1, \dots, \vec{r}_N\rangle = |\vec{r}_1\rangle |\vec{r}_2\rangle \dots |\vec{r}_N\rangle$. بإدخال علاقة الانغلاق أو علاقة تمام الأساس :

$$\sum_{\alpha} |\Psi_\alpha\rangle \langle \Psi_\alpha| = 1$$

فإن (2-II) تصير:

$$\begin{aligned}
 Q_N(V, T) &= \sum_{\alpha} \int d^{3N}r \langle \vec{r}_1, \dots, \vec{r}_N | e^{-\beta \hat{H}_N} | \Psi_{\alpha} \rangle \langle \Psi_{\alpha} | \vec{r}_1, \dots, \vec{r}_N \rangle \\
 &= \sum_{\alpha} e^{-\beta E_{\alpha}} \int d^{3N}r \langle \vec{r}_1, \dots, \vec{r}_N | \Psi_{\alpha} \rangle \langle \Psi_{\alpha} | \vec{r}_1, \dots, \vec{r}_N \rangle \\
 &= \sum_{\alpha} e^{-\beta E_{\alpha}} \int d^{3N}r \Psi_{\alpha}^*(\vec{r}_1, \dots, \vec{r}_N) \Psi_{\alpha}(\vec{r}_1, \dots, \vec{r}_N) \quad (3-II)
 \end{aligned}$$

حيث:

$$\Psi_{\alpha}(\vec{r}_1, \dots, \vec{r}_N) = \langle \vec{r}_1, \dots, \vec{r}_N | \Psi_{\alpha} \rangle$$

و

$$\Psi_{\alpha}^*(\vec{r}_1, \dots, \vec{r}_N) = \langle \Psi_{\alpha} | \vec{r}_1, \dots, \vec{r}_N \rangle$$

{ Ψ_{α} } تمثل مجموعة تامة من الدوال الموجية المتعامدة التي تصف الحالة الكمية α للنظام. من المهم الأخذ بعين الاعتبار الخاصية التناظرية *symmetric* والصد تناظرية *antisymmetric* لهذه الدوال. فإذا كان النظام مكون من بوزونات فإنه يوصف بدالة موجية $\Psi_{\alpha}(\vec{r}_1, \dots, \vec{r}_N)$ تناظرية، والعكس إذا كان مكون من فرميونات.

باستخدام شرط التنظيم:

$$\int d^{3N}r \Psi_{\alpha}^*(\vec{r}_1, \dots, \vec{r}_N) \Psi_{\alpha}(\vec{r}_1, \dots, \vec{r}_N) = 1$$

فإن العلاقة (3-II) تغدو:

$$Q_N(V, T) = \sum_{\alpha} e^{-\beta E_{\alpha}} \quad (4-II)$$

يمكن كتابة $Q_N(V, T)$ بصورة أخرى، حيث:

$$e^{-\beta E_{\alpha}} = \langle \Psi_{\alpha} | e^{-\beta \hat{H}_N} | \Psi_{\alpha} \rangle = \int d^{3N}r \Psi_{\alpha}^*(\vec{r}_1, \dots, \vec{r}_N) e^{-\beta \hat{H}_N} \Psi_{\alpha}(\vec{r}_1, \dots, \vec{r}_N)$$

بالتعويض في (4-II) نجد:

$$Q_N(V, T) = \int d^{3N}r \sum_{\alpha} \Psi_{\alpha}^*(1, \dots, N) e^{-\beta \hat{H}_N} \Psi_{\alpha}(1, \dots, N) \quad (5-II)$$

حيث تم الرمز لمجموعة إحداثيات الموضع $\{\vec{r}_1, \dots, \vec{r}_N\}$ بمجموعة الأرقام $\{1, \dots, N\}$ من باب الاختصار. لنعرف مؤثر كثافة الاحتمال للنظام من خلال عناصره المصفوفية:

$$\begin{aligned}\langle 1', \dots, N' | \widehat{W}_N | 1, \dots, N \rangle &= N! \lambda^{3N} \sum_{\alpha} \Psi_{\alpha}(1', \dots, N') e^{-\beta \widehat{H}_N} \Psi_{\alpha}^*(1, \dots, N) \\ &= N! \lambda^{3N} \sum_{\alpha} \Psi_{\alpha}(1', \dots, N') \Psi_{\alpha}^*(1, \dots, N) e^{-\beta E_{\alpha}}\end{aligned}\quad (6-II)$$

نرمز للعناصر القطرية للمؤثر \widehat{W}_N بالرموز $W_N(1, \dots, N)$ ، حيث يمكن كتابتها كالتالي:

$$\begin{aligned}W_N(1, \dots, N) &= N! \lambda^{3N} \sum_{\alpha} \Psi_{\alpha}(1, \dots, N) \Psi_{\alpha}^*(1, \dots, N) e^{-\beta E_{\alpha}} \\ &= N! \lambda^{3N} \sum_{\alpha} \Psi_{\alpha}^*(1, \dots, N) e^{-\beta \widehat{H}_N} \Psi_{\alpha}(1, \dots, N)\end{aligned}\quad (7-II)$$

و منها تأخذ المعادلة (5-II) لدالة التوزيع الشكل:

$$Q_N(V, T) = \frac{1}{N! \lambda^{3N}} \int d^{3N} r W_N(1, \dots, N) = \frac{1}{N! \lambda^{3N}} Tr(\widehat{W}_N) \quad (8-II)$$

بمقارنة المعادلة (8-II) مع المعادلة (2-I) من الفصل الأول، نلاحظ أن أثر مؤثر كثافة الاحتمال \widehat{W}_N يقابله التكامل العنقودي Z_N في الاحصاء الكلاسيكي. الكمية $d^{3N} r W_N(1, \dots, N)$ تمثل احتمال تواجد النظام ضمن المجال $[(\vec{r}_1, \dots, \vec{r}_N), (\vec{r}_1 + d\vec{r}_1, \dots, \vec{r}_N + d\vec{r}_N)]$. لنتعرف الآن على بعض الخواص الأساسية للعناصر القطرية $W_N(1, \dots, N)$:
لدينا:

$$\begin{aligned}\langle 1 | \widehat{W}_1 | 1 \rangle &= \lambda^3 \sum_{\vec{p}} \frac{1}{\sqrt{V}} e^{i(\vec{p} \cdot \vec{r}_1)/\hbar} \frac{1}{\sqrt{V}} e^{-i(\vec{p} \cdot \vec{r}_1)/\hbar} e^{-\beta \vec{p}^2/2m} \\ &= \lambda^3 \sum_{\vec{p}} \frac{1}{V} e^{-\beta \vec{p}^2/2m} \\ &= \lambda^3 \sum_{p_x, p_y, p_z} \frac{1}{V} \exp\left(-\frac{\beta}{2m}(p_x^2 + p_y^2 + p_z^2)\right)\end{aligned}\quad (9-II)$$

حيث:

$$\Psi_{\alpha}(1) = \Psi_{\vec{p}}(1) = \frac{1}{\sqrt{V}} e^{i(\vec{p} \cdot \vec{r}_1)/\hbar}$$

و

$$\Psi_{\alpha}^*(1) = \Psi_{\vec{p}}(1) = \frac{1}{\sqrt{V}} e^{-i(\vec{p} \cdot \vec{r}_1)/\hbar}$$

إن العزوم الخطية المتاحة لجسيم في علبة أو صندوق كالتالي [12]:

$$p_i = \frac{h}{L_i} n_i ; \quad i = x, y, z$$

و الفروق بينها صغيرة جداً، حيث:

$$\nabla p_i = p_i^{(n_i+1)} - p_i^{(n_i)} = \frac{h}{L_i} \sim \frac{10^{-34}}{L_i} ; \quad i = x, y, z \quad (10-II)$$

لذلك يمكن تقريب المجموع في العلاقة (9-II) إلى تكامل، فبضرب وقسمة (9-II) على $\Delta p_x \Delta p_y \Delta p_z$ نجد:

$$\langle 1 | \widehat{W}_1 | 1 \rangle = W_1(1) = \lambda^3 \sum_{p_x, p_y, p_z} \frac{1}{V} e^{-\frac{\beta}{2m}(p_x^2 + p_y^2 + p_z^2)} \frac{\Delta p_x \Delta p_y \Delta p_z}{\Delta p_x \Delta p_y \Delta p_z} \quad (11-II)$$

وباستخدام العلاقة (10-II) فإن:

$$\frac{1}{\Delta p_x \Delta p_y \Delta p_z} = \frac{L_x L_y L_z}{h^3} = \frac{V}{h^3} \quad (12-II)$$

بتعويض (12-II) في (11-II)، وباستخدام تعريف كوشي-ريمان للتكامل [15]:

$$\int f(x) dx = \sum f(x_n) \Delta x_n \quad , \quad \Delta x_n \rightarrow 0$$

فإن العلاقة (11-II) تصبح:

$$W_1(1) \simeq \left(\frac{\lambda}{h}\right)^3 \iiint_{-\infty}^{+\infty} dp_x dp_y dp_z \exp\left(-\frac{\beta(p_x^2 + p_y^2 + p_z^2)}{2m}\right) \quad (13-II)$$

التكاملات في العلاقة (13-II) من الشكل:

$$\int_{-\infty}^{+\infty} dx e^{-ax^2} = \left(\frac{\pi}{a}\right)^{\frac{1}{2}}$$

ومنه تصبح العلاقة (13-II):

$$W_1(1) = 1$$

يمكن تعميم هذه النتيجة لتصبح أحد الخواص الأساسية للعناصر القطرية $W_N(1, \dots, N)$ ، حيث:

$$W_1(l) = 1 ; \quad l = 1, 2, \dots, N \quad (i)$$

(ii) العناصر القطرية $W_N(1, \dots, N)$ لمؤثر كثافة الاحتمال متناظرة وتبقى صامدة بإجراء أي تبديلة بين الجسيمات بغض النظر عن كون دالة الموجة متناظرة أو ضد متناظرة، أي هي لفرميونات أو بوزونات.

(iii) $W_N(1, \dots, N)$ صامدة أمام التحويل الوحدوي *unitary transformation* لمجموعة الدوال $\{\Psi_\alpha\}$ الموجودة في العلاقة (7-II). فإذا كانت :

$$\Psi_\alpha = \sum_\lambda S_{\alpha,\lambda} \Phi_\lambda$$

حيث $S_{\alpha,\lambda}$ مصفوفة وحدوية *unitary matrix*، أي :

$$\sum_\alpha S_{\alpha,\lambda}^* S_{\alpha,\gamma} = \delta_{\lambda\gamma}$$

فإن :

$$\sum_\alpha \Psi_\alpha^* e^{-\beta \hat{H}_N} \Psi_\alpha = \sum_{\alpha,\lambda} S_{\alpha,\lambda}^* S_{\alpha,\gamma} (\Phi_\lambda e^{-\beta \hat{H}_N} \Phi_\gamma) = \sum_\lambda (\Phi_\lambda e^{-\beta \hat{H}_N} \Phi_\lambda)$$

(iv) لنفترض أنه يمكن تقسيم الاحداثيات $\vec{r}_1, \dots, \vec{r}_N$ إلى مجموعتين A و B، فإذا كانت \vec{r}_i و \vec{r}_j إحداثيتين تنتمي أحدهما إلى المجموعة A و الأخرى إلى المجموعة B تحققان الشرطين :

$$|\vec{r}_i - \vec{r}_j| \gg r_0 \quad (14-II)$$

$$|\vec{r}_i - \vec{r}_j| \gg \lambda$$

فإن :

$$W_N(\vec{r}_1, \dots, \vec{r}_N) \simeq W_A(\vec{r}_A) W_B(\vec{r}_B) \quad (15-II)$$

حيث \vec{r}_A و \vec{r}_B ترمز بشكل جماعي للإحداثيات الموافقة للمجموعتين A و B. من الصعب البرهان عن هذه الخاصية رياضياً، لكن فيزيائياً يمكن فهمها بشكل جيد. فبالنظر إلى الشرطين (14-II)، نلاحظ أنه لا وجود لأي ارتباط موضعي بين جسيمات المجموعة A و جسيمات المجموعة B (إما بموجب احصاءات ميكانيك الكم أو بحكم التفاعلات بين الجسيمات). لهذا فإن المجموعتان A و B تتصرفان تجاه بعضهما البعض كعنصرين مستقلين. إذاً يمكن جعل كثافة الاحتمال W_N لمركبة الموضع (في أساس الموضع) تساوي بالتقريب جداء كثافتي الاحتمال W_A و W_B .

ليكن $N = 2$ ، فعند $r_{12} \rightarrow \infty$ وحسب الخاصيتين (i) و (iv) فإن :

$$W_2(1,2) \rightarrow W_1(1)W_1(2) = 1 \quad (16-II)$$

عموماً، وبالرغم من أن $W_2(1,2)$ تختلف عن الجداء $W_1(1)W_1(2)$ إلا أنه عند الرمز للفرق بينهما بالرمز $U_2(1,2)$ - أي : $W_2(1,2) = W_1(1)W_1(2) + U_2(1,2)$ - فإن :

$$U_2(1,2) \rightarrow 0 \quad ; \quad \text{if } r_{12} \rightarrow \infty$$

ليس من الصعب ملاحظة أن الكمية $U_2(1,2)$ تمثل النظرير الكمي لدالة ماير f_{ij} . نعرف الآن سلسلة من الدوال العنقودية $U_l(1, \dots, l)$ cluster functions من خلال التسلسل الهرمية التالي، حيث أن المعادلة رقم l تمثل تعريف للدالة $U_l(1, \dots, l)$:

$$W_1(1) = U_1(1) = 1 \quad (17-II)$$

$$W_2(1,2) = U_1(1)U_1(2) + U_2(1,2) \quad (18-II)$$

$$\begin{aligned} W_3(1,2,3) = & U_1(1)U_1(2)U_1(3) + U_1(1)U_2(2,3) \\ & + U_1(2)U_2(1,3) + U_1(3)U_2(1,2) \\ & + U_3(1,2,3) \end{aligned} \quad (19-II)$$

⋮

حيث تعرف المعادلة الأخيرة من هذا الهرم الدالة $U_N(1, \dots, N)$ ، وهي كالتالي :

$$W_N(1, \dots, N) = \sum_{\{m_l\}} \sum_P \frac{[U_1(\dots) \dots U_1(\dots)]}{m_1 \text{ factors}} \frac{[U_2(\dots) \dots U_2(\dots)]}{m_2 \text{ factors}} \dots \frac{[U_2(\dots, \dots)]}{m_N \text{ factors}} \quad (20-II)$$

الأعداد m_l هي أعداد صحيحة معدومة أو موجبة تحقق الشرط :

$$\sum_{l=1}^N l m_l = N, \quad m_l = 0, 1, 2, \dots, N \quad (21-II)$$

المجموع $\sum_{\{m_l\}}$ في العلاقة (20-II) يكون على كل مجموعات $\{m_l\}$ التي تحقق الشرط (21-II). أقواس $U_l(\dots)$ في (20-II) تركت فارغة. ويوجد بالضبط N فراغ يمكن ملؤهم بالإحداثيات $\vec{r}_1, \dots, \vec{r}_N$. فالمجموع \sum_P يمثل مجموع كل الطرق المختلفة لملئ هذه الفراغات. وكما رأينا في الفصل السابق (العلاقة (24-I)) فإنه يوجد:

$$\frac{N!}{[(1!)^{m_1} (2!)^{m_2} \dots (N!)^{m_N}] [m_1! m_2! \dots m_N!]} \quad (22-II)$$

طريقة. إذاً المعامل (22-II) يمثل عدد حدود المجموع \sum_P ، مع العلم أن هذه الحدود متساوية في القيمة. وعليه فإنه يمكن كتابة (20-II) على الشكل :

$$\begin{aligned} W_N(1, \dots, N) \\ = \sum_{\{m_l\}} \frac{N!}{[(1!)^{m_1} (2!)^{m_2} \dots] [m_1! m_2! \dots]} [(U_1 \dots U_1)(U_2 \dots U_2) \dots] \end{aligned} \quad (23-II)$$

يمكن حل المعادلات (17-II)-(19-II) من أجل U_l والحصول على :

$$U_1(1) = W_1(1) = 1 \quad (24-II)$$

$$U_2(1,2) = W_2(1,2) - W_1(1)W_1(2) = W_2(1,2) - 1 \quad (25-II)$$

$$\begin{aligned} U_3(1,2,3) &= W_3(1,2,3) - W_1(1)W_2(2,3) \\ &\quad - W_1(2)W_2(1,3) - W_1(3)W_2(1,2) \\ &\quad + 2W_1(1)W_1(2)W_1(3) \end{aligned} \quad (26-II)$$

⋮

نلاحظ أن الدوال العنقودية $U_l(1, \dots, l)$ متناظرة، وتعين بتعيين كل قيم W_N حيث $N' \leq l$. وتبعاً للخاصية (iv) المتجسدة في الصيغة (15-II)، فإن U_l تتميز بالخاصية التالية :

$$U_l(1, \dots, l) \simeq 0 \quad \text{if} \quad r_{ij} \gg \lambda, r_0 \quad (27-II)$$

لنعرف الآن التكامل العنقودي b_l بالصيغة التالية:

$$b_l(V, T) = \frac{1}{l! \lambda^{3(l-1)} V} \int d^3 r_1 \dots d^3 r_l U_l(1, \dots, l) \quad (28-II)$$

من الواضح أن الكمية $b_l(V, T)$ لا بعدية، واستناداً للخاصية (27-II) فإن $U_l(1, \dots, l)$ عملياً لا تتعلق بالحجم (طالما V كبير). عند $V \rightarrow \infty$ فإن $b_l(V, T)$ يؤول إلى قيمة منتهية ومستقلة عن الحجم، حيث يرمز لها بالرمز $b_l(T)$.

نريد الآن التعبير عن دالة التوزيع للنظام بدلالة التكامل العنقودي b_l ، فمن المعادلتين (8-II) و(23-II) نحصل على :

$$\begin{aligned} Q_N(V, T) &= \frac{1}{\lambda^{3N}} \sum_{\{m_l\}} \frac{N!}{[(1!)^{m_1} (2!)^{m_2} \dots] [m_1! m_2! \dots]} \int d^{3N} r [(U_1 \dots U_1)(U_2 \dots U_2) \dots] \\ &= \frac{1}{\lambda^{3N}} \sum_{\{m_l\}} \frac{1}{m_1!} \left[\frac{1}{1!} \int d^3 r_1 U_1(1) \right]^{m_1} \frac{1}{m_2!} \left[\frac{1}{2!} \int d^3 r_1 d^3 r_2 U_2(1,2) \right]^{m_2} \dots \end{aligned}$$

و من تعريف التكامل العنقودي (28-II) نجد :

$$Q_N(V, T) = \frac{1}{\lambda^{3N}} \sum_{\{m_l\}} \prod_{l=1}^N \frac{(V \lambda^{3(l-1)} b_l)^{m_l}}{m_l!} \quad (29-II)$$

باستخدام العلاقة (29-I) من الفصل الأول تصبح العلاقة (29-II) :

$$Q_N(V, T) = \sum_{\{m_l\}} \prod_{l=1}^N \frac{1}{m_l!} \left(b_l \frac{V}{\lambda^3} \right)^{m_l} \quad (30-II)$$

المعادلة (30-II) تماثل شكلياً المعادلة (32-I) لنظرية ماير. باتباع نفس الخطوات السابقة من الفصل الأول نحصل على معادلة الحالة للنظام :

$$\frac{P}{kT} = \frac{1}{\lambda^3} \sum_{l=1}^{\infty} \bar{b}_l z^l \quad (31-II)$$

$$\frac{N}{V} = \frac{1}{\lambda^3} \sum_{l=1}^{\infty} l \bar{b}_l z^l$$

II. 2. معامل فيريال الثاني :

كما رأينا في الفصل السابق أن حساب معامل فيريال الثاني a_2 يتطلب حساب التكامل العنقودي \bar{b}_2 ، حيث :

$$a_2 = -\bar{b}_2 \quad (32-II)$$

وحسب العلاقتين (28-II) و (25-II) فإن :

$$\begin{aligned} \bar{b}_2 &= \frac{1}{2\lambda^3 V} \int d^3 r_1 d^3 r_2 U_2(1,2) \\ &= \frac{1}{2\lambda^3 V} \int d^3 r_1 d^3 r_2 (W_2(1,2) - 1) \end{aligned} \quad (33-II)$$

لذا يجب علينا أولاً تحديد $W_2(1,2)$ ، ومن العلاقة (7-II) فإن :

$$W_2(1,2) = 2\lambda^6 \sum_{\alpha} \Psi_{\alpha}(\vec{r}_1, \vec{r}_2) \Psi_{\alpha}^*(\vec{r}_1, \vec{r}_2) e^{-\beta E_{\alpha}} \quad (34-II)$$

إذاً حساب $W_2(1,2)$ يحتم علينا حل معرفة القيم الذاتية لهاملتون نظام مكون من جسامين متماثلين و متفاعلين ، والذي يتطلب حل معادلة شرودينغر *Schrodinger equation* من أجل جسامين متفاعلين :

$$\hat{H}_2 \Psi_{\alpha}(\vec{r}_1, \vec{r}_2) = E_{\alpha} \Psi_{\alpha}(\vec{r}_1, \vec{r}_2) \quad (35-II)$$

حيث :

$$\hat{H}_2 = -\frac{\hbar^2}{2m} (\nabla_{\vec{r}_1}^2 + \nabla_{\vec{r}_2}^2) + u(|\vec{r}_1 - \vec{r}_2|) \quad (36-II)$$

بإجراء تغيير للمتغيرات بوضع :

$$\vec{R} = \frac{1}{2}(\vec{r}_1 + \vec{r}_2) \text{ و } \vec{r} = \vec{r}_1 - \vec{r}_2 \quad (37-II)$$

حيث \vec{R} يمثل شعاع مركز كتلة الجملة، أما \vec{r} فتمثل الشعاع النسبي، فإن العبارة (36-II) تغدو:

$$\hat{H}_2 = -\frac{\hbar^2}{2(2m)} \nabla_{\vec{R}}^2 - \frac{\hbar^2}{2\mu} \nabla_{\vec{r}}^2 + u(r) \quad (38-II)$$

حيث $\mu = \frac{m}{2}$ تمثل الكتلة المختزلة و $2m$ تمثل الكتلة الكلية. نلاحظ أن عبارة الهاملتون في العلاقة (38-II)

تحتوي شقين منفصلين. الأول $\left(-\frac{\hbar^2}{2(2m)} \nabla_{\vec{R}}^2\right)$ يتعلق إلا ب \vec{R} ويمثل مؤثر الطاقة الحركية لمركز الكتل. أما

الثاني $\left(-\frac{\hbar^2}{2\mu} \nabla_{\vec{r}}^2 + u(r)\right)$ فيتعلق فقط ب \vec{r} ويمثل مؤثر الطاقة الموافق للحركة النسبية للجسيمين. إذاً يمكن

كتابة الدوال الذاتية والقيم الذاتية للمؤثر \hat{H}_2 على الشكل:

$$\Psi_{\alpha}(\vec{r}_1, \vec{r}_2) = \psi_j(\vec{R})\psi_n(\vec{r}) = \frac{1}{\sqrt{V}} e^{i\vec{p}_j \cdot \vec{R}} \psi_n(\vec{r}) \quad (39-II)$$

و

$$E_{\alpha} = \frac{p_j^2}{4m} + \varepsilon_n \quad (40-II)$$

حيث \vec{p} يمثل العزم الحركي الكلي للجسيمين، بينما الطاقة ε توافق الحركة النسبية لهما. والعدد الكمي α يعود على مجموعة الأعداد الكمية n و j التي تحدد القيم الفعلية للمتغيرين \vec{p} و ε . أما الدوال الموجية النسبية $\psi_n(\vec{r})$ فهي تحقق معادلة القيم الخاصة التالية :

$$\left[-\frac{\hbar^2}{m} \nabla_r^2 + u(r)\right] \psi_n(\vec{r}) = \varepsilon_n \psi_n(\vec{r}) \quad (41-II)$$

وكذلك شرط التنظيم :

$$\int d^3r |\psi_n(\vec{r})|^2 = 1 \quad (42-II)$$

بتعويض (39-II) و (40-II) في (34-II) نجد :

$$W_2(1,2) = 2\lambda^6 \sum_j \frac{1}{V} e^{-\beta p_j^2/4m} \sum_n |\psi_n(\vec{r})|^2 e^{-\beta \varepsilon_n} \quad (43-II)$$

كما رأينا سابقاً فإنه يمكن تحويل المجموع الأول إلى تكامل:

$$\sum_j \frac{1}{V} e^{-\beta p_j^2/4m} \simeq \frac{1}{h^3} \int_{-\infty}^{+\infty} d^3p e^{-\beta p_j^2/4m} = \frac{2^{3/2}}{\lambda^3}$$

وبالتعويض في العلاقة (43-II) نجد :

$$W_2(1,2) = 2^{5/2} \lambda^3 \sum_n |\psi_n(\vec{r})|^2 e^{-\beta \varepsilon_n} \quad (44-II)$$

لمعرفة تأثير التفاعلات البينية للجسيمات في نظام كمي يجب أولاً إقصاء التأثيرات الناتجة عن الاحصاء الكمي لنظام غير متفاعل. ولو قمنا بإعادة نفس الخطوات لكن من أجل نظام يحوي جسيمين غير متفاعلين لوجدنا :

$$W_2^{(0)}(1,2) = 2^{5/2} \lambda^3 \sum_n |\psi_n^{(0)}(\vec{r})|^2 e^{-\beta \varepsilon_n^{(0)}} \quad (45-II)$$

حيث استعملنا الرمز (0) لتمييز كميات النظام غير المتفاعل على غيرها من الكميات الخاصة بالنظام المتفاعل. وكذلك التكامل العنقودي $\bar{b}_2^{(0)}$ للنظام غير المتفاعل له نفس شكل \bar{b}_2 لكن يختلفان في القيمة، حيث :

$$\bar{b}_2^{(0)} = \frac{1}{2\lambda^3 V} \int d^3r_1 d^3r_2 (W_2^{(0)}(1,2) - 1) \quad (46-II)$$

إذاً معامل فيريال الثاني الناتج عن التفاعلات البينية فقط يمثل الفرق بين \bar{b}_2 و $\bar{b}_2^{(0)}$ وباستخدام (33-II) و (46-II) نكتب :

$$\bar{b}_2 - \bar{b}_2^{(0)} = \frac{1}{2\lambda^3 V} \int d^3r_1 d^3r_2 (W_2(1,2) - W_2^{(0)}(1,2)) \quad (47-II)$$

وبتعويض (44-II) و (45-II) في (47-II) نجد :

$$\bar{b}_2 - \bar{b}_2^{(0)} = \frac{2^{3/2}}{V} \sum_n \int d^3r_1 d^3r_2 (|\psi_n(\vec{r})|^2 e^{-\beta \varepsilon_n} - |\psi_n^{(0)}(\vec{r})|^2 e^{-\beta \varepsilon_n^{(0)}}) \quad (48-II)$$

اعتماداً على العلاقة (37-II) فإن محدد مصفوفة جاكوبي J للتحويلة :

$$d^3r_1 d^3r_2 = |J| d^3R d^3r \quad (49-II)$$

يساوي :

$$J = J_x J_y J_z = 1 \quad (50-II)$$

حيث :

$$J_x = \begin{vmatrix} \frac{\partial x_1}{\partial X} & \frac{\partial x_2}{\partial X} \\ \frac{\partial x_1}{\partial x_1} & \frac{\partial x_2}{\partial x_2} \end{vmatrix}; J_y = \begin{vmatrix} \frac{\partial y_1}{\partial Y} & \frac{\partial y_2}{\partial Y} \\ \frac{\partial y_1}{\partial y_1} & \frac{\partial y_2}{\partial y_2} \end{vmatrix}; J_z = \begin{vmatrix} \frac{\partial z_1}{\partial Z} & \frac{\partial z_2}{\partial Z} \\ \frac{\partial z_1}{\partial z_1} & \frac{\partial z_2}{\partial z_2} \end{vmatrix}$$

و: $\vec{R}(X, Y, Z)$; $\vec{r}(x, y, z)$; $\vec{r}_1(x_1, y_1, z_1)$; $\vec{r}_2(x_2, y_2, z_2)$

ومنه تصبح العلاقة (48-II) كالتالي :

$$\mathfrak{b}_2 - \mathfrak{b}_2^{(0)} = \frac{2^{3/2}}{V} \sum_n \int d^3R d^3r \left(|\psi_n(\vec{r})|^2 e^{-\beta \varepsilon_n} - |\psi_n^{(0)}(\vec{r})|^2 e^{-\beta \varepsilon_n^{(0)}} \right)$$

بعد المكاملة على R نجد :

$$\mathfrak{b}_2 - \mathfrak{b}_2^{(0)} = 2^{3/2} \sum_n \int d^3r \left(|\psi_n(\vec{r})|^2 e^{-\beta \varepsilon_n} - |\psi_n^{(0)}(\vec{r})|^2 e^{-\beta \varepsilon_n^{(0)}} \right)$$

وباستخدام شرط التنظيم نحصل على :

$$\mathfrak{b}_2 - \mathfrak{b}_2^{(0)} = 2^{3/2} \sum_n \left(e^{-\beta \varepsilon_n} - e^{-\beta \varepsilon_n^{(0)}} \right) \quad (51-II)$$

في حالة النظام غير المتفاعل وعلى إفتراض أن حجم الوعاء لا نهائي فإن قيم الطاقة تكون مستمرة (الجسيمان طليقان)، ويرمز لها بالرمز $\varepsilon_K^{(0)}$ ، ذلك لأن :

$$\varepsilon_K^{(0)} = \frac{p^2}{2\left(\frac{1}{2}m\right)} = \frac{\hbar^2 K^2}{m} \quad (52-II)$$

حيث $K = p/\hbar$ يمثل العدد الموجي. أما في حالة النظام المتفاعل، فإنه يوجد قيم ذاتية متقطعة للحالات المقيدة للجسيمين ضمن القيم المستمرة للنظام ε_K :

$$\varepsilon_K = \frac{\hbar^2 K^2}{m} \quad (53-II)$$

من الواضح أن قيم الطاقات المستمرة لكلا النظامين تمتد من 0 إلى ∞ ، لكن عدد الحالات في وحدة مجال الطاقة (كثافة الحالات) للنظام المتفاعل قد تختلف عنها في حالة النظام غير المتفاعل (يمكن للتفاعل أن يحول بعض الحالات الطليقة إلى حالات مقيدة). لذا نرسم لكثافة الحالات في المجال $K, K + dK$ ، بـ $g^{(0)}(K)$ بالنسبة للنظام غير المتفاعل، و بـ $g(K)$ بالنسبة للنظام المتفاعل. من المفيد فصل القيم المتقطعة لطيف النظام المتفاعل والرمز لها بـ ε_B . بعد تحديد أطراف الطاقة للنظامين، فإنه بإمكاننا كتابة العلاقة (51-II) على النحو التالي :

$$\mathfrak{b}_2 - \mathfrak{b}_2^{(0)} = 2^{3/2} \sum_B e^{-\beta \varepsilon_B} + 2^{3/2} \int_0^\infty dK e^{-\beta \hbar^2 K^2 / m} \left(g(K) - g^{(0)}(K) \right) \quad (54-II)$$

بما أن الكمون بين الجسيمين مركزي، فإنه يمكن اختيار الدالة الموجية $\psi_n(\vec{r})$ للحركة النسبية على شكل جداء للدوال الذاتية المشتركة بين المؤثرات المتبادلة $[\hat{H}, \hat{L}^2] = 0$ و $[\hat{H}, \hat{L}_Z] = 0$ ، هذه الدوال عبارة عن الدالة القطرية $R(r)$ والتوافقية الكروية $Y(\theta, \varphi)$:

$$\psi_{klm}(\vec{r}) = R_{kl}(r) Y_l^m(\theta, \varphi) \quad (55-II)$$

و الحل العام:

$$\psi_n(\vec{r}) = \sum C_{lm} \psi_{klm}(\vec{r})$$

إن الخاصية التناظرية والصد تناظرية للدوال الموجية النسبية تفيد العدد الكمي l ، فيكون زوجي بالنسبة للبورونات ($\psi(-\vec{r}) = \psi(\vec{r})$)، وفردي بالنسبة للفرميونات ($\psi(-\vec{r}) = -\psi(\vec{r})$).

الشرط الحدي (الخارجي) على الدالة الموجية يكتب كالتالي :

$$R_{kl}(R_0) = 0 \quad (56-II)$$

حيث R_0 قيمة كبيرة جدا ($R_0 \rightarrow \infty$) يأخذها المتغير r . الشكل المقارب للدالة R_{kl} عند $r \rightarrow \infty$ هو (انظر الملحق (5-A)):

$$R_{kl}(r) \xrightarrow{r \rightarrow \infty} \frac{A_l}{kr} \sin \left(Kr - \frac{l\pi}{2} + \eta_l(K) \right) \quad (57-II)$$

حيث: $\eta_l(K)$ يمثل فرق طور تشتت الموجة الجزئية l ($\psi_{klm}(\vec{r})$) الموافقة للقيمة الذاتية K بالكمون البيني $u(r)$. وحسب العلاقة (56-II) فإن :

$$KR_0 - \frac{l\pi}{2} + \eta_l(K) = n\pi \quad ; \quad n = 0,1,2, \dots \quad (58-II)$$

من العلاقة (58-II) نلاحظ أن القيمة الذاتية K الموافقة للموجة الجزئية l تتعلق بـ n و l ، ولا تتعلق بـ m . لكن من أجل كل l يوجد $(2l + 1)$ توافقية كروية Y_l^m ($-l \leq m \leq l$)، ومنه فإن القيمة الذاتية K منحلة $(2l + 1)$ مرة. ونلاحظ أيضا أن تغير العدد الموجي ΔK بين حالتين متتاليتين n و $n + 1$ من أجل أي عدد l ، يكون :

$$\left(R_0 - \frac{\partial \eta_l(K)}{\partial K} \right) \Delta K = \pi \quad (59-II)$$

ومنه كثافة الحالات الموجود في المجال ΔK ، ومن أجل كل قيمة l ، هي :

$$g_l(K) = \frac{2l + 1}{\Delta K} = \frac{2l + 1}{\pi} \left(R_0 - \frac{\partial \eta_l(K)}{\partial K} \right) \quad (60-II)$$

إذاً الكثافة الكلية $g(K)$:

$$g(K) = \sum_l g_l(K) = \frac{1}{\pi} \sum_l (2l + 1) \left(R_0 - \frac{\partial \eta_l(K)}{\partial K} \right) \quad (61-II)$$

حيث:

$$l = \begin{cases} 0,2,4, \dots & \text{للبورونات} \\ 1,3,5, \dots & \text{للفرميونات} \end{cases}$$

بالنسبة للنظام غير المتفاعل $\eta_l(K) = 0$ ، وحسب العلاقة (61-II) فإن :

$$g^{(0)}(K) = \frac{R_0}{\pi} \sum_l (2l + 1)$$

ومنه :

$$g(K) - g^{(0)}(K) = \frac{1}{\pi} \sum_l (2l + 1) \frac{\partial \eta_l(K)}{\partial K} \quad (62-II)$$

وبالتعويض في (54-II) نجد العلاقة المنشودة :

$$\mathfrak{b}_2 - \mathfrak{b}_2^{(0)} = 2^{3/2} \sum_B e^{-\beta \varepsilon_B} + \frac{2^{3/2}}{\pi} \sum_l (2l + 1) \int_0^\infty dK e^{-\beta \hbar^2 K^2 / m} \frac{\partial \eta_l(K)}{\partial K} \quad (63-II)$$

العلاقة (63-II) تسمى بصيغة أولنيك- بيث لمعامل فيريال الثاني، حيث تمكّن هذه الصيغة من حساب هذا المعامل من أجل كل نظام كمي إنطلاقاً من معرفتنا لفرق طور التشتت الذي يتوقف على الكمون البيني $u(r)$. لتحديد قيمة $\mathfrak{b}_2^{(0)}$ نستخدم المعادلة (46-II) :

$$\begin{aligned} \mathfrak{b}_2^{(0)} &= \frac{1}{2\lambda^3 V} \int d^3 r_1 d^3 r_2 \left(W_2^{(0)}(1,2) - W_1^{(0)}(1) W_2^{(0)}(1) \right) \\ &= \frac{1}{2\lambda^3 V} \left[\int d^3 r_1 d^3 r_2 W_2^{(0)}(1,2) - \int d^3 r_1 d^3 r_2 W_1^{(0)}(1) W_2^{(0)}(2) \right] \quad (64-II) \end{aligned}$$

حيث: $W_1^{(0)}(1) = W_2^{(0)}(2) = 1$. اعتماداً على المعادلة (8-II) فإن :

$$Q_1^{(0)} = \frac{1}{\lambda^3} \int d^3 r_1 W_1^{(0)}(1) \quad \text{و} \quad Q_2^{(0)} = \frac{1}{2\lambda^6} \int d^3 r_1 d^3 r_2 W_2^{(0)}(1,2)$$

بالتعويض في العلاقة (64-II) نجد :

$$\mathfrak{b}_2^{(0)} = \frac{\lambda^3}{V} \left(Q_2^{(0)} - \frac{1}{2} Q_1^{(0)2} \right) \quad (65-II)$$

تستنتج قيم $Q_1^{(0)}$ و $Q_2^{(0)}$ من الدراسة الإحصائية لنظام كمي غير متفاعل، حيث :

$$Q_1^{(0)} = \frac{V}{\lambda^3} \quad \text{و} \quad Q_2^{(0)} = \frac{1}{2} \left(\frac{V}{\lambda^3} \right)^2 \pm \frac{1}{2^{5/2}} \left(\frac{V}{\lambda^3} \right)^1$$

بالتعويض عن قيمهما في (65-II) نحصل على :

$$\mathfrak{b}_2^{(0)} = \pm \frac{1}{2^{5/2}} \quad (66-II)$$

حيث أن الإشارة الموجبة للبوزونات والسالبة للفرميونات. يمكن أيضا الحصول على نفس النتيجة باستخدام الصيغة الكلاسيكية للتكامل العنقودي (45-I)، لكن باستبدال الكمون $u(r)$ بالكمون الاحصائي $u_s(r)$ ، أي أن:

$$b_2^{(0)} = \frac{2\pi}{\lambda^3} \int_0^{\infty} (e^{-u_s(r)/kT} - 1) r^2 dr \quad (67-II)$$

حيث :

$$u_s(r) = -kT \ln[1 \pm \exp(-2\pi r^2/\lambda^2)] \quad (68-II)$$

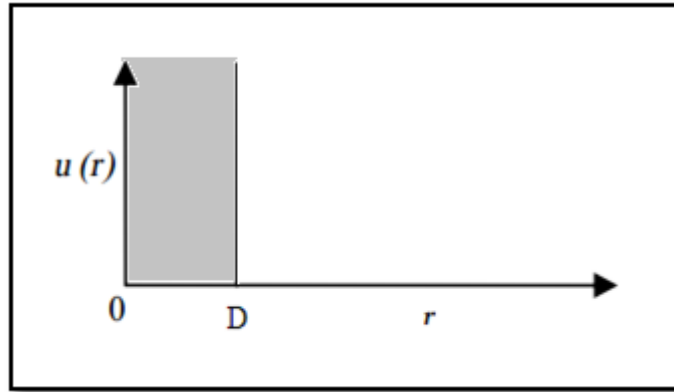
بعد تعويض عبارة الكمون (68-II) في (67-II)، وإجراء بعض الحسابات المألوفة، نجد :

$$b_2^{(0)} = \pm \frac{2\pi}{\lambda^3} \int_0^{\infty} e^{-2\pi r^2/\lambda^2} r^2 dr = \pm \frac{1}{2^{5/2}}$$

II. 3. معامل فيريال الثاني لغاز الكور الصلبة الكمي :

غاز الكور الصلبة الكمي يتكون إما من بوزونات أو من فرميونات. فيسمى الأول بغاز الكور الصلبة البوزوني *hard-sphere Bose gas*، والثاني يسمى بغاز الكور الصلبة الفرميوني *hard-sphere Fermi gas*. وكلاهما يتميز بالكمون البيئي التالي المعرف كما في الفصل الأول :

$$u(r) = \begin{cases} +\infty & ; r \leq D \\ 0 & ; r > D \end{cases} \quad (69-II)$$



الشكل (1-II): كمون الكور الصلبة [9].

عند الشرط الحدي $r = D$ ، فإن دالة الموجة تكون معدومة $\psi_{Klm}(D, \theta, \varphi) = 0$ ، هذا يعني أن $R_{Kl}(D) = 0$ وبالتعويض في عبارة الحل العام لـ R (انظر الملحق (4-A)):

$$R_{Kl}(r) = A_l [\cos(\eta_l(K)) j_l(Kr) - \sin(\eta_l(K)) n_l(Kr)]$$

نجد:

$$j_l(KD)\cos(\eta_l(K)) - n_l(KD)\sin(\eta_l(K)) = 0$$

ومنه نكتب عبارة $\eta_l(K)$ من أجل هذا الكمون كالتالي:

$$\eta_l(K) = \tan^{-1} \frac{j_l(KD)}{n_l(KD)} \quad (70-II)$$

وباستعمال الدوال الكروية الثلاثة الأولى لبيسل ونيومان (انظر الملحق -الجدول (2-A)-) نجد :

$$\eta_0(K) = \tan^{-1}[-\tan(KD)] = -KD \quad (71-II)$$

لأن \tan^{-1} دالة فردية .

وكذلك η_1 (انظر الملحق (3-B) و (4-B)) :

$$\begin{aligned} \eta_1(K) &= \tan^{-1} \left[-\frac{\tan(KD) - KD}{1 + KD\tan(KD)} \right] = -[KD - \tan^{-1}(KD)] \\ &= -\frac{(KD)^3}{3} + \frac{(KD)^5}{5} - \frac{(KD)^7}{7} + \dots \end{aligned} \quad (72-II)$$

وبإتباع نفس خطوات حساب η_1 نجد η_2 :

$$\begin{aligned} \eta_2(K) &= \tan^{-1} \left[-\frac{\tan(KD) - 3(KD)/[3 - (KD)^2]}{1 + 3(KD)\tan(KD)/[3 - (KD)^2]} \right] \\ &= -\left[KD - \tan^{-1} \frac{3(KD)}{3 - (KD)^2} \right] = -\frac{(KD)^5}{45} + \dots \end{aligned} \quad (73-II)$$

في غاز الكور الصلبة لا وجود لحالات مقيدة، وفي هذه الحالة تصبح العلاقة (63-II) كالآتي :

$$\mathfrak{b}_2 - \mathfrak{b}_2^{(0)} = \frac{2^{3/2}}{\pi} \sum_l (2l+1) \int_0^\infty dK e^{-\beta \hbar^2 K^2/m} \frac{\partial \eta_l(K)}{\partial K}$$

وبالمكاملة بالتجزئة نحصل على :

$$\mathfrak{b}_2 - \mathfrak{b}_2^{(0)} = 2^{3/2} \left(\frac{\lambda}{\pi}\right)^2 \sum_l (2l+1) \int_0^\infty dK K \eta_l(K) e^{-\beta \hbar^2 K^2/m} \quad (74-II)$$

حيث : $\eta_l(0) = 0$. بأخذ $l = 0$ و $l = 2$ في حالة البوزونات، وبتعويض (71-II) و (73-II) في (74-II) نجد :

$$\begin{aligned} \bar{b}_2 - \bar{b}_2^{(0)} &= -\left(\frac{\lambda}{\pi}\right)^2 \left[D \int_0^\infty dK K^2 e^{-\beta \hbar^2 K^2 / m} + \frac{D^5}{9} \int_0^\infty dK K^6 e^{-\beta \hbar^2 K^2 / m} \right] \\ &= -2 \left(\frac{D}{\lambda}\right)^1 - \frac{10\pi^2}{3} \left(\frac{D}{\lambda}\right)^5 - \dots \end{aligned} \quad (75-II)$$

أما بالنسبة للفرميونات، نأخذ $l = 1$ ونتبع نفس الخطوات فنحصل على :

$$\bar{b}_2 - \bar{b}_2^{(0)} = -6\pi \left(\frac{D}{\lambda}\right)^3 + 18\pi^2 \left(\frac{D}{\lambda}\right)^5 - \dots \quad (76-II)$$

حيث اكتفينا بالحد الأول والثاني من العلاقة (72-II). حسب العلاقتين (32-II) و (75-II) نكتب معامل فيريال الثاني a_2 لغاز الكور الصلبة البوزوني كالتالي :

$$a_2 = -\bar{b}_2^{(0)} + 2 \left(\frac{D}{\lambda}\right)^1 + \frac{10\pi^2}{3} \left(\frac{D}{\lambda}\right)^5 + \dots$$

و بالتعويض عن قيمة $\bar{b}_2^{(0)}$ من العلاقة (66-II) نجد :

$$a_2 = -\frac{1}{2^{5/2}} + 2 \left(\frac{D}{\lambda}\right)^1 + \frac{10\pi^2}{3} \left(\frac{D}{\lambda}\right)^5 + \dots$$

و باستخدام العلاقة (83-I) نحصل معامل فيريال الثاني B_2 كالتالي :

$$B_2(T) = \lambda^3 a_2(T) = \lambda^3 \left[-\frac{1}{2^{5/2}} + 2 \left(\frac{D}{\lambda}\right)^1 + \frac{10\pi^2}{3} \left(\frac{D}{\lambda}\right)^5 + \dots \right]$$

و بنفس الطريقة نجد معامل فيريال الثاني a_2 لغاز الكور الصلبة الفرميوني :

$$a_2 = \frac{1}{2^{5/2}} + 6\pi \left(\frac{D}{\lambda}\right)^3 - 18\pi^2 \left(\frac{D}{\lambda}\right)^5 + \dots$$

و منه معامل فيريال الثاني B_2 :

$$B_2(T) = \lambda^3 \left[\frac{1}{2^{5/2}} + 6\pi \left(\frac{D}{\lambda}\right)^3 - 18\pi^2 \left(\frac{D}{\lambda}\right)^5 + \dots \right]$$

خلاصة

لقد قمنا في هذا الفصل بمعالجة نظام كمي حقيقي باستخدام طريقة النشور العنقودية الكمية حسب كان و أولنبيك. هذه الطريقة مشابهة لطريقة ماير، حيث أن صيغة النشور العنقودية المتحصل عليها وفقا لهذه الطريقة لها الشكل نفسه للنشور العنقودية الكلاسيكية، إلا أن حساب التكاملات العنقودية \bar{b}_l هنا يعتمد في كل مرة على حل معادلة شرودينغر لـ N' جسيم، حيث $N' \leq l$. مما يجعل هذه الطريقة غير فعالة في حساب معاملات فيريال ذات الرتبة $l > 2$ ، لحساب هذه المعاملات يتم استعمال طريقة النشور العنقودية حسب لي و يونغ التي تعتمد على التقريبات المتعاقبة. باستخدام النتائج المتحصل عليها في حل معادلة شرودينغر لجسمين متفاعلين قمنا بتحديد عبارة التكامل العنقودي \bar{b}_2 ، وهو بالضبط ما قام به كل من أولنبيك وبيث. ثم طبقنا هذه العبارة في حساب معامل فيريال الثاني لغاز الكور الصلبة الكمي الذي هو على نوعان : غاز الكور الصلبة البوزوني و الفرميوني.

خلاصة عامة

خلاصة عامة

بسبب التفاعلات الحاصلة بين مكونات الأنظمة الحقيقية فإن تصرف هذه الأخيرة يختلف عن تصرف الأنظمة المثالية. لقد تم إيجاد بعض معادلات الحالة التي تصف ولو بشكل تقريبي سلوك الأنظمة الحقيقية مثل معادلة فيريال ومعادلة فان دير فالس، إلا أن أغلب هذه المعادلات أستنبطت من التجربة. إيجاد مثل هذه المعادلات بطريقة إحصائية تأخذ بعين الاعتبار جميع هذه التفاعلات البينية صعب ومستحيل، إلا باتخاذ طرق تقريبية تبسط المسألة. اقتصرَت الدراسة في هذه المذكرة على طريقة النشور العنقودية الكلاسيكية والكمية.

في الفصل الأول قمنا باشتقاق صيغة ماير-يورسل للنشور العنقودية التي تمثل نشر الضغط وكثافة نظام حقيقي كلاسيكي على شكل سلسلة قوى للتكاملات العنقودية b_l . من خلال هذه الصيغة قمنا باستنتاج نشر فيريال لمعادلة الحالة لهذا النوع من الأنظمة. من ثم قمنا بإيجاد العلاقات التي تربط معاملات فيريال بالتكاملات العنقودية، وهنا تكمن أهمية طريقة النشور العنقودية في استنتاج معاملات فيريال مباشرة من حساب التكاملات العنقودية بدلا من الحساب التحليلي الصعب لهذه المعاملات والذي يعتمد على حساب القوى المؤثرة على كل جسيم من النظام. لإيجاد معادلة الحالة لنظام حقيقي وفقا لطريقة النشور العنقودية يستوجب تحديد عبارة الكمون $u(r)$ للتفاعلات الحاصلة بين جسيمات النظام المدروس. باستخدام كمون سوثرلند الذي أخذناه كتقريب جيد لكمون لينارد-جونز قمنا باشتقاق معادلة الحالة لفان دير فالس، ثم باستخدام كمون الكور الصلبة قمنا بحساب معامل فيريال الثاني والثالث لغاز الكور الصلبة، حيث أن معادلة الحالة لهذا الأخير المتحصل عليها باستعمال طريقة ماير للنشور العنقودية تطبق كذلك في دراسة سلوك أغلب السوائل. إن توافق النتائج الحسابية لمعامل فيريال الثاني المتحصل عليها باستخدام كمون لينارد-جونز مع النتائج التجريبية له عند أغلب الغازات يعد مكسبا آخر لهذه الطريقة، فهذا التوافق التجريبي النظري يستغل في إيجاد قيم ثوابت لينارد-جونز لأغلب الغازات، حيث يصعب إيجاد هذه القيم بالطرق الأخرى. لكن بسبب تأثيرات ميكانيك الكم التي تظهر جليا عند درجات الحرارة المنخفضة وخاصة في الغازات الخفيفة مثل H_2 و He يزول هذا التوافق، مما يجعل طريقة النشور العنقودية الكلاسيكية غير مجدية في هذه الحالات و هو ما حتم الانتقال إلى طريقة النشور العنقودية الكمية.

قمنا في الفصل الثاني بمعالجة نظام كمي حقيقي باستخدام طريقة النشور العنقودية الكمية حسب كان و أولنبيك. هذه الطريقة مشابهة لطريقة ماير، حيث أن صيغة النشور العنقودية المتحصل عليها وفقا لهذه الطريقة لها الشكل نفسه للنشور العنقودية الكلاسيكية، إلا أن حساب التكاملات العنقودية \bar{b}_l هنا يعتمد في كل مرة على حل معادلة شرودينغر ل N' جسيم، حيث $N' \leq l$. فباستخدام النتائج المتحصل عليها في حل معادلة شرودينغر لجسمين متفاعلين قمنا باستنتاج صيغة الن باك وبيت للتكامل العنقودي \bar{b}_2 ، حيث تسمح هذه الصيغة بحساب التكامل العنقودي \bar{b}_2 ومنه معامل فيريال الثاني لنظام كمي انطلاقا من معرفتنا للكمون البيني $u(r)$ لجسيمات هذا النظام. كتطبيق لهذه الصيغة قمنا بحساب معامل فيريال الثاني لغاز الكور الصلبة الكمي الذي هو على نوعان :

غاز الكور الصلبة البوزوني و الفرميوني. بالرغم من أن طريقة كان و أولنبيك للنشور العنقودية الكمية تعطي نتائج دقيقة في حساب معامل فيريال الثاني للأنظمة الخاضعة للإحصاء الكمي، إلا أنها تصبح أكثر صعوبة وتعقيدا عند حساب معاملات فيريال الأخرى. لكن لي و يونغ طوّرا مخططا يحسب التكاملات العنقودية β_l العليا بتقريبات متعاقبة. هذه الطريقة منظمة على نحو جدير بالإعجاب وبسيطة من حيث المبدأ، إلا أن تطبيقاتها على الأنظمة الحقيقية معقدة. لهذا فإن طريقة الحقول المكتملة تعد أكثر فائدة في دراسة الأنظمة الكمية الحقيقية. يمكن لهذه الطريقة الأخيرة أن تكون موضوع مذكرة بحث في المستقبل.

الملحقات

الملحقات

A. الدالة القطرية لجسمين متفاعلين:

تحقق الدالة القطرية $R_l(Kr)$ المعادلة القطرية التالية :

$$\frac{d^2 R(Kr)}{dr^2} + \frac{2}{r} \frac{dR(Kr)}{dr} + \left[K^2 - u(r) - \frac{l(l+1)}{r^2} \right] R(Kr) = 0 \quad (1-A)$$

(نحصل على هذه المعادلة بعد فصل الجزء المتعلق بالإحداثيات الكروية من معادلة القيم الخاصة (II-41)). في الحالات التي لا يمكن فيها إهمال الكمون $u(r)$ فإن شكل $R_l(Kr)$ يتعلق حتماً بـ $u(r)$ لكن عندما تنهاوى $u(r)$ مع r بسرعة أكبر من r^{-2} ، فإنه يمكن إهمال $u(r)$ في هذه الحالة والمعادلة (1-A) تغدو:

$$\frac{d^2 R(Kr)}{dr^2} + \frac{2}{r} \frac{dR(Kr)}{dr} + \left[K^2 - \frac{l(l+1)}{r^2} \right] R(Kr) = 0 \quad (2-A)$$

بوضع $x = Kr$ ، وتعويض ذلك في المعادلة (2-A)، فإننا نحصل على المعادلة التفاضلية الكروية لبيسل:

$$\frac{d^2 R(x)}{dx^2} + \frac{2}{x} \frac{dR(x)}{dx} + \left[1 - \frac{l(l+1)}{x^2} \right] R(x) = 0 \quad (3-A)$$

هذه المعادلة للدالة القطرية تمتلك حلين مستقلين، هما دوال بيسل الكروية *spherical Bessel functions* ودوال نيومان الكروية *spherical Neumann functions*، يرمز لهما على الترتيب بـ $j_l(x)$ و $n_l(x)$. الجدول (1-A) يوضح بعض خواص هذه الدوال.

دوال بيسل الكروية	دوال نيومان الكروية
$j_l(Kr) = \left(-\frac{r}{K}\right)^l \left(\frac{1}{r} \frac{d}{dr}\right)^l j_0(Kr)$ $j_0(Kr) = \frac{\sin(Kr)}{Kr}$	$n_l(Kr) = \left(-\frac{r}{K}\right)^l \left(\frac{1}{r} \frac{d}{dr}\right)^l n_0(Kr)$ $n_0(Kr) = -\frac{\cos(Kr)}{Kr}$
$j_l(x) \xrightarrow{x \rightarrow 0} \frac{x^l}{(2l+1)!!} = \frac{x^l}{1 \cdot 3 \cdot 5 \cdots (2l+1)}$	$n_l(x) \xrightarrow{x \rightarrow 0} \frac{(2l-1)!!}{x^{l+1}} = \frac{1 \cdot 3 \cdot 5 \cdots (2l-1)}{x^{l+1}}$
$j_l(x) \xrightarrow{x \rightarrow \infty} \frac{1}{x} \cos\left(x - \frac{\pi}{2}(l+1)\right)$	$n_l(x) \xrightarrow{x \rightarrow \infty} \frac{1}{x} \sin\left(x - \frac{\pi}{2}(l+1)\right)$
$\int_0^{\infty} j_l(Kr) j_l(K'r) r^2 dr = \frac{\pi}{2K^2} \delta(K - K')$	غير منظمة عند المبدأ

الجدول (1-A): بعض خواص دوال بيسل ونيومان الكروية [14].

و الجدول (2-A) يوضح الدوال الكروية الثلاثة الأولى لبيسل ونيومان .

دوال ببسل الكروية	دوال نيومان الكروية
$j_0(Kr) = \frac{\sin(Kr)}{Kr}$	$n_0(Kr) = -\frac{\cos(Kr)}{Kr}$
$j_1(x) = \frac{\sin x - x \cos x}{x^2}$	$n_1(x) = -\frac{\cos x + x \sin x}{x^2}$
$j_2(x) = \frac{(3 - x^2)\sin x - 3x \cos x}{x^3}$	$n_2(x) = -\frac{(3 - x^2)\cos x + 3x \sin x}{x^3}$

الجدول (2-A): الدوال الكروية الثلاثة الأولى لبيسل ونيومان [14].

بما أن R لها قيمة منتهية عند $r = 0$ فإن الحل المناسب لها هو [12] :

$$R_l(Kr) = A_l j_l(Kr)$$

حيث A_l ثابت. ذلك لعدم انتظام دالة نيومان عند المبدأ، لكن الشكل العام لـ R يعطى من أجل $r > 0$ كالتالي [13]:

$$R_{kl}(r) = A_l [\cos(\eta_l(K)) j_l(Kr) - \sin(\eta_l(K)) n_l(Kr)] \quad (4-A)$$

حيث: $\eta_l(K)$ يمثل فرق طور تشتت الموجة الجزئية l ($\psi_{klm}(\vec{r})$) الموافقة للقيمة الذاتية K بالكمون البيني $u(r)$.

في حالة $r \rightarrow \infty$ ، يمكن إهمال $u(r)$ و الحد المتعلق بـ l في العلاقة (1-A) على حد سواء، بالتالي يمكن الحصول على الحل المقارب لـ R في هذه الحالة بتعويض الشكل المقارب للدوال $j_l(x)$ و $n_l(x)$ عند $r \rightarrow \infty$ الموضح في الجدول (1-A) في العلاقة (4-A)، فنحصل على الشكل المقارب التالي للدالة R_{kl} بعد استخدام بعض العلاقات المتثلثية :

$$R_{kl}(r) \xrightarrow{r \rightarrow \infty} \frac{A_l}{kr} \sin \left(Kr - \frac{l\pi}{2} + \eta_l(K) \right) \quad (5-A)$$

B. حساب η_1 :

$$\eta_1(K) = \tan^{-1} \left[-\frac{\tan(KD) - KD}{1 + KD \tan(KD)} \right] \quad (1-B)$$

لدينا :

$$\tan(x_1 - x_2) = \frac{\sin(x_1 - x_2)}{\cos(x_1 - x_2)} = \frac{\sin x_1 \cos x_2 - \sin x_2 \cos x_1}{\cos x_1 \cos x_2 + \sin x_1 \sin x_2}$$

بقسمة كل من البسط والمقام على $\cos x_1 \cos x_2$ ، نجد العلاقة المثلثية الشهيرة :

$$\tan(x_1 - x_2) = \frac{\tan x_1 - \tan x_2}{1 + \tan x_1 \tan x_2}$$

بوضع : $x_2 = \tan^{-1}y$ ، نجد :

$$\tan(x_1 - \tan^{-1}y) = \frac{\tan x_1 - y}{1 + y \tan x_1}$$

وبإدخال \tan^{-1} ، نحصل على :

$$x_1 - \tan^{-1}y = \tan^{-1}\left(\frac{\tan x_1 - y}{1 + y \tan x_1}\right) \quad (2-B)$$

باستخدام العلاقة (2-B) فإن العلاقة (1-B) تغدو :

$$\eta_1(K) = -[KD - \tan^{-1}(KD)] \quad (3-B)$$

حيث هنا $x_1 = y = KD$. وباستخدام النشر التالي لدالة $\tan^{-1}(x)$:

$$\tan^{-1}(x) = \sum_{n=0}^{\infty} (-1)^n \frac{x^{2n+1}}{2n+1} = x - \frac{x^3}{3} + \frac{x^5}{5} - \dots,$$

فإن (3-B) تكتب كالتالي :

$$\eta_1(K) = -\frac{(KD)^3}{3} + \frac{(KD)^5}{5} - \frac{(KD)^7}{7} + \dots \quad (4-B)$$

قائمة المراجع

قائمة المراجع

- [1] R.K.Pathria and Paul D.Beale, Statistical Mechanics, 3rd Edition, Elsevier, 2011.
- [2] نوال بن علي، الإحصاء الكمي والغازات المثالية، مذكرة ماستر أكاديمي، جامعة الوادي، 2013.
- [3] د.علي عزيز علي، مقدمة في نظرية البيانات، الموصل، 1983.
- [4] K.Huang, Statistical Mechanics, John Wiley & Sons, 1987.
- [5] W.Greiner, Ludwig Neise and Horst Stocker, Thermodynamics And Statistical Mechanics, Springer-Verlag New York, 1995.
- [6] J.W.Halley, Statistical Mechanics From First Principles to Macroscopic Phenomena, Cambridge University Press, 2007 .
- [7] V.D.Schroeder, Introduction to Thermal Physics, Addison Wesley Longman, 2000.
- [8] D.Tong, Statistical Physics, Preprint typeset in JHEP style – HYPER VERSION, 2012.
- [9] A. Donald McQuarrie, Statistical Mechanics , HARPER & ROW, 1976.
- [10] L.T.Hill, Introduction to Statistical Thermodynamics, Addison-Wesley, Reading, MA, 1960.
- [11] J.P.Hansen & I.R.Mc Donald, Theory of Simple Liquids, 3rd Edition, AP, 2005.
- [12] D. J.Griffiths, Introduction to Quantum Mechanics, Prentice Hall, 1995.
- [13] I. L.Schiff, Quantum Mechanics, 3rd Edition, McGraw-Hill, 1968.
- [14] R. L. Liboff, Introductory Quantum Mechanics, Addison-Wesley, 1980.
- [15] S.Hassani, Mathematical Methods For Students of Physics and Related Fields, 2nd Edition, Springer, 2009.
- [16] <http://chemwiki.ucdavis.edu>, 19-03-2016.