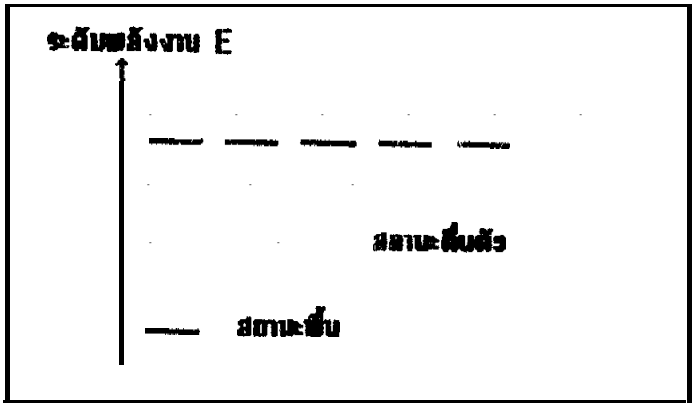
บทที่ 3
การอธิบายระบบอนุภาคในเชิงสถิติ

ในบทนี้จะกล่าวถึงการนำเอาวิชาสถิติที่เรารู้มาแล้วในบทที่ 2 และความรู้ทางกลศาสตร์มาอธิบายระบบที่ประกอบด้วยอนุภาคตัวเดียวในแบบของกลศาสตร์ควอนตัม(quantum mechanics)จากนั้นจะพิจารณาระบบที่ประกอบด้วยอนุภาคจำนวนมากจนเป็นระบบแมโครสโคปิก เราเรียกวิชาที่นำเอาวิชาสถิติและวิชาฟิสิกส์มาอธิบายระบบอนุภาคว่า *ฟิสิกส์สถิติ*

3.1 การระบุสถานะของระบบ (Specification of the state of a system)

ในหัวข้อนี้จะกล่าวถึง การนำเอาทฤษฎีกลศาสตร์ควอนตัมมาอธิบายระบบที่ประกอบด้วยอนุภาค มีการนำเอาคำว่า *สถานะควอนตัม* ซึ่งมีลักษณะเป็นช่วง ๆ (discrete)มาใช้อธิบายระบบที่เป็นแบบสถานะไมโครสโคปิก

รูปที่ 3.1 แสดงระดับพลังงานต่าง ๆ (energy levels)ที่จะเป็นไปได้ (E)ของแต่ละสถานะควอนตัมของระบบอิสระ มีหลายสถานะควอนตัมที่มีพลังงาน

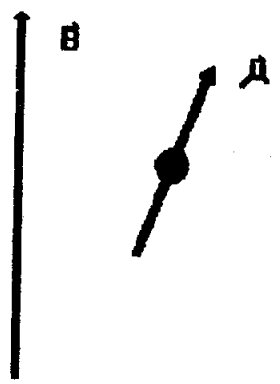


รูปที่ 3.1 ระดับพลังงานที่จะเป็นไปได้บางระดับของระบบใด ๆ แต่ละเส้นประแสดงสถานะควอนตัมที่เป็นไปได้ สถานะพื้นจะมีระดับพลังงานต่ำสุด เหนือขึ้นไปต่างเป็นสถานะตื่นตัว

เท่ากันเราเรียกลักษณะเช่นนี้ว่า*สภาพซ้อนสถานะ*(degeneracy) สถานะต่ำสุดเราเรียกว่า*สถานะพื้น*(ground state)ของระบบ ส่วนสถานะที่สูงกว่าสถานะพื้นเราเรียกว่า*สถานะตื่นตัว*(excited states)ของระบบ

3.1.1 สปินเดี่ยว(Single spin)

ตามทฤษฎีแม่เหล็กไฟฟ้า กรณีไม่มีสนามแม่เหล็กผ่านเข้ามาไดโพลแม่เหล็ก(magnetic dipoles)ของของแข็งจะเรียงตัวแบบสุ่ม(random)แต่ถ้ามีสนามแม่เหล็ก B(เวกเตอร์)ผ่านเข้ามาดังในรูปที่ 3.2 แต่ละไดโพลซึ่งมีโมเมนต์แม่เหล็กμ(เวกเตอร์)จะเกิดอันตรกิริยากับ B ทำให้เกิดพลังงานเนื่องจากอันตรกิริยา(interaction energy)มีค่า $-\mu.B$ ซึ่งพยายามให้โมเมนต์ดังกล่าวเรียงตัวในทิศของสนามแม่เหล็ก



รูปที่ 3.2 โมเมนต์แม่เหล็กในสนามแม่เหล็ก

พิจารณาอนุภาคตัวหนึ่งสมมุติว่ามีตำแหน่งคงที่ มีสปิน(1/2)และมีขนาดของโมเมนต์แม่เหล็ก μ_0 ดังที่เคยกล่าวมาแล้วตามทฤษฎีควอนตัมสปิน(1/2)หมายถึงโมเมนต์แม่เหล็กของสปินดังกล่าวนี้อาจชี้ขึ้น(ทิศขนาน)หรือชี้ลง(ทิศตรงข้าม)กับทิศทางที่กำหนดจึงมี 2 สถานะควอนตัมที่เป็นไปได้ เราแทนสถานะที่จะเป็นไปได้ทั้งสองด้วยเลขควอนตัม(quantum number) q ดังนั้นให้

$q = +1$ เป็นกรณีโมเมนต์แม่เหล็กมีทิศชี้ขึ้น

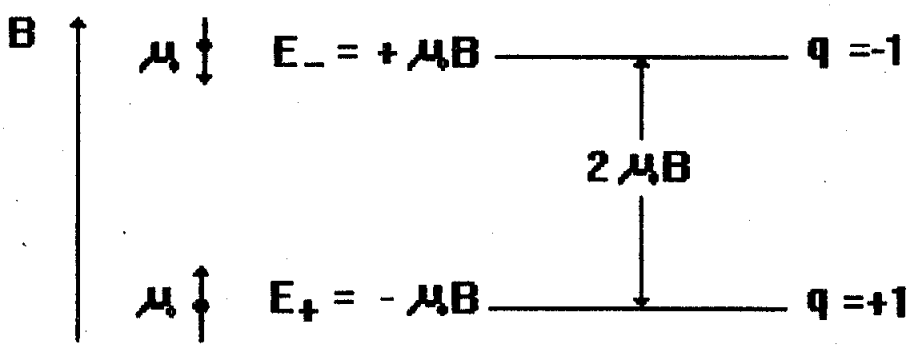
$q = -1$ เป็นกรณีโมเมนต์แม่เหล็กมีทิศชี้ลง

เมื่ออนุภาคนี้อยู่ในสนามแม่เหล็ก B ทิศทางของสนามแม่เหล็กนี้จะเป็นตัว

กำหนดแนวทิศการเรียงตัวดังกล่าว พลังงานเนื่องจากอันตรกิริยา E ของระบบอนุภาคที่เรียงตัวตาม(หรือ ขนาน)กับสนามแม่เหล็กจะมีค่าต่ำกว่าพลังงานตอนที่เรียงตัวต้านสนามแม่เหล็ก ดังนั้น

r	q	M	E
1	+1	μ_o	$-\mu_o B$
2	-1	$-\mu_o$	$+\mu_o B$

ตารางที่ 3.1 สถานะควอนตัมของสปินเดี่ยวที่มีสปิน(1/2)
r=1 แสดงถึงเหตุการณ์ที่โมเมนต์แม่เหล็กชี้ขึ้น
r=2 แสดงถึงเหตุการณ์ที่โมเมนต์แม่เหล็กชี้ลง
q คือเลขควอนตัม M คือโมเมนต์แม่เหล็กในแนวชี้ขึ้น
E คือพลังงานทั้งหมดของระบบในแต่ละกรณี



รูปที่ 3.3 แสดง 2 ระดับพลังงานของสปิน(1/2)ตัวหนึ่งที่มีโมเมนต์แม่เหล็ก μ_o เรียงตัวอยู่ในสนามแม่เหล็ก B
สถานะที่โมเมนต์แม่เหล็กชี้ขึ้นแทนด้วย q = +1(หรือ +)
สถานะที่โมเมนต์แม่เหล็กชี้ลงแทนด้วย q = -1(หรือ -)

กรณี โมเมนต์แม่เหล็กชี้ตามสนามแม่เหล็กจึงมีค่าพลังงานดังกล่าวเป็น $-\mu_0 B$
กรณี โมเมนต์แม่เหล็กชี้ทวนสนามแม่เหล็กจึงมีค่าพลังงานดังกล่าวเป็น $+\mu_0 B$
นั่นคือสถานะควอนตัม(หรือระดับพลังงาน)ทั้งสองเกี่ยวพันธ์กับพลังงานที่มีค่าต่างกัน สรุปคำอธิบายในเรื่องนี้ได้ดังตารางที่ 3.1 และรูปที่ 3.3

3.1.2 ระบบอุดมคติที่มี N สปิน(Idael system of N spins)

พิจารณาระบบที่มี N อนุภาคที่มีตำแหน่งคงที่ แต่ละอนุภาคมีสปิน(1/2)และโมเมนต์แม่เหล็ก μ_0 อนุภาคเหล่านี้อยู่ในสนามแม่เหล็ก B สมมุติแต่ละอนุภาคไม่มีอันตรกิริยาต่อกัน

r	q_1	q_2	q_3	q_4	M	E
1	+	+	+	+	4μ	-4μB
2	+	+	+	-	2μ	-2μB
3	+	+	-	+	2μ	-2μB
4	+	-	+	+	2μ	-2μB
5	-	+	+	+	2μ	-2μB
6	+	+	-	-	0	0
7	+	-	+	-	0	0
8	+	-	-	+	0	0
9	-	+	+	-	0	0
10	-	+	-	+	0	0
11	-	-	+	+	0	0
12	+	-	-	-	-2μ	2μB
13	-	+	-	-	-2μ	2μB
14	-	-	+	-	-2μ	2μB
15	-	-	-	+	-2μ	2μB
16	-	-	-	-	-4μ	4μB

ตารางที่ 3.2 สถานะควอนตัมของระบบอุดมคติระบบหนึ่งที่ประกอบด้วย 4 สปิน(1/2) แต่ละสปินมีโมเมนต์แม่เหล็ก μ_0 อยู่ในสนามแม่เหล็ก B แต่ละสถานะแทนด้วยดรรชนี r ใช้ + แทน q=1 และ - แทน q=-1

โมเมนต์แม่เหล็กของแต่ละอนุภาคอาจชี้ขึ้นหรือชี้ลงตามทิศสนามแม่เหล็ก B นั่นคือตามหัวข้อที่แล้วเลขควอนตัม q=1ถ้าโมเมนต์แม่เหล็กชี้ขึ้น และ q=-1ถ้าโมเมนต์แม่เหล็กชี้ลง ดังนั้นสถานะเฉพาะหนึ่ง ๆ จะบอกด้วยการเรียงตัวของ N โมเมนต์ เราจึงสามารถกำหนดได้ด้วย *ชุดของเลขควอนตัม*

$$(q_1, q_2, q_3, \ldots\ldots\ldots, q_N)$$

ดังนั้นแต่ละชุดอาจแทนด้วยดรรชนี r เมื่อพิจารณาทั้งหมดทุกสถานะที่จะเป็นไปได้ ให้ดูตัวอย่างในตารางที่ 3.2 กรณี N=4

3.1.3 อนุภาคในกล่อง 1 มิติ

(Particle in a one-dimensional box)

พิจารณาอนุภาคตัวหนึ่งซึ่งมีมวล m ให้เคลื่อนที่ได้อย่างอิสระในแนว 1 มิติที่เราอาจสมมุติว่าเป็นกล่อง 1 มิติซึ่งยาว L ดังนั้นอนุภาคตัวนี้จะเคลื่อนที่กลับไปกลับมาในระยะ 0<=x<=L เมื่อสมมุติว่าไม่มีแรงใด ๆ มากระทำจึงเป็นการเคลื่อนที่ได้อย่างอิสระ

ตามหลักกลศาสตร์ควอนตัม อนุภาคมีสมบัติเป็นคลื่น(wave properties) ได้ด้วย การเคลื่อนที่กลับไปกลับมาในระยะดังกล่าวของอนุภาคจึงเปรียบเหมือนคลื่นยืน(a standing wave)เคลื่อนที่กลับไปกลับมา เราแทนคลื่นนี้ด้วยฟังก์ชันคลื่น(wave function)Y ซึ่งมีแอมพลิจูด(amplitude)หายไปที่ขอบกล่อง(ให้ Y หายไปเมื่ออยู่นอกกล่อง)* ดังนั้นฟังก์ชันคลื่นจึงอยู่ในรูป

$$Y(x) = A \sin Kx \qquad \ldots\ldots\ldots\ldots (3.1)$$

เมื่อ A และ K เป็นค่าคงที่ และต้องสอดคล้องกับเงื่อนไขขอบเขต(boundary conditions)

$$Y(0) = 0 \quad \text{และ} \quad Y(L) = 0 \qquad \ldots\ldots\ldots (3.2)$$

นิพจน์ตามสมการ(3.1)สอดคล้องกับเงื่อนไขตามสมการ(3.2)เมื่อ

$$KL = n\pi \quad \text{หรือ} \quad K = n\,\pi/L \qquad \ldots\ldots\ldots (3.3)$$

เมื่อ n เป็นเลขจำนวนเต็ม**

$$n = 1, 2, 3, 4, \ldots\ldots\ldots \qquad \ldots\ldots\ldots (3.4)$$

---

* $[Y(x)]^2\,dx$ = ความน่าจะเป็นที่จะพบอนุภาคในช่วง x และ x+dx

** ค่า n=0 ไม่ได้นำมาใช้เพราะจะทำให้ Y=0 หมายถึงไม่มีฟังก์ชันคลื่น(หรือไม่มีอนุภาค)อยู่ภายในกล่องส่วนค่าติดลบไม่ได้ทำให้เกิดฟังก์ชันคลื่นใหม่แต่อย่างใดเพราะเปลี่ยนเพียงทิศทางและความน่าจะเป็น $[Y]^2dx$ ไม่เปลี่ยน

ค่าคงที่ K ในสมการ(3.1)คือเลขคลื่น(wave number)ซึ่งสัมพันธ์กับอนุภาคในแง่ของความยาวคลื่น(wavelength)X ตามสมการ

$$K = 2\pi/X \qquad \text{.....(3.5)}$$

ดังนั้นสมการที่(3.3)เมื่อแทนค่า K จะได้ค่า L โดย

$$K = 2\pi/X = n\,\pi/L$$

$$L = n\,X/2$$

นี่เป็นการหาค่าความยาวของกล่องได้โดยเอาเลขจำนวนเต็มคูณกับครึ่งหนึ่งของความยาวคลื่น ส่วนโมเมนตัม p ของอนุภาคนี้หาได้จากสมการของเดอบรอยล์ (de Broglie)

$$p = (h/2\pi)K = h/X \qquad \text{.....(3.6)}$$

เมื่อ h = ค่าคงที่ของพลังค์(Plank's constant)
เมื่อไม่มีแรงใด ๆ มากระทำต่ออนุภาค(ไม่มีพลังงานศักย์) พลังงานทั้งหมด(E)ของอนุภาคอาจพิจารณาง่าย ๆ ว่าเท่ากับพลังงานจลน์
นั่นคือ

$$E = mv^2/2 = p^2/2m = (h^2/4\pi^2)K^2/2m$$
$$= (h^2/8m\pi^2)K^2 \qquad \text{.....(3.7)}$$

เมื่อ v คือความเร็วของอนุภาค
ค่าที่เป็นไปได้ต่าง ๆ ตามสมการ(3.3)ของ K ทำให้ได้พลังงานต่าง ๆ ที่สอดคล้องเป็น

$$E \dashrightarrow E_n = (h^2/8m\pi^2)(n\pi/L)^2$$
$$= (h^2/8m)n^2/L^2 \qquad \text{.....(3.8)}$$

การหาที่มาของสมการ(3.8)นั้น อาจหาได้จากการนำเอาสมการชเรอดิงเงอร์ (Schroedinger equation)แบบไม่ขึ้นกับเวลาในทฤษฎีกลศาสตร์ควอนตัมมาใช้กับอนุภาคอิสระใน 1 มิติ สมการดังกล่าวนี้คือ

$$-(h^2/8m\pi^2)d^2Y/dx^2 = EY$$

โดยสมการตามรูปแบบในสมการ(3.1)จะเป็นคำตอบที่สอดคล้องกับสมการนี้ซึ่งมี E สัมพันธ์กับ K ตามสมการ(3.7)แล้วอาศัยเงื่อนไขขอบเขตตามสมการ(3.2) จะได้นิพจน์ตามสมการ(3.8)ซึ่งเป็นค่าพลังงานต่าง ๆ

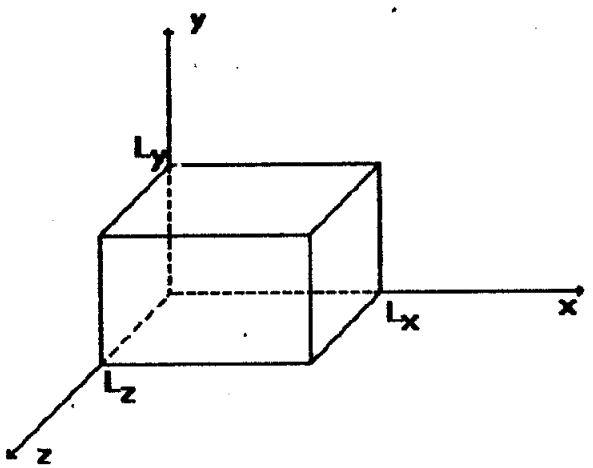
ดังนั้นสถานะควอนตัมต่าง ๆที่เป็นไปได้ของอนุภาคในกล่องนี้จึงกำหนดด้วยค่าต่าง ๆ ที่จะเป็นไปได้ตามสมการ(3.4)ซึ่งก็คือเลขควอนตัม n จึงทำให้เกิด

สถานะควอนตัมต่าง ๆ สอดคล้องกับพลังงานค่าต่าง ๆที่ไม่ต่อเนื่อง(discrete energies)ของอนุภาคตามสมการ(3.8)ซึ่งสมการดังกล่าวนี้จะชี้ให้เห็นว่าพลังงานระหว่างสถานะที่อยู่ติด ๆ กันจะมีช่วงห่างกัน(separation)น้อยเมื่อ L มีมีขนาดโตขนาดแมโครสโคปิก พลังงานต่ำสุด(ground state energy)ที่จะเป็นไปได้อยู่ที่สถานะ n=1 ให้สังเกตว่าพลังงานต่ำสุดไม่เป็นศูนย์

3.1.4 อนุภาคในกล่อง 3 มิติ

(Particle in a three-dimensional box)

กรณีทั่วไปกว่าตัวอย่างในหัวข้อที่แล้วคือการพิจารณาอนุภาคตัวหนึ่งเคลื่อนที่อย่างอิสระภายในกล่อง 3 มิติ สมมุติว่าอนุภาคตัวนี้ถูกขังภายในกล่องลูกบาศก์ที่มีด้าน L_x, L_y, L_z ดังรูปที่ 3.4 ตำแหน่ง



รูปที่ 3.4 อนุภาคถูกขังในกล่องรูปลูกบาศก์

พิกัดของอนุภาค x,y,z จะอยู่ในช่วง

$$0<=x<=L_x \ , \ 0<=y<=L_y \ , \ 0<=z<=L_z$$

ให้อนุภาคนี้มีมวล m และไม่มีแรงใด ๆ กระทำต่ออนุภาคนี้ภายในกล่อง ดังนั้นฟังก์ชันคลื่นของอนุภาคจึงแทนด้วยคลื่นยืนแบบ 3 มิติ ในรูป

$$Y(x,y,z) = A(\sin K_x x)(\sin K_y y)(\sin K_z z) \quad ....(3.9)$$

โดยที่ค่าคงที่ K_x, K_y และ K_z แทนองค์ประกอบทั้งสามของเวกเตอร์ K(wave vector)ของอนุภาค ตามทฤษฎีของเดอบรอยล์ โมเมนตัมของอนุภาคอยู่ในรูปเวกเตอร์

$$p = (h/2\pi)K \qquad \text{.....(3.10)}$$

ดังนั้นความสัมพันธ์ระหว่างขนาด p และขนาด K (รวมทั้งความยาวคลื่น X) จะเหมือนกับสมการ(3.6) พลังงานของอนุภาคตัวหนึ่งที่เคลื่อนที่อย่างอิสระภายในกล่อง 3 มิติจึงเขียนได้เป็น

$$E = p^2/2m = (h^2/8m\pi^2)K^2$$
$$= (h^2/8m\pi^2)(K_x^2+K_y^2+K_z^2) \qquad \text{.....(3.11)}$$

อีกวิธีหนึ่งเราอาจพิสูจน์ได้ว่าสมการ(3.9)หรือ Y นั้นเป็นคำตอบหนึ่งของสมการชเรอดิงเงอร์แบบไม่ขึ้นกับเวลาของอนุภาคอิสระใน 3 มิติ

$$-(h^2/8m\pi^2)(\partial^2Y/\partial x^2 + \partial^2Y/\partial y^2 + \partial^2Y/\partial z^2) = EY$$

ซึ่งมี E สัมพันธ์กับ K ตามสมการ(3.11)

จากความจริง(เงื่อนไขขอบเขต)ที่ว่า Y จะหายไปที่ขอบกล่อง นั่นคือ

Y = 0 ที่ระนาบ $x = 0$, $y = 0$, $z = 0$

$x = L_x$, $y = L_y$, $z = L_z$ .....(3.12)

สมการ(3.9)จะหายไปเมื่อ x=0,y=0 หรือ z=0 และเพื่อที่จะหายไปที่ $x=L_x$,$y=L_y$ หรือ $z=L_z$ ค่าคงที่ K_x,K_y,K_z จะต้องสอดคล้องกับเงื่อนไขตามลำดับ ดังนี้

$$K_x = \pi n_x/L_x,\ K_y = \pi n_y/L_y\ ,\ K_z = \pi n_z/L_z \qquad \text{....(3.13)}$$

โดยที่เลข n_x, n_y และ n_z จะต้องมีค่าเป็นเลขจำนวนเต็มใด ๆ ดังนี้

$$n_x,\ n_y\ ,\ n_z = 1,\ 2,\ 3,\ \ldots\ldots\ldots \qquad \text{....(3.14)}$$

ดังนั้นสถานะควอนตัมใด ๆของอนุภาคจึงกำหนดได้ด้วยชุดของเลขควอนตัมในรูป (n_x,n_y,n_z)ซึ่งสอดคล้องกับพลังงานซึ่งอาศัยสมการ(3.11)และ(3.13)ในรูป

$$E \dashrightarrow E_n = (h^2/8m)(n_x^2/L_x^2 + n_y^2/L_y^2 + n_z^2/L_z^2 \qquad \text{...(3.15)}$$

3.1.5 แก๊สอุดมคติ N อนุภาคในกล่อง

(Idael gas of N particles in a box)

พิจารณาระบบที่ประกอบด้วย N อนุภาคโดยแต่ละตัวมีมวล m ถูกขังภายในกล่อง 3 มิติดังกล่าวมาแล้ว สมมุติว่าอนุภาคแต่ละตัวไม่มีแรงกระทำต่อกัน(เป็นแก๊สอุดมคติ) พลังงานทั้งหมด(E)ของแก๊สนี้มีค่าเท่ากับพลังงานของแต่ละอนุภาคทั้งหมดรวมกัน นั่นคือ

$$E = E_1+E_2+E_3+\ldots\ldots\ldots+E_N \qquad \text{.....(3.16)}$$

โดยที่ E_i แทนอนุภาคที่ i

สถานะ(state)ของแต่ละอนุภาคในกล่องแทนด้วยเลขควอนตัม 3 ตัวคือ n_{ix},

n_{1x} ,n_{1z} คล้ายตัวอย่างที่แล้วพลังงาน E_i จึงเหมือนสมการ(3.15) ดังนั้นแต่ละสถานะควอนตัมที่จะเป็นไปได้ของแก๊สทั้งหมดจึงกำหนดได้ด้วยเลขควอนตัม 3N ตัว คือ

$$[n_{1x},n_{1y},n_{1z},n_{2x},n_{2y},n_{2z},.....,n_{Nx},n_{Ny},n_{Nz}]$$

ซึ่งสอดคล้องกับพลังงานของอนุภาคทั้งหมดตามสมการที่(3.16)โดยแต่ละพจน์จะสอดคล้องกับพลังงานของแต่ละอนุภาคตามสมการที่(3.15)

จากตัวอย่างที่ผ่าน ๆ มานั้นเป็นการอธิบายในเชิงกลศาสตร์ควอนตัม เราพอจะสรุปได้ว่าแต่ละสถานะควอนตัมที่จะเป็นไปได้อาจกำหนดได้ด้วยชุดของเลขควอนตัม f ตัว ซึ่งเรียกจำนวน f นี้ว่าจำนวนของ*ระดับขั้นความเสรี*(degree of freedom)ของระบบ โดยมีค่าเท่ากับจำนวนของพิกัดอิสระ(independent coordinates)ซึ่งรวมทั้งพิกัดของสปินด้วย(ถ้ามี)เพื่อใช้อธิบายระบบ เช่นกรณีนี้ ระบบซึ่งมี N อนุภาคที่ไม่มีสปินเคลื่อนที่อย่างอิสระในกล่อง 3 มิติจะมีจำนวนของระดับขั้นความเสรี f = 3N

สถานะควอนตัมใด ๆ ของระบบสามารถกำหนดได้ด้วยเลขควอนตัมค่าหนึ่งในจำนวนของเลขควอนตัมทั้งหมด หรือเพื่อความง่ายแก่การเข้าใจแต่ละสถานะดังกล่าวอาจแทนด้วยดรรชนี r ดังนั้นสถานะควอนตัมที่จะเป็นไปได้จึงสามารถเขียนระบุตามลำดับเป็น r = 1, 2, 3, 4,.....ซึ่งสรุปเป็นข้อความได้ดังนี้

"สถานะไมโครสโคปิกของระบบหนึ่งสามารถบ่งบอกได้จากสถานะควอนตัม r ค่าหนึ่งซึ่งพบว่าเกิดขึ้นกับระบบนั้น"

การศึกษาที่ถูกต้องจริง ๆ ต้องคำนึงถึงอันตรกิริยาทุกอย่างซึ่งเกิดระหว่างอนุภาคด้วย ดังนั้นอาจกล่าวได้ว่าสถานะควอนตัมที่อธิบายระบบหนึ่ง ๆ ในเชิงปฏิบัติแล้วพอถือเป็นสถานะควอนตัมดได้โดยพิจารณาจากสมบัติส่วนที่สำคัญและตัดอันตรกิริยาที่มีผลน้อย ๆ ทิ้งไปซึ่งแท้จริงแล้วไม่มีระบบใดที่จะเป็นอิสระได้อย่างสมบูรณ์ ดังเช่น กรณีระบบสปินหรือระบบแก๊สดังกล่าวมาแล้วนี้ถ้าเพิ่มอันตรกิริยาระหว่างสปินหรือระหว่างแก๊สเข้ามาด้วยจะทำให้เกิดการเปลี่ยนสถานะระหว่างสถานะต่าง ๆ ได้ (การเกิดจะน้อยลงถ้าขนาดของอันตรกิริยาเหล่านั้นน้อยลง) เช่น ตัวอย่างระบบที่ประกอบด้วย 4 สปินซึ่งมีสถานะต่าง ๆ เขียนไว้ในตารางที่ 3.2 สมมุติว่าเริ่มต้นระบบนี้อยู่ในสถานะ [+ - + +]เมื่อรวมอันตรกิริยาน้อย ๆ ที่เกิดขึ้นระหว่างสปินเนื่องจากแต่ละโมเมนต์แม่เหล็กทำให้เกิดสนามแม่เหล็กน้อย ๆ แก่สปินข้างเคียง จึงมีความน่าจะเป็นที่ระบบจะอยู่ในสถานะอื่นใน

เวลาต่อมา เช่น อาจจะเป็นสถานะ[+ + - +]โดยที่การอนุรักษ์พลังงานยังคงเป็นจริง

3.2 สถานะควอนตัมในกลุ่มของระบบที่คล้ายคลึงกันเชิงสถิติ

ความรู้ที่เราได้เกี่ยวกับสถานะไมโครสโคปิก(microscopic state or microstate)ทำให้สามารถใช้กฎของกลศาสตร์มาคำนวณหาสมบัติต่าง ๆ ของระบบที่จะเกิด ณ เวลาใด ๆ ได้ แต่อย่างไรก็ตามปรกติเราไม่สามารถหารายละเอียดที่ถูกต้องทั้งหมดแบบไมโครสโคปิกมาอธิบายระบบแมโครสโคปิกได้ดังนั้นเราจะศึกษาระบบในแบบของความน่าจะเป็น คือแทนที่เราจะศึกษาระบบเดี่ยว เราจะศึกษาการนำมารวมกันเป็นกลุ่ม(an ensemble)ที่ประกอบด้วยระบบเป็นจำนวนมากภายใต้เงื่อนไขเดียวกัน จากนั้นเราจะหานิพจน์ของความเป็นไปได้ต่าง ๆ เกี่ยวกับระบบใหม่นี้

การอธิบายระบบหนึ่งที่ประกอบด้วยอนุภาคจำนวนมากในแบบแมโครสโคปิก เราจะนิยามในรูปของสถานะแมโครสโคปิก(macrostate)ของระบบ โดยมีค่าต่าง ๆ ที่วัดได้แบบแมโครสโคปิกและมีรายละเอียดของอนุภาคในระบบค่อนข้างจำกัด รายละเอียดดังกล่าวมีรูปแบบดังต่อไปนี้

ประการแรก

รายละเอียดเกี่ยวกับ*พารามิเตอร์ภายนอก*(external parameters)

มีพารามิเตอร์ภายนอกของระบบที่สามารถวัดได้แบบแมโครสโคปิกที่มีผลต่อการเคลื่อนที่ของอนุภาคในระบบ เช่น ระบบที่มีสนามแม่เหล็กภายนอก B หรือสนามไฟฟ้าภายนอก E ผ่านเข้ามา สนามเหล่านี้มีผลต่อการเคลื่อนที่ของอนุภาคในระบบ เรียก B หรือ E ว่าเป็นพารามิเตอร์ภายนอกของระบบ กรณีคล้าย ๆ กันคือเมื่อเราสมมุติว่าแก๊สจุอยู่ภายในกล่องที่มีขนาด L_x, L_y และ L_z โมเลกุลแก๊สจะถูกขังอยู่ภายในกล่องนี้ ดังนั้นขนาด L_x, L_y และ L_z เป็นพารามิเตอร์ภายนอกของแก๊ส

เนื่องจากพารามิเตอร์ภายนอกดังกล่าวนี้มีผลกระทบต่อสมการการเคลื่อนที่ของอนุภาคในระบบ ดังนั้นจึงมีผลกระทบต่อระดับพลังงานของอนุภาคเหล่านี้ด้วย ดังนั้น พลังงานในแต่ละสถานะควอนตัมจึงเป็นฟังก์ชันของพารามิเตอร์ภายนอกของระบบดังกล่าว ตัวอย่าง กรณีระบบสปินดังตาราง 3.1 แสดงให้เห็นว่าพลังงานของสถานะควอนตัมขึ้นอยู่กับค่าของสนามแม่เหล็กภายนอก B ทำนองเดียว

กันกรณีของอนุภาคตัวหนึ่งเคลื่อนที่อย่างอิสระภายในกล่อง สมการ(3.15)แสดงให้เห็นว่าสถานะควอนตัมใด ๆ ซึ่งถูกกำหนดโดยเลขควอนตัม (n_x,n_y,n_z) มีระดับพลังงานขึ้นอยู่กับขนาด L_x,L_y และ L_z ของกล่อง

ดังนั้นเมื่อรู้พารามิเตอร์ภายนอกทั้งหมดของระบบทำให้เราสามารถคำนวณหาพลังงานที่แท้จริงของสถานะควอนตัมต่าง ๆ ได้

ประการที่สอง

รายละเอียดเกี่ยวกับ *การเตรียมการหรือการสมมุติ* ในตอนเริ่มต้น

เมื่อพิจารณากฎการอนุรักษ์ต่าง ๆในวิชากลศาสตร์จะพบว่าการเตรียมการหรือ การสมมุติในตอนเริ่มต้นของการศึกษาจะมีผลต่อการคำนวณต่าง ๆ ที่เกี่ยวข้องกับอนุภาคในระบบ เช่นเริ่มต้นถ้าเราให้ระบบที่เราจะศึกษาเป็นระบบอิสระหมายถึงไม่มีอันตรกิริยากับระบบอื่น ดังนั้นตามกฎในวิชากลศาสตร์จะบ่งบอกว่าพลังงานทั้งหมดของระบบ(พลังงานจลน์รวมกับพลังงานศักย์ของอนุภาคทั้งหมดในระบบ)จะมีค่าคงที่ ระบบที่เราเตรียมการหรือสมมุติไว้แบบนี้จะต้องมีพลังงานทั้งหมดอยู่ในช่วงที่แน่นอน เช่น ระหว่าง E และ E+dE ดังนั้นตามกฎการอนุรักษ์พลังงาน พลังงานทั้งหมดที่คำนวณได้ต้องมีค่าอยู่ระหว่าง E และ E+dE เสมอ ดังนั้นตามข้อจำกัดนี้สถานะควอนตัมต่าง ๆ จะมีพลังงานอยู่ในช่วงดังกล่าว นอกจากนี้ในบางกรณีมีการพิจารณาว่าระบบนี้ต้องมีการอนุรักษ์โมเมนตัมทั้งหมดด้วย

ตัวอย่าง (1)

พิจารณาระบบหนึ่งประกอบด้วย 4 สปิน(1/2) โดยแต่ละสปินมีโมเมนต์แม่เหล็ก μ_0 ซึ่งอยู่ในที่มีสนามแม่เหล็ก B ผ่านเข้ามา สถานะควอนตัมที่จะเป็นไปได้ต่าง ๆ และพลังงานที่เกี่ยวข้องของระบบนี้อยู่ในตารางที่ 3.2 สมมุติว่าระบบนี้เป็นอิสระและรู้ว่ามีพลังงานทั้งหมดเท่ากับ $-2\mu_0 B$ เราจะพบว่าระบบนี้จะอยู่ในสถานะใดสถานะหนึ่งในสี่สถานะที่จะเป็นไปได้ดังต่อไปนี้

$$[+\ +\ +\ -]\ ,\ [+\ +\ -\ +]$$

$$[+\ -\ +\ +]\ ,\ [-\ +\ +\ +]$$

ตัวอย่าง (2)

พิจารณาระบบ C ที่ประกอบด้วย 2 ระบบย่อย a และ b ซึ่งมีอันตรกิริยาต่อกันเล็กน้อยจึงเกิดการแลกเปลี่ยนพลังงานระหว่างกัน ระบบ a ประกอบด้วย 3 สปิน(1/2)โดยแต่ละสปินมีโมเมนต์แม่เหล็ก μ_0 ระบบ b ประกอบด้วย 2 สปิน(1/2) โดยแต่ละสปินมีโมเมนต์แม่เหล็ก $2\mu_0$ ระบบ C อยู่ในที่มีสนามแม่เหล็ก B ผ่านเข้ามา ถ้าให้ M_z แทนโมเมนต์แม่เหล็กทั้งหมดในทิศทาง B ของ

ระบบ a และ ให้ M_b แทนโมเมนต์แม่เหล็กทั้งหมดในทิศทางเดียวกันของระบบ b เราสมมุติว่าอันตรกิริยาระหว่างสปินมีค่าน้อยมากจนตัดทิ้งได้ พลังงานทั้งหมด E_C ของระบบรวม C จึงหาได้จากสมการ

$$E_C = -(M_a+M_b)B$$

เมื่อระบบรวม C ประกอบด้วย 5 สปิน ดังนั้นจึงมีสถานะควอนตัมที่จะเป็นไปได้ทั้งหมด $2^5 = 32$ สถานะ แต่ละสถานะแทนได้ด้วยเลขควอนตัม 5 ตัวโดยมี 3 ตัว q_{a1}, q_{a2}, q_{a3} ซึ่งบอกทิศทางการเรียงตัวของโมเมนต์แม่เหล็กทั้งสามของระบบ a และเลขควอนตัมอีก 2 ตัว q_{b1}, q_{b2} ซึ่งบอกทิศทางการเรียงตัวของโมเมนต์แม่เหล็กทั้งสองของระบบ b สมมุติว่า C เป็นระบบอิสระซึ่งมีพลังงานทั้งหมด E_C เท่ากับ $-3\mu_0 B$ ดังนั้นระบบ C จึงต้องอยู่ในสถานะใดสถานะหนึ่งใน 5 สถานะที่จะเป็นไปได้ดังที่ปรากฏในตารางที่ 3.3 ที่สอดคล้องกับพลังงานทั้งหมดดังกล่าว

r	q_{a1}	q_{a2}	q_{a3}	q_{b1}	q_{b2}	M_a	M_b	E_C
1	+	+	+	+	-	$3\mu_0$	0	$-3\mu_0 B$
2	+	+	+	-	+	$3\mu_0$	0	$-3\mu_0 B$
3	+	-	-	+	+	$-\mu_0$	$4\mu_0$	$-3\mu_0 B$
4	-	+	-	+	+	$-\mu_0$	$4\mu_0$	$-3\mu_0 B$
5	-	-	+	+	+	$-\mu_0$	$4\mu_0$	$-3\mu_0 B$

ตารางที่ 3.3 สถานะทั้งหมดของระบบรวม C ซึ่งประกอบด้วยระบบย่อย a และระบบย่อย b ระบบรวม C อยู่ในสนามแม่เหล็ก B แต่ละสถานะที่เป็นไปได้แทนด้วยสัญลักษณ์ r โดยมีพลังงานรวมทั้งหมด $(E_C)=-3\mu_0 B$

3.3 สัจพจน์เชิงสถิติ(Statistical postulates)

ก่อนจะหาค่าความน่าจะเป็นและค่าเฉลี่ยต่าง ๆ ขอแนะนำสัจพจน์เชิงสถิติให้ทราบเสียก่อนพิจารณากรณีง่าย ๆ คือกรณีระบบอิสระระบบหนึ่ง(ซึ่งถูกกำหนด

ค่าพารามิเตอร์ภายนอกมาให้) เมื่อทราบว่ามีพลังงานอยู่ในช่วง E และ E+dE ดังที่กล่าวมาแล้วเราจะพบว่าระบบนี้อยู่ในสถานะหนึ่งในจำนวนมากมายสถานะที่จะเป็นไปได้ คำถามที่น่าสนใจก็คือเราจะอธิบายความน่าจะเป็นที่จะพบว่าระบบนี้อยู่ในสถานะใดสถานะหนึ่งของสถานะที่จะเป็นไปได้ทั้งหมดอย่างไร

เพื่อตอบคำถามนี้เราจะใช้การอธิบายแบบที่เราเคยใช้ในหัวข้อ 1.1 และ 1.2 ซึ่งพิจารณาแก๊สอุดมคติและกล่าวถึงการกระจายของโมเลกุลทั้งหลายไปทั่วทุกตำแหน่งที่จะเป็นไปได้ในกล่อง อาศัยลักษณะเดียวกันนี้เราสามารถอธิบายว่ามีการกระจายของระบบทั้งหลายในกลุ่มของระบบนี้ไปทั่วทุกสถานะที่จะเป็นไปได้ จากแนวคิดนี้ทำให้เราได้สัจพจน์เชิงสถิติขึ้นมาอันเป็นหลักในการศึกษาวิชาฟิสิกส์สถิติต่อไป

เริ่มจากการพิจารณาสถานการณ์ง่าย ๆว่าระบบที่เรากำลังพิจารณานั้นเมื่อปล่อยถึงเวลาหนึ่ง เราพบว่ามีความน่าจะเป็นเท่า ๆ กันที่จะอยู่ในแต่ละสถานะของสถานะที่จะเป็นไปได้ทั้งหมด หรืออาจกล่าวได้ว่าเราพิจารณาระบบทั้งหลายในกลุ่มระบบที่เมื่อถึงเวลาหนึ่งมีการกระจายอย่างสม่ำเสมอไปทั่วทุกสถานะที่จะเป็นไปได้ อะไรจะเกิดขึ้นถ้าเวลาผ่านไปอีก สิ่งที่จะเกิดขึ้นก็คือระบบซึ่งอยู่ในสถานะหนึ่งจะไม่อยู่ในสถานะนั้นตลอดไปดังที่เคยกล่าวไว้แล้วในตอนท้ายของหัวข้อ 3.1 คือจะเกิดการเปลี่ยนสถานะ(transition)ระหว่างสถานะต่าง ๆ ที่จะเป็นไปได้ สถานการณ์จึงเป็นแบบพลศาสตร์(dynamic)แต่ไม่มีส่วนใดที่จะทำให้เราน่ากฎของกลศาสตร์มาใช้บ่งบอกว่ามีความโน้มเอียงที่จะทำให้ระบบอยู่ในสถานะใดมากกว่าสถานะอื่น ๆ ดังนั้นแม้เวลาจะผ่านไปไม่มีการเป็นสถานะใดมากกว่าสถานะอื่น ๆ ที่จะเป็นไปได้ทั้งหมด การกระจายอย่างสม่ำเสมอยังคงเหมือนเดิมไม่มีการเปลี่ยนแปลงไปกับเวลา(time-independent)ดังตัวอย่างต่อไปนี้

ตัวอย่าง

จากตัวอย่าง(1)หัวข้อที่แล้วเราพิจารณาระบบอิสระที่ประกอบด้วย 4 สปิน โดยมีพลังงานทั้งหมดมีค่า $-2\mu_0 B$ สมมุติว่าเมื่อถึงเวลาหนึ่งเราพบว่าระบบนี้มีความน่าจะเป็นเท่า ๆ กันที่จะอยู่ในสถานะใด ๆ ใน 4 สถานะที่จะเป็นไปได้

$$[+\ +\ +\ -]\ ,\ [+\ +\ -\ +]$$

$$[+\ -\ +\ +]\ ,\ [-\ +\ +\ +]$$

จากเหตุผลที่กล่าวมาแล้วข้างต้นคือไม่มีส่วนที่จะทำให้เราน่ากฎของกลศาสตร์มาใช้บ่งบอกว่ามีความโน้มเอียงที่จะทำให้ระบบอยู่ในสถานะใดมากกว่าสถานะอื่นๆ

ดังนั้น เราจึงไม่คาดหวังที่จะพบว่าระบบในช่วงเวลาถัดมาจะมีความน่าจะเป็นที่จะอยู่ในสถานะใดสถานะหนึ่งมากกว่าสถานะที่เหลือ ดังนั้นสถานการณ์ที่เกิดขึ้นนี้ไม่เปลี่ยนแปลงไปกับเวลา นั่นคือระบบยังคงมีความน่าจะเป็นที่จะอยู่ในสถานะใดสถานะหนึ่งในสี่สถานะเท่ากันเหมือนเดิม

จากที่กล่าวมาสรุปได้ว่าถ้าระบบอิสระทั้งหลายมารวมกันเป็นกลุ่มของระบบ (an ensemble)และการกระจายอย่างสม่ำเสมอไปทั่วทุกสถานะที่จะเป็นไปได้ แล้วเราอาจกล่าวได้ว่ากลุ่มของระบบดังกล่าวนี้ไม่ขึ้นกับเวลา เราอาจนิยามว่าระบบอิสระอยู่ในภาวะสมดุลถ้าระบบอิสระนี้มีความน่าจะเป็นที่จะพบแต่ละสถานะที่จะเป็นไปได้ไม่ขึ้นกับเวลา ในกรณีนี้ค่าเฉลี่ยของทุกพารามิเตอร์แมโครสโคปิกของระบบนี้ไม่ขึ้นกับเวลาด้วย จากนิยามของคำว่าสมดุลนี้และคำอธิบายจากย่อหน้าก่อนเราสรุปเป็นข้อความได้ว่า

"ถ้าพบว่าระบบอิสระใด ๆ มีความน่าจะเป็นในแต่ละสถานะที่จะเป็นไปได้มีค่าเท่ากันแล้วระบบอิสระนั้นอยู่ในภาวะสมดุล" .....(3.17)

จากการศึกษาและทดลองกับกรณีทั่วไปเราจะได้ข้อสรุปอีกข้อความหนึ่งว่า

"ถ้าพบว่าระบบอิสระใด ๆ มีความน่าจะเป็นในแต่ละสถานะที่จะเป็นไปได้มีค่าไม่เท่ากันแล้วระบบอิสระนั้นไม่อยู่ในภาวะสมดุล ซึ่งแสดงว่าระบบนั้นเปลี่ยนแปลงไปกับเวลาจนกว่าจะถึงภาวะสมดุล แล้วจะพบความน่าจะเป็นเท่ากันในแต่ละสถานะที่จะเป็นไปได้" .....(3.18)

ตัวอย่าง

จากตัวอย่างที่แล้ว สมมุติว่าระบบนี้เริ่มต้นให้อยู่ในสถานะ [+ + + -] โดยมีพลังงานทั้งหมดของระบบมีค่า $-2\mu_B B$ จากการพิจารณาของเราพบว่ายังมีสถานะอื่นอีก 3 สถานะที่มีพลังงานระดับนี้ได้คือ

[+ + - +], [+ - + +] , [- + + +]

ซึ่งเป็นผลมาจากอันตรกิริยาน้อย ๆ ระหว่างโมเมนต์แม่เหล็กซึ่งเกิดขึ้นเมื่อโมเมนต์หนึ่งพลิกจากที่ชี้ขึ้น(up)ไปเป็นชี้ลง(down)และอีกตัวจากที่ชี้ลงไปเป็นชี้ขึ้นโดยที่พลังงานทั้งหมดยังคงเดิมอยู่ จากกระบวนการดังกล่าวทำให้ระบบเปลี่ยนจากสถานะเริ่มต้นดังกล่าวไปสู่สถานะที่เป็นไปได้อื่น ๆ หลังจากที่มีการเปลี่ยนสถานะไปมาหลาย ๆ ครั้งเราจะได้ความน่าจะเป็นที่จะพบระบบอยู่ในสถานะใดสถานะหนึ่งใน 4 สถานะที่จะเป็นไปได้มีค่าเท่า ๆ กัน คือใน

[+ + + -] , [+ + - +],

[+ - + +] , [- + + +]

ดังนั้นจากข้อความ(3.17)และ(3.18)จึงถือว่าเป็น *สัจพจน์พื้นฐาน* ของทฤษฎีสถิติที่เรากำลังศึกษา ทั้งข้อความ(3.17)และ(3.18)สามารถหาที่มาได้จากกฎกลศาสตร์ โดยอาศัยสมมุติฐานบางประการมาช่วย จากข้อความ(3.18) เราจะได้ข้อความเพิ่มเติมอีกอย่างว่า

"ถ้าระบบอิสระใด ๆ อยู่ในภาวะสมดุลแล้วจะพบว่ามีความน่าจะเป็นเท่า ๆ กันในแต่ละสถานะที่จะเป็นไปได้" .....(3.19)

จะเห็นว่าข้อความ(3.19)นี้จะเป็นบทกลับของข้อความ(3.17) ข้อความใน(3.19)นี้ถือเป็นสัจพจน์พื้นฐานของกลศาสตร์สถิติในภาวะสมดุล บางครั้งเราเรียกว่าสัจพจน์ของ"equal a priori probabilities" ที่จริงแล้วสัจพจน์นี้เหมือนกับสัจพจน์พื้นฐาน(เช่นการกำหนดว่าความน่าจะเป็นที่จะออกหัวหรือก้อยเท่า ๆ กัน)ในการโยนเหรียญ มีการตรวจสอบความถูกต้องของสัจพจน์(3.19) จากการทดลองพบว่าสัจพจน์นี้มีความน่าเชื่อถือได้

ปัญหาจะยุ่งยากขึ้นเมื่อเราพิจารณาสถานการณ์เชิงสถิติที่เปลี่ยนแปลงไปกับเวลาซึ่งหมายถึงว่าระบบไม่อยู่ในภาวะสมดุล กรณีนี้เป็นไปตามข้อความ(3.18) สัจพจน์ตามข้อความนี้จะบอกถึงทิศทางที่ระบบจะเปลี่ยนไป(โดยหมายถึงทิศทางที่ระบบจะเข้าสู่ภาวะสมดุลซึ่งมีการแจกแจงเชิงสถิติอย่างสม่ำเสมอทั่วทุกสถานะที่เป็นไปได้ แม้ว่าสัจพจน์นี้จะไม่ให้รายละเอียดอะไรแต่จะมีเวลาที่ระบบต้องใช้เพื่อเข้าสู่ภาวะสมดุล(เราเรียกเวลานี้ว่า relaxation time)เวลานี้อาจสั้นกว่า10^{-9} วินาทีหรือนานกว่าศตวรรษขึ้นอยู่กับธรรมชาติของอันตรกิริยาระหว่างอนุภาคในระบบและขึ้นกับความถี่ของการเปลี่ยนสถานะที่จะเป็นไปได้ต่าง ๆ ในระบบ การอธิบายภาวะไม่สมดุลดังกล่าวจึงค่อนข้างยากที่จะหาว่ามีความน่าจะเป็นที่จะพบระบบใด ๆ ในแต่ละสถานะที่เปลี่ยนแปลงไปกับเวลาเป็นอย่างไรซึ่งจะไม่เหมือนกับปัญหาที่เกี่ยวข้องกับระบบในภาวะสมดุลซึ่งจะใช้สัจพจน์อย่างง่ายตามข้อความ(3.19)

3.4 การคำนวณความน่าจะเป็น(Probabilty calculations)

สัจพจน์พื้นฐาน(3.19)กล่าวถึง ความน่าจะเป็นที่เท่ากันโดยอาศัยเหตุผลที่ว่าระบบอยู่ในภาวะสมดุล ทำให้เราสามารถคำนวณเชิงสถิติหาสมบัติที่ไม่ขึ้นกับเวลาของระบบใด ๆ ในภาวะสมดุลได้ ตามหลักการแล้วการคำนวนดังกล่าวนี้ค่อนข้างจะง่าย ลองพิจารณาระบบอิสระที่อยู่ในภาวะสมดุลซึ่งมีจำนวนสถานะที่

เป็นไปได้ทั้งหมดแทนด้วย Z ดังนั้นตามสัจพจน์ของเราจะได้ความน่าจะเป็นที่จะพบระบบดังกล่าวในสถานะที่เป็นไปได้สถานะหนึ่งซึ่งจะมีค่าเท่า ๆ กันเป็น 1/Z (ส่วนความน่าจะเป็นที่จะไม่พบระบบนี้ในสถานะใด ๆ มีค่าเป็นศูนย์) ถ้าเราสนใจพารามิเตอร์บางตัวซึ่งสมมุติให้เป็น y ของระบบซึ่ง y อาจเป็นโมเมนต์แม่เหล็กหรือความดันของระบบ เมื่อระบบอยู่ในสถานะใดสถานะหนึ่งพารามิเตอร์ y จะมีค่าที่แน่นอนค่าหนึ่งจากค่าที่เป็นไปได้ต่าง ๆ ซึ่งอาจมีค่าต่อเนื่องกัน หรืออาจเป็นช่วง ๆ (discrete)แต่เพื่อความสะดวกเราให้เป็นแบบหลังคือ y_1, $y_2, y_3, \ldots, y_n$ ในสถานะที่เป็นไปได้ต่าง ๆ ของ Z สถานะของระบบนั้นและจะมี Z_iสถานะที่มีพารามิเตอร์ค่า y_i ดังนั้นความน่าจะเป็น P_i แสดงถึงความน่าจะเป็นของระบบที่มี Z_iสถานะที่มีค่า y เป็น y_iเราจึงหาค่า P_iได้จากเอา Z_i คูณความน่าจะเป็น 1/Z ของระบบซึ่งจะพบในสถานะใดสถานะหนึ่งที่จะเป็นไปได้ นั่นคือ

$$P_i = Z_i/Z \qquad \ldots\ldots\ldots\ldots (3.20)$$

ค่าเฉลี่ยของพารามิเตอร์ y จึงหาได้จากนิยาม

$$y_{ave} = \sum_{i=1}^{n} P_i y_i = (1/Z) \sum_{i=1}^{n} Z_i y_i \qquad \ldots\ldots\ldots (3.21)$$

โดยที่มีการรวมค่า y ที่จะเป็นไปได้ทั้งหมด ในทำนองเดียวกันเราสามารถหาค่าการกระจายได้ ดังนั้นการคำนวณเชิงสถิติทั้งหมดจึงค่อนข้างจะง่ายเหมือนในเรื่องการโยนเหรียญหลาย ๆ เหรียญ

ตัวอย่าง (1)

พิจารณาระบบที่มี 4 สปินอีกครั้งซึ่งมีสถานะต่าง ๆ ดังตารางที่ 3.2 และสมมุติว่าพลังงานทั้งหมดของระบบนี้มีค่า $-2\mu_0 B$ ถ้าระบบอยู่ในภาวะสมดุลแล้วจะมีความเป็นไปได้ซึ่งระบบนี้จะอยู่ในสถานะใดสถานะหนึ่งใน 4 สถานะต่อไปนี้เท่า ๆ กันคือ

[+ + + −] , [+ + − +]

[+ − + +] , [− + + +]

พิจารณาสปินชุดใดชุดหนึ่ง สมมุติชุดแรกถามว่าความน่าจะเป็นที่โมเมนต์แม่เหล็กของชุดนี้จะชี้ขึ้น P(up)มีค่าเท่าใด เราจะเห็นว่าชี้ขึ้น 3 ใน 4 ในทุกสถานะที่เป็นไปได้เท่า ๆ กันของระบบ ดังนั้นความน่าจะเป็นนี้มีค่า

$$P(up) = 3/4$$

และถามต่อไปว่าโมเมนต์แม่เหล็กเฉลี่ยของแต่ละชุดในทิศสนามแม่เหล็กภายนอก B มีค่าเท่าใด พิจารณาจาก 4 โมเมนต์มีโมเมนต์ที่ชี้ขึ้น 3 โมเมนต์จึงมีค่ารวมเป็น $3\mu_0$ ส่วนโมเมนต์ที่ชี้ลงมีอยู่ 1โมเมนต์จึงมีค่า $-\mu_0$ จะได้ค่าเฉลี่ยเป็น

$$M_{ave} = [3\mu_0 + (-\mu_0)]/4 = \mu_0/2$$

เป็นที่น่าสังเกตว่าเมื่อพิจารณาสปินตัวใดตัวหนึ่งของระบบนี้จะมีความน่าจะเป็นที่มีโมเมนต์ชี้ขึ้นหรือลงไม่เท่ากันหมายถึงว่าในสองสถานะที่เป็นไปได้ของสปินตัวนี้มีความน่าจะเป็นไม่เท่ากันแต่ก็ไม่ได้หมายถึงว่าขัดกับสัจพจน์เชิงสถิติพื้นฐานของเราเนื่องจากว่าสปินตัวนี้ไม่ได้อยู่อย่างอิสระแต่เป็นส่วนหนึ่งของระบบที่ใหญ่กว่าทำให้สปินนี้เกิดอันตรกิริยาและแลกเปลี่ยนพลังงานกับสปินอื่น ๆ

ตัวอย่าง (2)

พิจารณาระบบที่ประกอบด้วยหลายสปินดังในตารางที่ 3.3 เรารู้ว่าระบบนี้มีพลังงานทั้งหมด $-3\mu_0 B$ และสมมุติว่าอยู่ในภาวะสมดุล ดังนั้นจึงพบว่ามีความน่าจะเป็นเท่า ๆ กันที่จะอยู่ในแต่ละสถานะจากจำนวนสถานะที่จะเป็นได้ทั้งหมด 5 สถานะ เราลองพิจารณาระบบย่อย a ซึ่งมี 3 สปิน และให้โมเมนต์แม่เหล็กทั้งหมดในแนวสนามแม่เหล็ก B แทนด้วยสัญลักษณ์ M จึงพบว่า M มีค่าที่จะเป็นไปได้ 2 ค่าคือ $3\mu_0$ หรือ $-\mu_0$ ความน่าจะเป็น P(M) ซึ่งจะเกิดเป็นค่าใดค่าหนึ่งของสองค่านี้จึงหาได้โดยตรงจากตาราง นั่นคือ

$$P(3\mu_0) = 2/5$$

และ

$$P(-\mu_0) = 3/5$$

ค่าเฉลี่ยของ M จึงหาได้จาก

$$M_{ave} = [2(3\mu_0) + 3(-\mu_0)]/5 = 3\mu_0/5$$

จากตัวอย่างที่ผ่านมาจะเห็นว่าค่อนข้างง่ายเนื่องจากศึกษาระบบที่ประกอบด้วยอนุภาคจำนวนน้อย อย่างไรก็ตามแนวทางนี้ยังสามารถใช้กับระบบที่ซับซ้อนซึ่งอยู่ในภาวะที่สมดุลได้แต่จะลำบากขึ้นเนื่องจากถ้าเป็นระบบแมโครสโคปิกแล้วสถานะที่เป็นไปได้มีจำนวนมากขึ้นเนื่องจากมีอนุภาคอยู่เป็นจำนวนมาก

3.5 จำนวนสถานะต่าง ๆ ที่ประกอบกันเป็นระบบแมโครสโคปิก (Number of states accessible to a macroscopic system)

พิจารณาระบบแมโครสโคปิกซึ่งกำหนดด้วยพารามิเตอร์ภายนอกจำนวนหนึ่งจึงทำให้สามารถหาระดับพลังงานต่าง ๆ ของระบบนี้ได้ ถ้าสมมุติว่าพลังงานทั้ง

หมดของระบบนี้มีค่า E เพื่อให้ง่ายต่อการนับจำนวนสถานะนั้นเราจะจัดกลุ่มของสถานะต่าง ๆ เหล่านั้นให้ขึ้นกับพลังงานโดยแบ่งสเกลของพลังงานให้อยู่ในช่วงน้อย ๆ ขนาดคงที่ δE ดังนั้น δE จึงมีค่าน้อยมากในสเกลแมโครสโคปิก(หมายถึงว่ามีค่าน้อยมากเมื่อเทียบกับพลังงานทั้งหมดของระบบ และมีค่าน้อยเมื่อเทียบกับค่าพลังงานที่วัดได้อย่างแม่นยำในสเกลแมโครสโคปิก) ในทางตรงข้าม oE จะมีค่ามากเมื่อเทียบกับสเกลไมโครสโคปปิก(หมายถึง มีค่าโตมากกว่าพลังงานของอนุภาคตัวเดียวในระบบ และมีค่าโตกว่าช่องว่างของพลังงานระหว่างระดับพลังงานข้างเคียงของระบบ) ดังนั้นช่วงของ δE สามารถจุสถานะเชิงควอนตัมต่าง ๆ ที่จะเป็นไปได้ของระบบไว้ได้จำนวนมาก เราจะแนะนำสัญลักษณ์

$Z(E)$=จำนวนสถานะที่มีพลังงานอยู่ในช่วง E และ $E + \delta E$ ....(3.22)

จำนวนสถานะ $Z(E)$ขึ้นอยู่กับขนาดของ δE ซึ่งเป็นช่วงที่ถูกแบ่งย่อยดังกล่าวมาแล้ว เนื่องจาก δE เป็นค่าที่เล็กมากในสเกลแมโครสโคปิกค่าของ $Z(E)$ จึงเขียนเป็นสัดส่วนกับ δE ได้ดังสมการ*

$$Z(E) = \rho(E)\delta E \qquad \text{.....(3.23)}$$

โดย $\rho(E)$ไม่ขึ้นกับขนาดของ δE(เราเรียก $\rho(E)$ว่าความหนาแน่นของสถานะ (density of states)เพราะมีค่าเท่ากับจำนวนสถานะต่อพิสัย(range)ของพลังงานที่กำหนดให้ E) เนื่องจากช่วง δE จุสถานะไว้จำนวนมากทำให้ค่าของ $Z(E)$ เปลี่ยนไปเป็นเศษส่วนน้อย ๆ เทียบกับตัวเองเมื่อมีการเปลี่ยนแปลงจากช่วงพลังงานหนึ่งไปยังช่วงพลังงานติดกัน ดังนั้น $Z(E)$จึงอาจพิจารณาได้ว่าเป็นฟังก์ชันที่เปลี่ยนแปรไปกับพลังงานอย่างราบเรียบ(smoothly) เราจะพิจารณาให้เฉพาะลงไปว่า $Z(E)$ขึ้นกับพลังงาน E ในระบบแมโครสโคปิกอย่างไร

มีข้อสังเกตว่าเราสามารถหาค่า $Z(E)$ได้ถ้าเรารู้ปริมาณ

$\phi(E)$ = จำนวนสถานะที่มีพลังงานน้อยกว่า E ....(3.24)

จำนวน $Z(E)$สถานะที่มีพลังงานอยู่ระหว่าง E และ $E+\delta E$ จึงอาจหาได้จาก

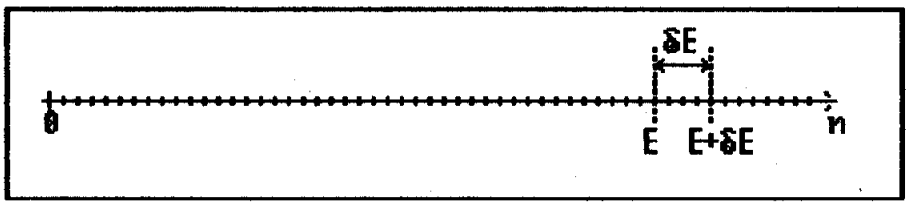
$$Z(E) = \phi(E+\delta E)-\phi(E) = (d\phi/dE)\delta E \qquad \text{.....(3.25)}$$

ก่อนที่เราจะกล่าวถึงสมบัติทั่วไปของ $Z(E)$ในกรณีเป็นระบบแมโครสโคปิก เรา

---

* จำนวนสถานะ $Z(E)$จะหายไปเมื่อ δE เข้าใกล้ศูนย์และสามารถเขียนอยู่ในรูปของอนุกรมเทเลอร์(Taylor series)ในรูป δE ยกกำลัง เมื่อ δE มีค่าน้อยมาก ๆ แล้วอนุกรมนี้จะกลายเป็นสมการ 3.23 เมื่อพจน์ซึ่งมี δE ยกกำลังมาก ๆ ถูกตัดทิ้งไป

มาดูตัวอย่างการคำนวณหาจำนวณสถานะ Z(E)ในกรณีง่าย ๆ คือกรณีที่มีอนุภาคตัวเดียว พิจารณารูปที่ 3.6 ซึ่งจุดบนเส้นแสดงค่าที่เป็นไปได้ของเลขควอนตัม n=1,2,3,.... ซึ่งบ่งถึงสถานะของอนุภาคตัวหนึ่งในหนึ่งมิติ ค่าของ n ที่สอดคล้องกับพลังงาน E และ E+δE เป็นเส้นที่ลากในแนวดิ่ง ค่าของ n ที่อยู่ด้านซ้ายของ E แสดงถึงอนุภาคที่มีพลังงานน้อยกว่า E ส่วนค่าของ n ต่าง ๆ ที่อยู่ในช่วง δE ก็คืออนุภาคที่มีพลังงานอยู่ระหว่าง E และ E+δE



รูปที่ 3.5 เลขควอนตัม n ต่าง ๆ ที่อยู่ในช่วง δE
คล้องจองกับอนุภาคที่มีพลังงานอยู่ระหว่าง E และ E+δE

ตัวอย่าง (1) กรณีอนุภาคตัวเดียวเคลื่อนที่ในกล่อง 1 มิติ

พิจารณาอนุภาคตัวหนึ่งมวล m เคลื่อนที่อย่างอิสระในกล่อง 1 มิติ ยาว L ระดับพลังงานที่เป็นไปได้ของระบบนี้คือสมการ (3.8)

$$E = (h^2/8m\pi^2)(n\pi/L)^2 \qquad .....(3.26)$$

โดยที่ n = 1,2,3,..... สัมประสิทธิ์ของ n^2 มีค่าน้อยมากถ้า L เป็นขนาดแมโครสโคปิก ดังนั้นเลขควอนตัม n จึงมีค่าโตมากเมื่อพิจารณากับพลังงานในระดับปรกติที่เราสนใจ[ตัวอย่างเช่น ถ้า L=0.01เมตรและตามสมการ(1.15) ได้มวลของไนโตรเจนหนึ่งโมเลกุลมีค่า $m \sim 5 \times 10^{-26}$ กิโลกรัม จะได้ค่าสัมประสิทธิ์นี้ประมาณ 10^{-39} J แต่พลังงานเฉลี่ยของโมเลกุลดังกล่าวที่อุณหภูมิห้องตามสมการ(1.24)มีขนาด 10^{-21} J ดังนั้นตามสมการ(3.26)เราจะได้ n อยู่ในขนาดของ 10^9] ตามสมการ(3.26)ค่าของ n ที่พลังงาน E ที่กำหนดให้ใด ๆ จะมีค่า

$$n = (2L/h)(2mE)^{1/2} \qquad .....(3.27)$$

เนื่องจากค่าที่อยู่ถัดสถานะควอนตัม n ต่างกันเพียงหนึ่ง(unity) จำนวนทั้งหมด $\phi(E)$สถานะควอนตัมที่มีพลังงานน้อยกว่า E หรือเลขควอนตัมที่มีค่าน้อยกว่า n จึงอาจให้ดูง่าย ๆ ว่ามีค่าเป็น $(n-1) \sim n$ [เนื่องจาก n มีค่าโตมาก

การเปลี่ยนไปจาก n เพียง 1 ค่าจึงถือว่าทำให้ n เปลี่ยนแปลงไปน้อยมากจึงอาจตัดทิ้งได้] ดังนั้น

$$\phi(E) \sim n = (2L/h)(2mE)^{1/2} \qquad .....(3.28)$$

ตามสมการ(3.25)เราจะได้

$$Z(E) = (2L/h)(2m)^{1/2} E^{-1/2} \delta E \qquad .....(3.29)$$

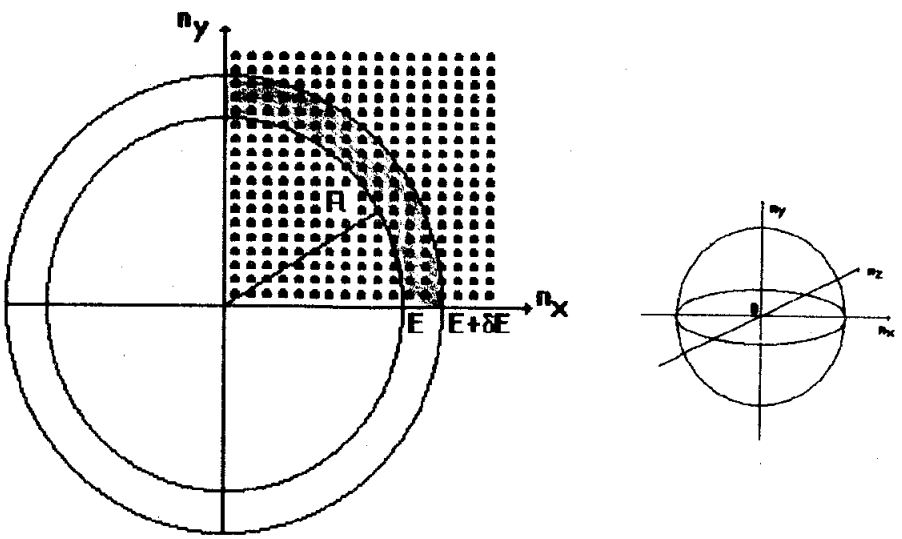
ตัวอย่าง (2) อนุภาคตัวเดียวในกล่อง 3 มิติ

พิจารณาอนุภาคตัวหนึ่งมวล m เคลื่อนที่อย่างอิสระในกล่อง 3 มิติ เพื่อให้ง่ายขึ้นสมมุติว่ากล่องดังกล่าวมีลักษณะเป็นลูกบาศก์แต่ละด้านยาว L ระดับพลังงานที่เป็นไปได้ของระบบนี้กำหนดตามสมการ(3.15)ซึ่งมี $L_x=L_y=L_z=L$ จะได้

$$E = (h^2/8m)(n_x^2/L_x^2 + n_y^2/L_y^2 + n_z^2/L_z^2)$$

$$E = (h^2/8mL^2)(n_x^2 + n_y^2 + n_z^2) \qquad .....(3.30)$$

โดยที่ $n_x, n_y, n_z = 1,2,3,4,....$ ถ้าเขียนในอวกาศเชิงตัวเลข(number space)ซึ่งนิยามให้มีแกน 3 แกนตั้งฉากซึ่งกันและกันแต่ละแกนแทน n_x, n_y, n_z ค่าที่เป็นไปได้ต่าง ๆ ของเลขควอนตัมทั้งสามนี้จึงอยู่ในรูปเรขาคณิตจากจุดศูนย์กลางของลูกบาศก์ที่มีด้านแทนด้วยตัวเลขควอนตัมดังรูปที่ 3.6



รูปที่ 3.6 จุดที่เห็นแสดงใน 2 มิติ เป็นค่าของ n_x, n_y, n_z (n_zให้ดูทรงกลมเล็ก)ซึ่งแทนเลขควอนตัมที่เป็นไปได้ต่าง ๆ ของอนุภาคตัวเดียวในกล่อง 3 มิติ เลขควอนตัมต่าง ๆ ที่อยู่ในบริเวณที่น้อยกว่า E ทำให้อนุภาคมีพลังงานน้อยกว่า E ถ้าเลขควอนตัมอยู่ระหว่าง E และ E+δE จะทำให้อนุภาคมีพลังงานอยู่ระหว่าง E และ E+δE

ตามตัวอย่างที่แล้วเลขควอนตัมเหล่านั้นปรกติจะมีค่ามากเมื่อพิจารณาโมเลกุลในกล่องขนาดแมโครสโคปิก จากสมการ(3.30)จะได้ว่า

$$n_x^2 + n_y^2 + n_z^2 = 8mEL^2/h^2 = R^2$$

เมื่อกำหนดค่า E ให้ค่าของ n_x, n_y, n_z ที่คล้องจองกับสมการนี้จะอยู่บนรัศมี R ของทรงกลมในรูปที่ 3.6 ในที่นี้จะมี

$$R = (2L/h)(2mE)^{1/2}$$

ค่า $\phi(E)$ หรือจำนวนสถานะที่มีพลังงานน้อยกว่า E จึงมีค่าเท่ากับตัวเลขของลูกบาศก์ที่อยู่ในทรงกลมรัศมี R นี้และมีค่า n_x, n_y, n_z ที่เป็นบวกซึ่งก็คือตัวเลขในปริมาตรหนึ่งในแปดของปริมาตรทรงกลมนี้ ดังนั้น

$$\phi(E) = (1/8)(4/3)\pi R^3 = (4/3h^3)\pi L^3(2mE)^{3/2} \quad ....(3.31)$$

ตามสมการ(3.25)จำนวนสถานะที่มีพลังงานระหว่าง E และ E+δE จึงมีค่า

$$Z(E) = (2\pi V/h^3)(2m)^{3/2} E^{1/2} \delta E \quad .....(3.32)$$

โดยที่ $V=L^3$ คือปริมาตรของกล่อง

ทีนี้เราจะประมาณขนาดของจำนวนสถานะ Z(E) หรือ $\phi(E)$ว่าขึ้นกับพลังงานของอนุภาคในระบบแมโครสโคปิกอย่างไร สำหรับระบบแมโครสโคปิกนั้นเราพิจารณาจากเซทหรือชุดของเลขควอนตัม f โดยให้ f คือจำนวนของระดับขั้นความเสรี(degree of freedom)ของระบบซึ่งอยู่ในขนาดเลขอาโวกาโดร (Avogadro's number) สำหรับเลขควอนตัมแต่ละตัวจะมีพลังงาน e ที่เป็นส่วนเกี่ยวข้องกับพลังงานทั้งหมด E ของระบบ เราจะใช้สัญลักษณ์ q(e) แทนค่าของจำนวนสถานะที่เป็นไปได้ทั้งหมดที่เกี่ยวข้องกับพลังงานที่มีค่าน้อยกว่า e ของเลขควอนตัมแต่ละตัว ดังนั้น q มีค่าเป็น 1(หรือขนาดของ 1)เมื่อ e มีค่าเป็นไปได้ต่ำสุดหรือ e_0 และ q จะมีค่าเพิ่มขึ้นเมื่อ e มีค่าเพิ่มขึ้น[ยกเว้นจะมีค่าใกล้ค่าคงที่ค่าหนึ่งเมื่อพลังงานใกล้ค่าสูงสุด กรณียกเว้นจะเกิดขึ้นเมื่อระบบมีจำนวนสถานะทั้งหมดแน่นอนทำให้ค่าพลังงานสูงสุดที่เป็นไปได้ถูกจำกัดไว้ กรณีนี้จะเกิดขึ้นเมื่อไม่คำนึงถึงพลังงานจลน์ของอนุภาคในระบบ และพิจารณาเฉพาะสปิน ดังนั้นหลังจาก q เพิ่มขึ้นเป็นฟังก์ชันของ$(e-e_0)$แล้วปริมาณ q จะเข้าสู่ค่าคงที่] ภาวะทั่วไปเราจึงพิจารณาได้ว่า q มีค่าเพิ่มขึ้นเป็นสัดส่วน(ประมาณ)กับช่วงของพลังงาน$(e-e_0)$เราจึงเขียนความสัมพันธ์โดยประมาณได้ว่าในภาวะปรกติ

$$q(e) \propto (e-e_0)^{\alpha} \quad .....(3.33)$$

เมื่อ $\alpha \sim 1$

หมายถึงว่า a มีค่าใดค่าหนึ่งที่มีขนาดเทียบได้กับหนึ่ง [เช่น กรณีอนุภาคตัวหนึ่งเคลื่อนที่ในกล่อง 1 มิติจะมี $q \propto e^{1/2}$ ตามสมการ(3.28)เราตัด e_0 ออกเมื่อพิจารณาว่าพลังงานต่ำสุดนี้มีค่าน้อยมากเมื่อเทียบกับค่า e]

ทีนี้เรามาพิจารณาทั้งระบบซึ่งมีระดับขั้นความเสรีเป็นจำนวน f โดยระบบมีพลังงานทั้งหมด E(หรือผลรวมของพลังงานจลน์และพลังศักย์ของอนุภาคทั้งหมดในระบบ)ซึ่งเป็นผลรวมของพลังงานที่เกี่ยวข้องกับระดับขั้นความเสรีของอนุภาคทั้งหมดในระบบ ดังนั้นค่าของพลังงาน E (ในรูปที่เกินกว่าค่าที่เป็นไปได้ต่ำสุด E_0)จึงมีค่าประมาณ f เท่าของพลังงานเฉลี่ย e ต่อระดับขั้นความเสรี(ในรูปที่เกินกว่าค่าที่เป็นไปได้ต่ำสุด e_0)นั่นคือ

$$E - E_0 \sim f(e-e_0) \qquad \text{.....(3.34)}$$

เมื่อพิจารณาให้คล้องจองกับพลังงานทั้งหมดของระบบกรณีมีค่า E หรือน้อยกว่าเราประมาณได้ว่า

มี q(e) ค่า(ของสถานะ)ที่เป็นไปได้ที่พิจารณาจากเลขควอนตัมตัวที่ 1
มี q(e) ค่า(ของสถานะ)ที่เป็นไปได้ที่พิจารณาจากเลขควอนตัมตัวที่ 2
มี q(e) ค่า(ของสถานะ)ที่เป็นไปได้ที่พิจารณาจากเลขควอนตัมตัวที่ 3
.....
และ มี q(e) ค่า(ของสถานะ)ที่เป็นไปได้ที่พิจารณาจากเลขควอนตัมตัวที่ f

ดังนั้นเมื่อพิจารณาร่วมกันแล้วจำนวนสถานะที่เป็นไปได้ทั้งหมดที่พิจารณาจากเลขควอนตัมเหล่านี้ก็คือจำนวนสถานะทั้งหมดที่จะเป็นไปได้ $\phi(E)$ที่มีพลังงานทั้งหมดน้อยกว่า E โดยสามารถหา $\phi(E)$ได้จากการเอาค่าของจำนวนสถานะที่เป็นไปได้ที่พิจารณาจาก เลขควอนตัมที่ 1 คูณกับค่าจากเลขควอนตัมที่ 2 คูณกับค่าจากเลขควอนตัมที่ 3 คูณกับค่าจากเลขควอนตัมที่ต่อไปเรื่อย ๆ ..จนถึงค่าจากเลขควอนตัมที่ f ดังนั้นจะได้

$$\phi(E) \sim [q(e)]^f \qquad \text{.....(3.35)}$$

โดยที่ e สัมพันธ์กับ E ตามสมการ(3.34) จำนวน Z(E) สถานะที่มีพลังงานอยู่ระหว่าง E และ E+δE จึงหาได้จากสมการ(3.25) นั่นคือ

$$Z(E) = (d\phi/dE)\delta E$$
$$\sim f\, q^{f-1}(dq/dE)\delta E = q^{f-1}(dq/de)\delta E \qquad \text{.....(3.36)}$$

โดยที่ $dq/dE = f^{-1}(dq/de)$ ตามสมการ(3.34)

จากการพิจารณาโดยการประมาณดังกล่าวมานี้เพียงพอที่จะนำไปสู่การสรุป โดยอาศัยความจริงที่ว่า f มีค่าโตมาก ความจริงแล้วเมื่อเราพิจารณาระบบแมโคร

สโคปิกเราจะให้ f อยู่ในขนาดของเลขอาโวกาโดรซึ่งมีค่า $f \sim 10^{24}$

เมื่อพลังงาน E ของระบบนั้นมีค่าเพิ่มขึ้นก็จะทำให้พลังงาน e ต่อระดับขั้นความเสรีมีค่าเพิ่มขึ้นด้วยตามสมการ(3.34) และจะทำให้จำนวนสถานะ q(e) ต่อระดับขั้นความเสรีมีค่าเพิ่มขึ้นอย่างช้า ๆ แต่เมื่อพิจารณาเลขกำลังในสมการ (3.35)และ(3.36)เมื่อขนาดของ f มีค่ามากแล้วจะทำให้จำนวนสถานะ $\Phi(E)$ หรือ Z(E) ของระบบซึ่งมี
ระดับขั้นความเสรี f มีค่าเพิ่มขึ้นอย่างรวดเร็วดังนั้นเราจึงสรุปผลได้ดังนี้

"*จำนวนสถานะ* Z(E) *ที่ประกอบกันเป็นระบบแมโครสโคปิกโดยทั่ว ๆ ไป จะมีค่าเพิ่มขึ้นอย่างรวดเร็วเมื่อพลังงานของระบบมีค่าเพิ่มขึ้น*" .....(3.37)

เมื่อเราแทนค่าสมการ(3.33)กับ(3.34)ใน(3.36)เราจะได้ Z(E) ขึ้นกับ E ตามความสัมพันธ์โดยประมาณเป็น

$$Z(E) \propto (e-e_0)^{af-1} \propto [(E-E_0)/f]^{af-1}$$

ดังนั้น *สำหรับระบบปรกติใด ๆ ประมาณได้ว่า*

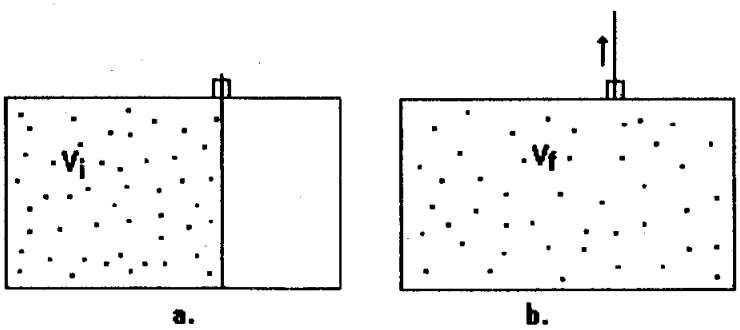
$$Z(E) \propto (E-E_0)^f \qquad .....(3.38)$$

โดยที่เราตัด 1 ออกเพราะมีค่าน้อยเมื่อเทียบกับ f และให้ a = 1 ทั้งนี้เนื่องจากสมการ(3.38)นี้ใช้เพียงเพื่อแสดงการประมาณว่า Z(E) แปรผันไปกับ E อย่างไร ส่วนคำว่าระบบปรกติใด ๆ นี้ไม่รวมกรณียกเว้น(ดังได้กล่าวมาแล้ว) คือไม่รวมพลังงานจลน์ของอนุภาคในระบบโดยพิจารณาว่าระบบประกอบด้วยสปินที่มีพลังงานแม่เหล็กสูงเพียงพอ

3.6 เงื่อนไขบังคับ สมดุลและสภาพผันกลับไม่ได้ (Constraints, equilibrium and irreversibility)

เนื่องจากระบบอิสระมีจำนวนสถานะ Z ที่ประกอบกันเป็นระบบซึ่งขึ้นอยู่กับเงื่อนไขบังคับต่าง ๆ (constraints)ดังนั้นอาจเขียน Z=Z(y) เมื่อ y เป็นพารามิเตอร์แบบแมโครสโคปิกตัวหนึ่งของระบบ ให้พิจารณารูปที่ 3.7 การแบ่งกล่องให้มีปริมาตรซ้ายและขวาด้วยที่กั้นเป็นเงื่อนไขบังคับที่เป็นตัวกำหนดสถานะ จำนวนสถานะที่จะมีได้ของแต่ละโมเลกุลเป็นไปตามสมการ(3.32)ดังนั้นจำนวนสถานะ Z ที่ประกอบกันเป็นระบบแก๊สอุดมคตินี้จึงขึ้นกับปริมาตร V_1 ของกล่องนี้ จึงอาจเขียน

$$Z = Z(V_1)$$



รูปที่ 3.7 แก๊สอุดมคติจุภายในกล่อง a. สถานะเริ่มต้นมีที่กั้น b. สถานะสุดท้ายเมื่อดึงที่กั้นออก

และเมื่อดึงที่กั้นออกเราอาจเขียนจำนวณสถานะสมดุลสุดท้าย Z_f ซึ่งประกอบกันเป็นระบบได้ว่า

$$Z_f >= Z_i$$

เครื่องหมายเท่ากับเป็นการพิจารณาทันทีทันใดขณะเปิดหลังจากนั้นจำนวนสถานะจะเพิ่มขึ้นแสดงถึงกระบวนการผันกลับไม่ได้ แต่ละโมเลกุลมีจำนวนสถานะเพิ่มขึ้นด้วยตัวประกอบ V_f/V_i ดังนั้นถ้าระบบมี N โมเลกุลจะมีจำนวนสถานะสมดุลสุดท้ายเพิ่มเป็น

$$Z_f = (V_f/V_i)^N Z_i \qquad .....(3.39)$$

ในสภาวะสมดุลสุดท้ายจะมี $Z_f > Z_i$ นั่นคือกลุ่มของระบบ(an ensemble)มีการแจกแจงที่แตกต่างไปจากตอนเริ่มต้น ถึงแม้ว่าเราจะดันที่กั้นลงให้มีเงื่อนไขขอบเขตเหมือนเดิมก็ไม่ทำให้จำนวนสถานะเท่าเดิมได้ถ้าระบบยังคงเป็นระบบอิสระอยู่เนื่องจากโมเลกุลแก๊สได้กระจายไปทั่วทั้งกล่องแล้ว แต่อย่างไรก็ตามถ้าเราเพ่งพิจารณาระบบหนึ่งในกลุ่มของระบบดังกล่าวให้นานมากพออาจจะพบว่ามีการกระจายของโมเลกุลแก๊สไปอยู่ด้านซ้ายในปริมาตรเดิมโดยในตอนนี้เราใส่เงื่อนไขบังคับให้เหมือนเดิมทำให้ได้สภาวะเหมือนตอนเริ่มต้นได้ แต่มีความเป็นไปได้น้อยมาก สมมุติว่าที่เวลาหนึ่งพบว่ามีระบบหนึ่งมีจำนวนสถานะ Z_i เหมือนเดิมดังกล่าวดังนั้นกลุ่มของระบบในภาวะสมดุลหลังเอาเงื่อนไขบังคับออกจะได้ความน่าจะเป็น P_i ที่จะพบว่ามีระบบหนึ่งที่มีจำนวนสถานะ Z_i หาได้จาก

$$P_i = Z_i/Z_f \qquad .....(3.40)$$

จากจำนวน Z_f ที่ประกอบเป็นระบบนั้น

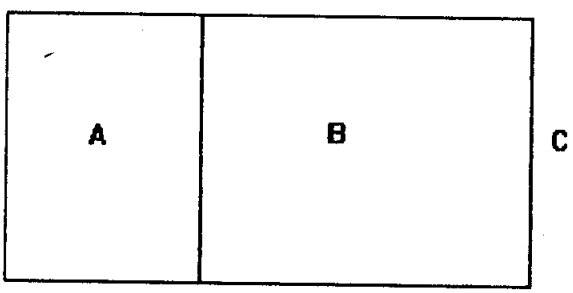
พิจารณาตัวอย่างดังต่อไปนี้ จากที่พิจารณามาแล้วในรูปที่ 3.8 เมื่อแก๊สอยู่ในภาวะสมดุลสุดท้ายซึ่งหมายถึงโมเลกุลแก๊สกระจายอย่างสม่ำเสมอทั่วทั้งกล่อง เมื่อเอาที่กั้นลงอีกครั้งไม่ทำให้กลับสู่สภาวะเดิมได้ โมเลกุลส่วนที่กระจายไปสู่ด้านขวาของกล่องก็ยังคงอยู่เหมือนเดิม ดังนั้นกระบวนการที่เกิดขึ้นเมื่อเอาที่กั้นออกจึงเป็นแบบผันกลับไม่ได้ เพื่อตรวจสอบการเปลี่ยนแปรที่เป็นไปได้ต่าง ๆ ที่จะกลับสู่สภาะเดิมของแก๊สในกล่องหนึ่งในกลุ่มของระบบ เราหาความน่าจะเป็น P_1 ที่จะพบว่ามีกล่องหนึ่งที่มีโมเลกุลแก๊สทั้งหมดอยู่ด้านซ้ายของกล่องหลังจากเกิดภาวะสมดุลสุดท้ายจากสมการ(3.39)และ(3.40)จะได้ความน่าจะเป็น

$$P_1 = Z_1/Z_f = (V_1/V_f)^N \qquad \text{.....(3.41)}$$

ค่าที่ได้นี้จะมีค่าน้อยถ้า $V_f > V_1$ และ N มีค่ามาก ดังนั้นการเอาที่กั้นออกจะแสดงรูปแบบกระบวนการผันกลับไม่ได้ซึ่งทำให้เกิดสภาพการสุ่มของแก๊สมีค่าเพิ่มขึ้น

ในกรณีพิเศษที่เริ่มต้นกล่องถูกแบ่งออกเป็น 2 ส่วน โดยมี $V_f = 2V_1$ จะได้ความน่าจะเป็น $P_1 = (1/2)^N = 2^{-N}$ ซึ่งสอดคล้องกับสมการ(1.2)

ต่อไปนี้จะเป็น 2 ตัวอย่างที่นำเอาความรู้ที่กล่าวมาแล้วนี้มาแสดงถึงอันตรกิริยาระหว่างระบบแมโครสโคปิก พิจารณารูปที่ 3.8 เพื่อประกอบตัวอย่าง(1)



รูปที่ 3.8 แสดง 2 ระบบย่อย A และ B ที่มีพารามิเตอร์ภายนอกคงที่และมีอิสระที่จะแลกเปลี่ยนพลังงานกัน โดยที่ระบบ A และ B รวมกันเป็นระบบรวม C ซึ่งเป็นระบบอิสระ

ตัวอย่าง (1)

ให้ C เป็นระบบอิสระที่ประกอบด้วยระบบย่อย A และ B ที่มีพารามิเตอร์

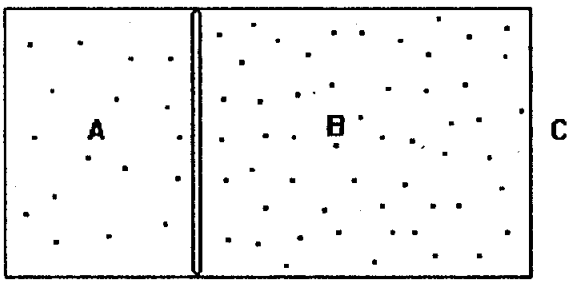
ภายนอกคงที่(ตัวอย่าง เช่น A และ B อาจเป็นชิ้นทองแดงและก้อนน้ำแข็งตามลำดับ)ถ้าให้ A และ B แยกจากกันในอวกาศก็จะไม่แลกเปลี่ยนพลังงานกัน ดังนั้นระบบ C จึงต้องสอดคล้องกับเงื่อนไขบังคับ(constraint)ที่ให้พลังงาน E_A ของระบบ A และพลังงาน E_B ของระบบ B ต่างแยกกันและมีค่าคงที่คล้องจองกับสถานะต่าง ๆ ที่ประกอบกันเป็นระบบรวม C โดยที่ A มีสถานะที่มีพลังงานคงที่ E_{A_i} และ B มีสถานะที่มีพลังงานคงที่ E_{B_i} ถ้ามี Z_C สถานะที่ประกอบกันเป็น C และ C อยู่ในภาวะสมดุลแล้วจะพบว่า C มีความน่าจะเป็นเท่า ๆ กันที่จะพบสถานะเหล่านั้นในแต่ละสถานะ

ทีนี้เรามาพิจารณาว่าระบบย่อย A และระบบย่อย B ถูกนำมาวางให้สัมผัสกันจึงทำให้มีอิสระที่จะแลกเปลี่ยนพลังงานกัน ดังนั้นเงื่อนไขบังคับอันเดิมจึงถูกยกเลิกเนื่องจากพลังงานของระบบย่อย A และ B ไม่แยกกันคงที่อีกแล้วแต่มีผลรวมของพลังงาน(E_A+E_B)หรือพลังงานทั้งหมดของระบบรวมยังมีค่าคงที่ ผลของการยกเลิกเงื่อนไขบังคับเดิมจึงทำให้ระบบรวมมีข้อจำกัดน้อยลงกว่าเดิม ดังนั้นจำนวนสถานะที่ประกอบกันเป็น C ในภาวะปรกติจึงมีค่ามากกว่าเดิมเราให้เป็น Z_{C_f} ดังนั้น(ยกเว้นกรณี $Z_{C_f}=Z_{C_i}$ซึ่งหมายถึงระบบที่มีสถานะเริ่มต้นและสถานะสุดท้ายมีจำนวนเท่ากัน หรือภาวะสมดุลของระบบไม่เปลี่ยนไปตามเงื่อนไขบังคับใหม่)ระบบ C จะไม่อยู่ในภาวะสมดุลหลังจากที่นำ A และ B มาสัมผัสกัน พลังงานของระบบ A และ B จะมีค่าเปลี่ยนแปลง(พลังงานในรูปของพลังงานความร้อนจะถ่ายเทระหว่างกัน)จนกระทั่ง C อยู่ในภาวะสมดุลสุดท้ายซึ่งพบว่ามีความน่าจะเป็นในแต่ละสถานะของ Z_{C_f}สถานะที่ประกอบกันเป็นระบบใหญ่มีค่าเท่ากัน

ถ้าสมมุติระบบย่อย A และ B ถูกทำให้แยกจากกันอีกครั้งก็จะไม่มีการแลกเปลี่ยนพลังงานเกิดขึ้นจริงเข้าเงื่อนไขบังคับเดิมแต่ไม่ทำให้สถานะเริ่มต้นของ C เป็นเหมือนเริ่มต้น(ยกเว้นกรณี $Z_{C_f}=Z_{C_i}$)นั่นคือตอนนี้พลังงานฉลี่ยของ A และ B ในระบบรวมนี้มีค่าต่างไปจากค่าเริ่มต้น E_{A_i} และ E_{B_i} ดังนั้นกระบวนการถ่ายเทความร้อนระหว่างระบบที่เกิดขึ้นจึงเป็นแบบผันกลับไม่ได้

ตัวอย่าง (2)

พิจารณารูปที่ 3.9 ระบบอิสระ C ซึ่งประกอบด้วยแก๊ส 2 ชนิด A และ B อยู่แยกกันด้วยลูกสูบซึ่งถูกยึดไว้ ลูกสูบนี้จึงเสมือนตัวทำให้เกิดเงื่อนไขบังคับให้สถานะที่ประกอบกันเป็น C ประกอบด้วยโมเลกุลแก๊ส A ที่อยู่ภายในปริมาตรคงที่ V_{A_i} และโมเลกุลแก๊ส B อยู่ในปริมาตรคงที่ V_{B_i} ถ้ามีจำนวน Z_{C_i} สถานะที่ประกอบกันเป็น C และถ้า C อยู่ในภาวะสมดุลแล้วจะพบว่าใน C มีความน่า



รูปที่ 3.9 แก๊ส 2 ชนิด A และ B ถูกแยกออกจากกันด้วยลูกสูบที่เลื่อนได้ ระบบรวม C เป็นระบบอิสระที่ประกอบด้วยระบบย่อย A และ B

จะเป็นที่จะพบแต่ละสถานะเหล่านี้เท่า ๆ กัน

ทีนี้พิจารณาว่าลูกสูบไม่ได้ถูกยึดไว้ทำให้ลูกสูบมีอิสระในการเคลื่อนที่ ทำให้ปริมาตรเดิมของแต่ละแก๊ส A และ B ไม่ได้ถูกแบ่งแยกเหมือนตอนเริ่มต้นทำให้จำนวนสถานะที่ประกอบกันเป็น C เพิ่มขึ้นกว่าเดิม สมมุติให้เป็น Z_{cf} เว้นเสียแต่ว่า $Z_{cf}=Z_{ci}$ ระบบ C จะไม่อยู่ในภาวะสมดุลหลังจากที่ไม่ยึดลูกสูบไว้ ลูกสูบจะเลื่อนไปทำให้ปริมาตร A และ B เปลี่ยนแปลงไปจนกว่า C จะสู่ภาวะสมดุลสุดท้ายซึ่งจะพบว่ามีความน่าจะเป็นเท่า ๆ กันในแต่ละสถานะของ Z_{cf} สถานะซึ่งประกอบกันเป็นระบบ และปริมาตรสุดท้ายของแก๊ส A และ B จะมีความดันเฉลี่ยเท่ากันซึ่งจะเป็นตัวบ่งว่าลูกสูบนี้อยู่ในภาวะสมดุลเชิงกลในตำแหน่งสุดท้าย กระบวนการที่เกิดขึ้นนี้จะเห็นได้ชัดว่าถ้า $Z_{cf}>Z_{ci}$ แล้วจะเป็นแบบผันกลับไม่ได้

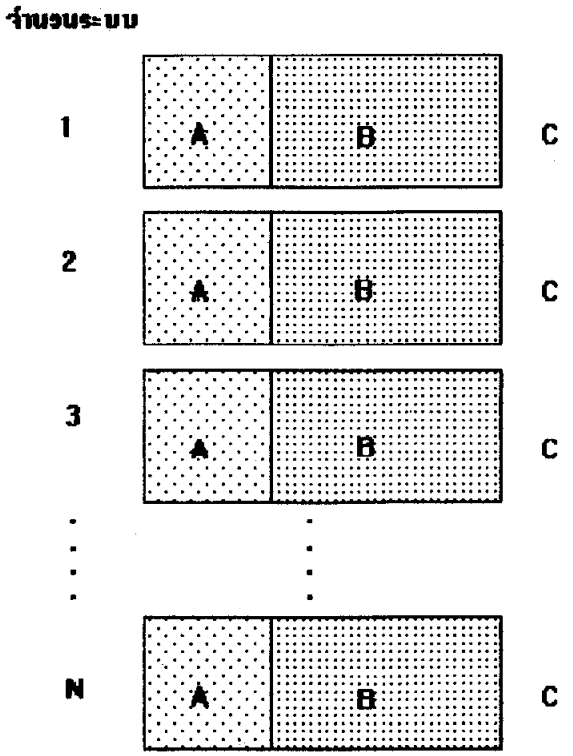
3.7 อันตรกิริยาระหว่างระบบ(Interaction between systems)

จากสองตัวอย่างที่กล่าวมาแล้วในหัวข้อ 3.6 แสดงถึงระบบแมโครสโคปิกเกิดอันตรกิริยาต่อกัน เราจะพิจารณารายละเอียดอื่น ๆ ในเรื่องนี้โดยพิจารณา 2 ระบบแมโครสโคปิก A และ B ที่มีอันตรกิริยาต่อกันหมายถึงมีการแลกเปลี่ยนพลังงานต่อกัน ระบบรวม C เป็นระบบอิสระประกอบด้วยระบบย่อย A และ B ซึ่งมีพลังงานทั้งหมดคงที่ ในการอธิบายอันตรกิริยาระหว่าง A และ B ในเชิงสถิติเราพิจารณากลุ่มของระบบซึ่งประกอบด้วยระบบจำนวนมากที่คล้ายคลึงกันกับ

ระบบรวม C แต่ละระบบประกอบด้วย A และ B ซึ่งมีอันตรกิริยาต่อกัน ดูรูปที่ 3.10 กระบวนการเกิดอันตรกิริยาระหว่าง A และ B ในแต่ละระบบในกลุ่มในรูปที่ 3.10 นั้นไม่ได้ให้ค่าของการถ่ายเทพลังงานเหมือนกันหมด แต่อย่างไรก็ตามเราจะกล่าวถึงความเป็นไปได้ที่จะเกิดการถ่ายเทพลังงานขนาดหนึ่งซึ่งเกิดจากกระบวนการอันตรกิริยา หรือเพื่อให้เข้าใจง่ายขึ้นเราจะพูดถึงการถ่ายเทพลังงานเฉลี่ยที่เกิดจากกระบวนการอันตรกิริยา ดังนั้นในกลุ่มของระบบที่เราจะพิจารณานี้เราให้พลังงานเฉลี่ยเริ่มต้นของ A และ B ก่อนการเกิดกระบวนการอันตรกิริยาเป็น $(E_{A_i})_{ave}$ และ $(E_{B_i})_{ave}$ ตามลำดับ และให้พลังงานเฉลี่ยสุดท้ายของ A และ B หลังกระบวนการอันตรกิริยาเป็น $(E_{A_f})_{ave}$ และเป็น $(E_{B_f})_{ave}$ ตามลำดับ เนื่องจากพลังงานทั้งหมดของระบบอิสระ C ซึ่งประกอบด้วย A และ B มีค่าคงที่ จึงได้

$$(E_{A_f})_{ave}+(E_{B_f})_{ave}=(E_{A_i})_{ave}+(E_{B_i})_{ave} \qquad .....(3.42)$$

ซึ่งก็คือการอนุรักษ์พลังงาน ดังนั้นอาจเขียนใหม่ได้



รูปที่ 3.10 กลุ่มของระบบแบบ C ซึ่งแต่ละระบบประกอบด้วยระบบย่อย A และ B ซึ่งมีอันตรกิริยาต่อกัน

$$(\Delta E_A)_{ave} + (\Delta E_B)_{ave} = 0 \qquad .....(3.43)$$

โดยที่

$$(\Delta E_A)_{ave} = (E_{Af})_{ave} - (E_{Ai})_{ave}$$

และ $$(\Delta E_B)_{ave} = (E_{Bf})_{ave} - (E_{Ai})_{ave} \qquad .....(3.44)$$

แทนพลังงานเฉลี่ยที่เปลี่ยนไปของระบบ A และ B ตามลำดับ

ตอนนี้เราสามารถขยายการอธิบายในหัวข้อ 1.5 ไปถึงแนวทางอื่น ๆ ซึ่งระบบแมโครสโคปิก 2 ระบบ A และ B เกิดอันตรกิริยาต่อกัน เพื่อจุดประสงค์นี้เราจะพิจารณาว่าพารามิเตอร์ภายนอกของระบบเกี่ยวข้องกับการเกิดกระบวนการอันตรกิริยาอย่างไร ดังเคยกล่าวมาแล้วในตอนต้นของหัวข้อ 3.2 พารามิเตอร์ภายนอกของระบบคือพารามิเตอร์แมโครสโคปิก (เช่น สนามแม่เหล็กภายนอก B หรือปริมาตร V)ที่มีผลกระทบต่อการเคลื่อนที่ของอนุภาคในระบบและต่อระดับพลังงานของระบบ พลังงาน E_r ของแต่ละสถานะควอนตัม r ของระบบใด ๆ ขึ้นอยู่กับพารามิเตอร์ภายนอกทุกตัวของระบบ

อันตรกิริยาเชิงความร้อน(Thermal interaction)

อันตรกิริยาที่เกิดขึ้นระหว่างระบบจะดูง่ายขึ้นถ้าพารามิเตอร์ภายนอกทุกตัวของระบบมีค่าคงที่นั่นคือทำให้ระดับพลังงานมีค่าไม่เปลี่ยนแปลง เราเรียกกระบวนการอันตรกิริยาแบบนี้ว่าอันตรกิริยาเชิงความร้อน[ดังตัวอย่าง(1)ในหัวข้อที่แล้ว] ผลที่ได้ก็คือการเพิ่มค่า(+/-)ของพลังงานเฉลี่ยของระบบหนึ่งซึ่งเรียกว่าการดูดกลืนความร้อนโดยระบบนั้นและมักใช้สัญลักษณ์ Q มีค่าซึ่งสอดคล้องกันคือการลด(+/-)ของพลังงานเฉลี่ยของระบบหนึ่งซึ่งเรียกว่าการคายความร้อนจากระบบนั้นโดยค่าของปริมาณจะมีเครื่องหมายตรงข้ามกัน ดังนั้นเราจึงอาจเขียน

$$Q_A = (\Delta E_A)_{ave} \quad \text{และ} \quad Q_B = (\Delta E_B)_{ave} \qquad .....(3.45)$$

เป็นกรณีปริมาณความร้อน Q_A ถูกดูดกลืนโดยระบบ A และปริมาณความร้อน Q_B ถูกดูดกลืนโดยระบบ B ตามลำดับ จากการอนุรักษ์พลังงานสมการ(3.47)เราจะได้ว่า

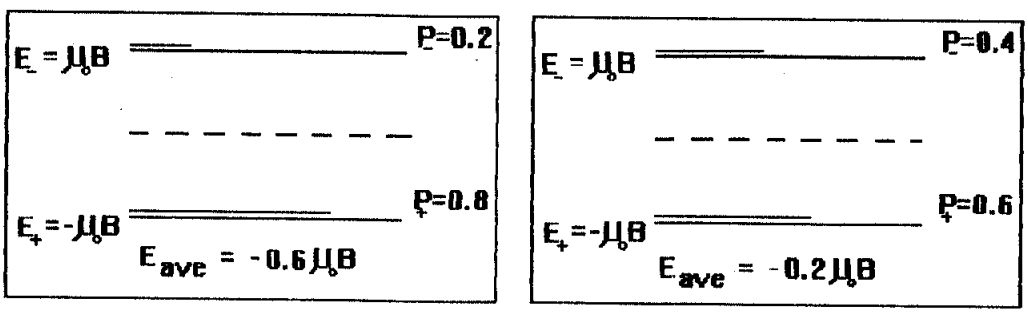
$$Q_A + Q_B = 0 \qquad .....(3.46)$$

หรือ $$Q_A = -Q_B$$

สมการสุดท้ายแสดงถึงความร้อนถูกดูดกลืนโดย A และจะมีค่าเท่ากับความร้อนที่คายออกจาก B สอดคล้องกับที่เคยนิยามไว้ในสมการ(1.9a) ถ้าระบบที่ดูดกลืนความร้อนได้ค่าความร้อนดังกล่าวเป็นบวกกล่าวได้ว่าเป็นระบบที่เย็นกว่า ส่วนระบบที่ดูดกลืนความร้อนได้ค่าความร้อนดังกล่าวออกมาเป็นลบแสดงว่าคายความ

ร้อนจึงถือเป็นระบบที่ร้อนกว่า(hotter system)

ลักษณะการเกิดอันตรกิริยาเชิงความร้อนนั้นพารามิเตอร์ภายนอกทุกตัวมีค่าคงที่ นั่นคือระดับพลังงานของระบบมีค่าไม่เปลี่ยนขณะที่พลังงานระดับอะตอมถูกถ่ายเทจากระบบหนึ่งไปสู่อีกระบบหนึ่ง พลังงานเฉลี่ยของระบบหนึ่งมีค่าเพิ่มขึ้นขณะที่ของอีกระบบหนึ่งลดลงไม่ใช่พลังงานของสถานะควอนตัมที่เป็นไปได้เปลี่ยนไปแต่เป็นเพราะพบว่าระบบหลังจากเกิดอันตรกิริยาแล้วมีโอกาสอยู่ในสถานะที่มีพลังงานสูงขึ้นหรือในสถานะที่มีพลังงานต่ำลงมากกว่ากัน ดูรูปที่ 3.11 เป็นตัวอย่างแสดงผลของอันตรกิริยาเชิงความร้อนที่มีต่อระบบ A ที่ประกอบด้วยอนุภาคสปิน(1/2)ตัวเดียวมีโมเมนต์แม่เหล็ก μ_0 อยู่ในสนามแม่เหล็ก B ในไดอะแกรมแสดงระดับพลังงานที่เป็นไปได้ 2 ระดับของ A สถานะควอนตัมทั้งสองแสดงไว้ด้วย + และ - ซึ่งพลังงานที่สอดคล้องมีค่า E_+ และ E_- มีความน่าจะเป็นที่จะ



รูปที่ 3.11 ผลของอันตรกิริยาเชิงความร้อนที่มีต่อระบบ A ซึ่งมีสปิน(1/2)ตัวเดียว มีโมเมนต์แม่เหล็ก μ_0 อยู่ในสนามแม่เหล็ก B (พารามิเตอร์ภายนอกคงที่) a.สถานะเริ่มต้น b.สมดุลสุดท้ายหลังเกิดอันตรกิริยา

พบ A ในสถานะที่กำหนดดังกล่าวเป็น P_+ และ P_- ตามลำดับโดยมีขนาดไว้ให้เห็นเป็นเส้นติดด้านบนเส้นสถานะนั้น ๆ ระดับพลังงานมีค่าไม่เปลี่ยนแปลงตราบเท่าที่สนามแม่เหล็กที่ผ่านเข้ามา(พารามิเตอร์ภายนอกตัวหนึ่งของระบบ)มีค่าไม่เปลี่ยนแปลง ภาวะเริ่มต้นดูในรูปที่ 3.11a. เป็นกรณีที่สปินตัวหนึ่งซึ่งอยู่ในของแข็งเมื่อเอาของแข็งซึ่งมีสปินนี้จุ่มลงในของเหลวบางชนิดแล้วคอยจนกระทั่งเกิด

ภาวะสมดุลสุดท้ายตามรูปที่ 3.11b. ในกระบวนการนี้ระบบสปิน A ดูดกลืนความร้อนจากระบบ B ซึ่งประกอบด้วยของแข็งและของเหลว ถ้าความน่าจะเป็นนั้นเปลี่ยนไปดังในไดอะแกรมแล้วปริมาณความร้อน Q_A ที่ A ดูดกลืนจึงมีค่า

$$Q_A = -0.3\mu_0 B + 0.9\mu_0 B = 0.6\mu_0 B$$

เมื่อสัญลักษณ์ B ในสมการนี้คือขนาดของสนามแม่เหล็ก B ซึ่งมีค่าคงที่

กระบวนการแอเดียแบติก(Adiabatic process)

อันตรกิริยาเชิงความร้อนระหว่างสองระบบอาจป้องกันได้ถ้าระบบทั้งสองนี้ถูกกั้นให้แยกจากกันให้ดี กล่าวได้ว่าระบบทั้งสองนี้ถูกกั้นไม่ให้มีการถ่ายเทความร้อน หรือเป็นอิสระเชิงแอเดียแบติก(adiabatically insulated)ต่อกันถ้าไม่มีการแลกเปลี่ยนความร้อนต่อกันตลอดเวลาที่พารามิเตอร์ภายนอกมีค่าเหมือนเดิมไม่เปลี่ยนแปลง สภาพการเป็นฉนวนกันความร้อนอาจเกิดขึ้นได้จากการแยกระบบออกห่างจากกันมาก ๆ ในอวกาศหรือใช้ฉนวนหนา ๆ กั้นระหว่างระบบทั้งสอง เช่น การใช้แผ่นไฟเบอร์กลาสส์(fibreglass) เมื่อพบว่าระบบเหล่านี้คงสภาวะสมดุลตั้งแต่เริ่มต้นไม่เปลี่ยนแปลงตราบเท่าที่พารามิเตอร์ภายนอกคงที่ เราจะเรียกตัวกั้นนี้ว่าสารกันความร้อนหรือสารแอเดียแบติก กระบวนการที่เกิดขึ้นขณะที่ระบบถูกกั้นไม่ให้มีการถ่ายเทความร้อนกับระบบอื่น ๆ เราจะเรียกกระบวนการนี้ว่า *กระบวนการแอเดียแบติก*

อันตรกิริยาแอเดียแบติก(Adiabatic interaction)

เมื่อสองระบบ A และ B ถูกกั้นไม่ให้มีการถ่ายเทความร้อนต่อกัน แต่จะมีการแลกเปลี่ยนพลังงานต่อกันได้ถ้าอย่างน้อยที่สุดมีพารามิเตอร์บางตัวเปลี่ยนไปในกระบวนการ เราเรียกกระบวนการนี้ว่าเป็น *อันตรกิริยาแอเดียแบติก* [เช่นในตัวอย่าง(2)ตอนท้ายของหัวข้อ 3.6 ซึ่งลูกสูบเป็นฉนวน]พลังงานเฉลี่ยที่เพิ่มขึ้น(บวกหรือลบ)ของระบบอิสระแบบแอเดียแบติกนี้เราเรียกว่างานเชิงแมโครสโคปิกที่กระทำต่อระบบเราใช้สัญลักษณ์ W ในลักษณะที่สอดคล้องกันพลังงานเฉลี่ยที่ลดลง(บวกหรือลบ)ของระบบเหล่านี้เราเรียกว่างานเชิงแมโครสโคปิกที่ระบบกระทำใช้สัญลักษณ์ -W ดังนั้นเราอาจเขียน

$$W_A = (\Delta E_A)_{\text{ระบบ}} \quad \text{และ} \quad W_B = (\Delta E_B)_{\text{ระบบ}} \qquad \text{.....(3.47)}$$

เป็นค่าของงานที่กระทำต่อระบบ A และงานที่กระทำต่อระบบ B ตามลำดับเมื่อระบบรวม A+B เป็นอิสระ ตามหลักการอนุรักษ์พลังงาน(3.47)จะได้ว่า

$$W_A + W_B = 0 \quad \text{หรือ} \quad W_A = -W_B \qquad \text{.....(3.48)}$$

นั่นคืองานที่กระทำต่อระบบหนึ่งมีค่าเท่ากับงานที่กระทำจากอีกระบบหนึ่ง

เนื่องจากอันตรกิริยาแอเดียแบติกเกี่ยวข้องกับการเปลี่ยนแปลงของพารา-มิเตอร์ภายนอกบางตัวของระบบ อย่างน้อยที่สุดจึงทำให้เกิดมีระดับพลังงานบางระดับของระบบเหล่านี้เปลี่ยนแปลงไปในกระบวนการ ดังนั้นจึงอาจกล่าวว่าพลังงานเฉลี่ยของหนึ่งในหลายระบบที่เกิดอันตรกิริยาต่อกันจะมีค่าเปลี่ยนไป เพราะทั้งสองสาเหตุคือพลังงานของแต่ละสถานะของระบบนั้นเปลี่ยนไปและความน่าจะเป็นที่จะพบสถานะนั้นเปลี่ยนไปด้วยดังนั้นในรูปที่ 3.12 ถ้าให้ระบบสปินตัวเดียวดังกล่าวถูกกั้นไม่ให้มีการถ่ายเทความร้อนและให้สนามแม่เหล็กเปลี่ยนแปลงจาก B ไปเป็น B_1 (หมายถึงพารามิเตอร์ภายนอกเปลี่ยนไป) จะทำให้ระดับพลังงานของระบบสปินนี้เปลี่ยนไปด้วย

สรุปท้ายบท

มีคำนิยามที่ควรจำโดยบางคำอาจซ้ำที่เคยกล่าวมาแล้วแต่นิยามใหม่นี้จะถูกต้องกว่าเดิม ดังนี้

จำนวนแสดงระดับขั้นความเสรี หมายถึงจำนวนเลขควอนตัมต่าง ๆ ที่ใช้อธิบายสถานะไมโครสโคปิกหรือไมโครสเตท(microstate)ของระบบได้อย่างสมบูรณ์ ซึ่งก็คือจำนวนของพิกัดอิสระทั้งหมดของทุกอนุภาคในระบบ

พารามิเตอร์ภายนอก หมายถึงพารามิเตอร์ที่วัดได้แบบแมโครสโคปิกซึ่งมีผลกระทบต่อการเคลื่อนที่ของอนุภาคและพลังงานในสถานะต่าง ๆ ของระบบ

สมดุล กล่าวได้ว่าระบบอิสระจะอยู่ในภาวะสมดุลถ้าความน่าจะเป็นที่จะพบระบบนี้อยู่ในสถานะใด ๆ ของสถานะที่จะเป็นไปได้ต่าง ๆไม่เปลี่ยนแปลงไปกับเวลา (หมายถึง ค่าเฉลี่ยของพารามิเตอร์แบบแมโครสโคปิกทุกตัวของระบบไม่เปลี่ยนแปลงไปกับเวลา)

เงื่อนไขบังคับ หมายถึงเงื่อนไขแบบแมโครสโคปิกซึ่งใช้บังคับระบบ

กระบวนการผันกลับไม่ได้ หมายถึงกระบวนการที่ไม่สามารถทำให้กลุ่มของระบบอิสระกลับสู่สภาวะเริ่มต้นได้โดยอาศัยเงื่อนไขบังคับปรกติ

อันตรกิริยาเชิงความร้อน หมายถึงอันตรกิริยาที่เกิดขึ้นขณะพารามิเตอร์ภายนอก (ระดับพลังงาน)ของระบบที่เกิดอันตรกิริยาต่อกันมีค่าคงที่

กระบวนการแอเดียแบติก หมายถึงกระบวนการที่เกิดขึ้นขณะที่ระบบถูกกั้นไม่ให้มีการถ่ายเทความร้อนกับระบบอื่น ๆ

อันตรกิริยาแอเดียแบติก หมายถึงอันตรกิริยาที่เกิดขณะระบบที่เกิดอันตรกิริยาถูกกั้นไม่ให้มีการถ่ายเทความร้อนต่อกัน ในกรณีนี้กระบวนการอันตรกิริยาจะเกี่ยว

ข้องกับการเปลี่ยนแปลงพารามิเตอร์ภายนอกบางตัวของระบบเหล่านี้

แบบฝึกหัด

1. พิจารณาระบบสปินแบบที่อธิบายในตาราง 3.3 สมมุติว่าเมื่อระบบ a และ b เริ่มต้นแยกกันอยู่ วัดโมเมนต์แม่เหล็กทั้งหมดของ a ได้ $-3\mu_0 B$ และโมเมนต์แม่เหล็กทั้งหมดของ b ได้ $+4\mu_0 B$ ทีนี้ถ้านำมาสัมผัสกันเชิงความร้อนแล้วปล่อยให้มีการแลกเปลี่ยนพลังงานต่อกัน จนกระทั่งสู่ภาวะสมดุลสุดท้าย ภายใต้เงื่อนไขเหล่านี้จงคำนวณ
   1.1 ความน่าจะเป็น P(M) ที่จะพบว่าโมเมนต์แม่เหล็กทั้งหมดของระบบ a มีค่าที่จะเป็นไปได้ M ใด ๆ
   1.2 ค่าเฉลี่ยของโมเมนต์แม่เหล็กทั้งหมด M_{ave} ของระบบ a
   1.3 สมมุติว่าตอนนี้ระบบถูกแยกอีกครั้งแต่ไม่ให้มีการแลกเปลี่ยนพลังงานระหว่างกันอีกแล้ว ให้หาค่า P(M)และ M ของระบบ a หลังการแยกกันแล้ว
2. พิจารณาระบบ A ประกอบด้วยสปิน(1/2)ตัวหนึ่งซึ่งมีโมเมนต์แม่เหล็ก μ_0 และระบบ B ที่ประกอบด้วยสปิน(1/2)สามตัวซึ่งแต่ละตัวมีโมเมนต์แม่เหล็ก μ_0 โดยทั้งสองระบบอยู่ในสนามแม่เหล็ก B เดียวกัน ให้ระบบทั้งสองสัมผัสกันเชิงความร้อนจึงมีอิสระที่จะแลกเปลี่ยนพลังงานต่อกัน ถ้าสมมุติว่าเมื่อโมเมนต์ของ A ชี้ขึ้น(หมายถึง A อยู่ในสถานะ +)จะมีสองโมเมนต์ของ B ชี้ขึ้นส่วนอีกหนึ่งโมเมนต์ที่เหลือชี้ลง ให้นับจำนวนสถานะทั้งหมดที่ประกอบกันเป็นระบบรวม A+B เมื่อโมเมนต์ของ A ชี้ขึ้นและเมื่อชี้ลง แล้วคำนวณหาอัตราส่วน P_-/P_+ เมื่อ P_- คือความน่าจะเป็นที่โมเมนต์ของ A ชี้ลง และ P_+ คือความน่าจะเป็นที่โมเมนต์ของ A ชี้ขึ้น โดยสมมุติว่าระบบรวม A+B เป็นระบบอิสระ
3. จากปัญหาในข้อที่ 2 เราพิจารณาให้เป็นกรณีทั่วไปได้ โดยให้ระบบ B ประกอบด้วยสปิน(1/2)จำนวนมากสมมุติมีจำนวน N แต่ละตัวมีโมเมนต์แม่เหล็ก μ_0 ส่วนระบบ A เหมือนข้อที่ 2 คือมีสปิน(1/2)ตัวเดียวโดยมีโมเมนต์แม่เหล็ก μ_0 ทั้งระบบ A และ B อยู่ในสนามแม่เหล็ก B เดียวกันและให้สัมผัสกันเชิงความร้อนจึงมีอิสระที่จะแลกเปลี่ยนพลังงานต่อกัน เมื่อโมเมนต์ของ A ชี้ขึ้นมี n โมเมนต์ของ B ชี้ขึ้น ที่เหลือ $n'=N-n$ โมเมนต์ของ B ชี้ลง

3.1 เมื่อโมเมนต์ของ A ชี้ขึ้นให้นับจำนวนสถานะที่ประกอบกันเป็นระบบรวม A+B นั่นก็คือหาจำนวนวิธีที่ N สปินของ B จะเรียงตัวกันโดยมี n สปินชี้ขึ้นและ n' สปินชี้ลง

3.2 ทีนี้สมมุติว่าโมเมนต์ของ A ชี้ลงพลังงานทั้งหมดของระบบรวม A+B ยังคงไม่เปลี่ยนแปลง ให้หาจำนวนโมเมนต์ของ B ที่ชี้ขึ้นและที่ชี้ลงแล้วให้หาจำนวนสถานะที่ประกอบกันเป็นระบบรวม A+B

3.3 ให้คำนวนหาอัตราส่วน P_-/P_+ เมื่อ P_- คือความนจะเป็นที่โมเมนต์ของ A ชี้ลงและ P_+ คือความน่าจะเป็นที่โมเมนต์ของ A ชี้ขึ้น หาคำตอบโดยพิจารณา $n>>1$ และ $n'>>1$ และถ้า $n>n'$ แล้วอัตราส่วน P_-/P_+ จะมีค่ามากกว่าหรือน้อยกว่า 1

4. จากข้อ 3 สมมุติว่าโมเมนต์แม่เหล็กของ A มีค่า $2\mu_0$ ให้คำนวณหาอัตราส่วน P_-/P_+ ใหม่อีกครั้ง

5. จากโจทย์ที่ผ่านมาเราสามารถนำไปสู่กรณีทั่วไปได้โดยพิจารณาระบบ A ซึ่งอาจเป็นอะตอมเดี่ยวหรือระบบแมโครสโคปิก สมมุติว่าระบบ A นี้สัมผัสเชิงความร้อนกับระบบ B ในสนามแม่เหล็ก B โดยมีอิสระที่จะแลกเปลี่ยนพลังงานต่อกัน ระบบ B ประกอบด้วยสปิน(1/2)จำนวน N ตัวซึ่งแต่ละตัวมีโมเมนต์แม่เหล็ก μ_0 และให้ N มีค่าโตมากเมื่อเทียบกับจำนวนของระดับชั้นความเสรีของระบบ A เมื่อระบบ A อยู่ในสถานะต่ำสุดที่ระดับพลังงาน E_0 ให้มี n โมเมนต์ของ B ชี้ขึ้น ส่วนที่เหลือ $n'= N-n$ โมเมนต์ของ B ชี้ลง ในที่นี้เราให้ $n>>1$ และให้ $n'>>1$

5.1 เมื่อระบบ A อยู่ในสถานะต่ำสุดที่พลังงาน E_0 ให้หาจำนวนสถานะที่ประกอบกันเป็นระบบรวม A+B

5.2 ทีนี้ถ้าสมมุติว่าระบบ A อยู่ในสถานะอื่น ๆ ให้เป็น r โดยมีระดับพลังงาน E_r ซึ่งมีค่ามากกว่า E_0 เพื่อให้กฎการอนุรักษ์พลังงานคงอยู่พลังงานทั้งหมดของระบบรวม A+B จะมีจำนวน$(n+\Delta n)$โมเมนต์ของ B ที่ชี้ขึ้นและมี$(n-\Delta n)$โมเมนต์ของ B ที่ชี้ลง ให้หา Δn ในพจน์ของพลังงานที่เปลี่ยนไป(E_r-E_0)ให้สมมุติว่า$(E_r-E_0)>>\mu_0 B$

5.3 ถ้าให้ P_0 คือความน่าจะเป็นที่ระบบ A อยู่ในสถานะพลังงาน E_0 และ P_r คือความน่าจะเป็นที่ระบบ A จะอยู่ในสถานะพลังงาน E_r ให้หาอัตราส่วน P_r/P_0 ให้ใช้การประมาณ $\Delta n<<n$ และ $\Delta n<<n'$

5.4 ให้ใช้คำตอบที่หาได้แสดงว่า ความน่าจะเป็น P_r ซึ่งจะพบระบบ A

อยู่ในสถานะ r ซึ่งมีระดับพลังงาน E_r อยู่ในรูป

$$P_r = C \exp(-\beta E_r)$$

โดยที่ C คือค่าคงที่ β อยู่ในพจน์ของ $\mu_0 B$ และอัตราส่วน n/n'

5.5 ถ้า n>n'แล้ว β มีค่าบวกหรือลบถ้าสมมุติว่าระบบ A อยู่ในสถานะควอนตัม r ซึ่งมีสถานะที่ติดกันมีระดับพลังงานห่างเท่า ๆ กันเป็นปริมาณ b เช่น ระบบ A อาจเป็นตัวแกว่งกวัดฮาร์โมนิกธรรมดา (simple harmonic oscillator) ดังนั้น e=a+br เมื่อ r=0 ,1,2,3,...และ a คือค่าคงที่ ให้เปรียบเทียบความน่าจะเป็นที่จะพบว่าระบบ A อยู่ในสถานะใดสถานะหนึ่งในสถานะเหล่านั้นกับที่จะพบในสถานะต่ำสุด(หรือ r=0)

6. พิจารณาอนุภาคตัวหนึ่งมวล m ถูกขังไว้ในกล่องลูกบาศก์ที่มีด้านยาว L_x, L_y และ L_z ให้อนุภาคตัวนี้อยู่ในสถานะควอนตัม r ค่าหนึ่งซึ่งแทนเลขควอนตัม 3 ตัวค่าหนึ่งคือ n_x, n_y, n_z ซึ่งพลังงาน E_r ของสถานะนี้มีค่าตามสมการ (3.15) เมื่ออนุภาคอยู่ในสถานะ r ค่าหนึ่งมีแรงกระทำต่อผนังกล่องด้านขวา(ที่ตำแหน่งผนัง $x=L_x$)ด้วยแรง F_r ในทิศทาง x ดังนั้นจึงมีแรงย้อนต่ออนุภาคด้วยแรง $-F_r$ (ในทิศทาง -x) ถ้าผนังกล่องด้านขวาเลื่อนไปทางขวาช้า ๆ ด้วยปริมาณ dL_x งานที่กระทำต่ออนุภาคในสถานะนี้จึงมีค่า $-F_r dL_x$ ซึ่งมีค่าเท่ากับงานที่เพิ่มขึ้น dE_r ของอนุภาคในสถานะนี้ ดังนั้นจะได้

$$dE_r = -F_r dL_x \qquad \ldots\ldots\ldots\ldots (1)$$

แรง F_r ที่กระทำโดยอนุภาคซึ่งอยู่ในสถานะ r สัมพันธ์กับพลังงาน E_r ของอนุภาคในสถานะนั้นโดย

$$F_r = -\partial E_r / \partial L_x \qquad \ldots\ldots\ldots\ldots (2)$$

เราใช้อนุพันธ์ย่อย(partial derivative)เนื่องจากสมมุติว่าขนาด L_y และ L_z ขณะหาสมการ(2)มีค่าคงที่

6.1 ให้ใช้สมการ(2)และพลังงานในสมการ(3.15)หาแรง F_r ที่อนุภาคกระทำต่อผนังด้านขวาเมื่ออนุภาคอยู่ในสถานะที่กำหนดให้ n_x, n_y และ n_z

6.2 สมมุติว่าอนุภาคดังกล่าวไม่ได้อยู่ตัวเดียวแต่เป็นหนึ่งในหลายอนุภาคที่ประกอบกันเป็นแก๊สในถังจึงมีอันตรกิริยาต่อกันเล็กน้อย อนุภาคตัวนี้จึงอาจอยู่ในสถานะใด ๆในหลายสถานะต่าง ๆ กัน n_x, n_y และ

n_z ให้หาแรงเฉลี่ย F_{ave} ของอนุภาคในพจน์ของ $(n_x)^2_{ave}$ เพื่อให้ง่ายสมมุติว่ากล่องนี้มีลักษณะเป็นลูกบาศก์ด้านเท่ากัน $L_x=L_y=L_z=L$ จากลักษณะสมมาตรนี้จึงได้ $(n_x)^2_{ave}=(n_y)^2_{ave}=(n_z)^2_{ave}$ ให้ใช้ผลที่ได้นี้หาค่า F_{ave} ในพจน์ของพลังงานเฉลี่ย E_{ave} ของอนุภาค

6.3 ถ้าในแก๊สนี้มีอนุภาคที่เหมือนกันอยู่จำนวน N อนุภาค แรงเฉลี่ยที่เกิดจากทุกอนุภาคจึงมีค่า $N.F_{ave}$ ให้แสดงว่าความดันเฉลี่ย P_{ave} ของแก๊ส(หมายถึงแรงเฉลี่ยของแก๊สที่กระทำต่อพื้นที่ผนัง)มีค่า

$$P_{ave} = (2/3)N\ E_{ave}/V \qquad .....(3)$$

ให้สังเกตว่าผลที่ได้นี้เป็นการคำนวนตามทฤษฎีกลศาสตร์ควอนตัมซึ่งสอดคล้องกับสมการ(1.12)ซึ่งได้โดยการประมาณในกลศาสตร์แผนเดิม

7. จากผลซึ่งได้ในสมการ(3)ของโจทย์ข้อ 6 ทำให้เราสามารถคำนวณหาพลังงานเฉลี่ยของแก๊สต่อโมเลกุลได้ เช่นกรณีแก๊สไนโตรเจน(N_2)ที่อุณหภูมิห้องจากความหนาแน่นและความดันแก๊สที่ทราบทำให้เราได้พลังงานเฉลี่ย E_{ave} ของแก๊สนี้หนึ่งโมเลกุลมีค่าตามสมการ(1.14)ซึ่งมีค่าประมาณ $6x10^{-21}$ จูล

7.1 ให้ใช้สมการ(3.31)คำนวณหาจำนวนสถานะที่จะมีได้ $\phi(E)$ที่มีพลังงานน้อยกว่าค่า E_{ave} ของโมเลกุลตัวหนึ่งในกล่องที่มีปริมาตรหนึ่งลิตร(10^3 cm^3)

7.2 พิจารณาพลังงานช่วงน้อย ๆ $\delta E=10^{-31}$จูล ซึ่งมีค่าน้อยกว่า E_{ave} ของโมเลกุลหนึ่งมาก ให้คำนวณหาจำนวนสถานะ Z(E) ที่จะเป็นไปได้ของโมเลกุลซึ่งมีพลังงานอยู่ในช่วง E_{ave} และ $E_{ave}+\delta E$

7.3 ให้แสดงว่าจำนวนสถานะที่ได้มีค่าโตมากแม้ว่าช่วงของพลังงาน δE จะมีค่าน้อย