

บทที่ 8
กลศาสตร์ควอนตัมเชิงสถิติเบื้องต้น
(Quantum Statistics)

บทที่ 8

กลศาสตร์ควอนตัมเชิงสถิติเบื้องต้น

(Introduction to Quantum Statistics)

วัตถุประสงค์

1. ให้สามารถคำนวณระบบฟิสิกส์เชิงสถิติ โดยใช้สถิติยุคเก่า
2. ให้สามารถเลือกใช้สถิติของระบบควอนตัม และคำนวณระบบควอนตัมอย่างง่าย โดยใช้วิธีทางสถิติของ โบส-ไอน์สไตน์ และเฟอร์มิดิรค์ได้
3. ให้คำนวณ เคนซิติ แมททริกซ์ ของปัญหาควอนตัมอย่างง่ายได้

8.1 บทนำ

วิชากลศาสตร์เชิงสถิติคิดค้นขึ้นเป็นครั้งแรกเมื่อประมาณ 100 ปีมาแล้ว โดยนักฟิสิกส์สองท่านคือ โบลทซ์แมนน์ (Boltzmann) แห่งเยอรมันนี และจิบบส์ (Gibbs) แห่งสหรัฐอเมริกา งานในยุคเริ่มต้นให้คำตอบถูกต้องในบางเรื่อง แต่ในบางเรื่องก็ให้คำตอบไม่ตรงกับค่าที่ได้จากการทดลอง แต่ก็ไม่ได้ผิดมากมายจนถึงกับต้องล้มเลิกทฤษฎี ในบทนี้เราจะศึกษาเกี่ยวกับงานซึ่งทำให้มีการพัฒนากลศาสตร์ควอนตัมเชิงสถิติขึ้น โดยจะศึกษาให้ใกล้เคียงกับประวัติการพัฒนากการของวิชานี้

8.2 วิธีทางสถิติของแมกซ์เวลล์และโบลทซ์แมนน์

(The Maxwell – Boltzmann Statistics)

ในวิชากลศาสตร์เชิงสถิติ เราสมมติว่าสารประกอบขึ้นด้วยอนุภาคเล็ก ๆ คือ โมเลกุล แต่จะไม่คำนึงถึงการที่โมเลกุลกระทบกันเอง หรือกระทบกับผนัง หากแต่ใช้

ประโยชน์ที่ว่าจำนวนโมเลกุลในปริมาตรที่กำหนดให้มีจำนวนมาก ทำให้สามารถศึกษาคุณสมบัติของสสารเชิงสถิติได้แม่นยำในบางประการ

8.2.1 เฟสสเปซ (Phase Space)

ระบบที่ง่ายที่สุดซึ่งจะศึกษาได้เมื่อพิจารณาจากวิธีทางสถิติก็คือ ระบบของก๊าซ ซึ่งมีอะตอมเดียวในหนึ่งโมเลกุล ถ้าเราต้องการจะรู้สถานะของก๊าซนั้น เราจำเป็นต้องรู้ปริมาณต่อไปนี้คือ พิกัดของตำแหน่ง (x, y, z) และพิกัดของความเร็ว (v_x, v_y, v_z) คำว่า พิกัดของความเร็วหมายถึงว่าเราเอาความเร็วของอนุภาคมาเขียนเป็นตัวเลขขึ้นชุดหนึ่ง ให้มีสามค่าจากทิศซึ่งอนุภาคนั้นเคลื่อนที่ไปทางแนวแกน x , แกน y และแกน z พิกัดของตำแหน่งและพิกัดของความเร็วกำหนดตำแหน่งของจุดในหกมิติ ซึ่งเราเรียกว่า เฟสสเปซ หรือ six – dimensional hyperspace

เราจะแบ่งเฟสสเปซออกเป็นปริมาตรเล็ก ๆ ซึ่งมีหกด้านคือ dx, dy, dz, dv_x, dv_y และ dv_z ปริมาตรเล็ก ๆ เหล่านี้เราจะเรียกว่า เซลล์ ปริมาตรของแต่ละเซลล์จะเล็กเมื่อเทียบกับปริมาตรปกติและความเร็วของอนุภาค แต่ว่าจะโตพอที่จะมีจำนวนจุดในเฟสสเปซนั้น ๆ มากพอที่จะใช้วิธีทางสถิติ ดังนั้น ทุก ๆ โมเลกุลจะมีจุดซึ่งแทนโมเลกุลนั้น ๆ ในเฟสสเปซ เราจะให้ตัวเลข $1, 2, \dots, i, \dots$ เป็นตัวเลขบอกเซลล์ว่าเป็นเซลล์ที่เท่าไร และ $N_1, N_2, \dots, N_i, \dots$ เป็นตัวเลขที่บอกจำนวนจุดในเซลล์แต่ละเซลล์ นั่นคือ ในเซลล์ที่หนึ่งจะมีจำนวนจุดอยู่ N_1 ในเซลล์ที่สองจะมีจำนวนจุดอยู่ N_2 ไปตามลำดับ ในแต่ละเซลล์มีปริมาตรเท่า ๆ กัน ซึ่งเราจะแทนด้วย H ดังนั้น ความหนาแน่นของจุดในเซลล์ที่ i คือ

$$D = \frac{N_i}{H} \quad (8-1)$$

8.2.2 สถานะไมโครและสถานะแมโคร

(Microstates and Macrostates)

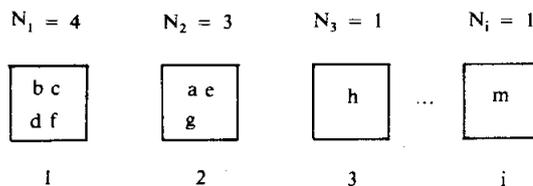
ถ้าหากเรากำหนดตำแหน่งและความเร็วของโมเลกุล โดยกำหนดความคลาดเคลื่อนไว้ภายในดิฟเฟอเรนเชียล dx, dy, dz, dv_x, dv_y และ dv_z พุคอีกนัยหนึ่งก็คือเรารู้ว่า อนุภาคอยู่ระหว่าง x และ $x \pm dx$ ทางแนวแกน x, y และ $y \pm dy$ ทางแนวแกน y, z และ $z \pm dz$ ทางแนวแกน z อนุภาคนั้นมีความเร็วอยู่ระหว่าง v_x และ $v_x \pm dv_x$ ทางแนวแกน x ฯลฯ ถ้าเรารู้อย่างนี้แสดงว่าเรารู้สถานะไมโครของอนุภาค หรือถ้าจะนับเป็นระบบก็เท่ากับเรารู้สถานะไมโครของระบบนั้น ๆ

แต่ถ้าหากว่าเรามีเซลล์อยู่อันหนึ่ง มีโมเลกุลอยู่ห้าโมเลกุล ตลอดเวลาเราทราบว่า โมเลกุลสามโมเลกุลอยู่ในเซลล์ แต่อีกสองโมเลกุลอยู่ภายนอกเซลล์ เราไม่ทราบรายละเอียดว่าโมเลกุลใดอยู่ใน และโมเลกุลใดอยู่ภายนอก อย่างนี้เรียกว่าเรารู้สถานะแมคโครของระบบ

สถานะแมคโครเป็นตัวกำหนดปริมาณที่เราสังเกตได้ เช่น ความหนาแน่น เพราะความหนาแน่นขึ้นกับปริมาณของโมเลกุลในปริมาตรที่กำหนดให้ โดยไม่จำเป็นว่าจะต้องเป็นโมเลกุลใด หรือความกดดัน ซึ่งเกิดจากการที่โมเลกุลกลุ่มหนึ่งมีความเร็วที่กำหนดให้ แต่ไม่จำเป็นว่าจะต้องเป็นโมเลกุลใดโมเลกุลหนึ่งโดยเฉพาะ

จะเห็นว่าจำนวนจุดบอกเฟสภายในเซลล์ซึ่งเราแทนด้วย N_i ในสมการที่ (8-1) เป็นตัวกำหนดสถานะแมคโคร

ตัวอย่างอีกตัวอย่างหนึ่งซึ่งแสดงให้เห็นความแตกต่างระหว่างสถานะไมโคร และสถานะแมคโครก็คือ สมมติว่าเรามีเซลล์อยู่ชุดหนึ่ง ซึ่งเราจะเรียกว่าเซลล์ที่ 1, ที่ 2, ... ไปตามลำดับ (ดูรูปที่ 8-1) เซลล์ที่หนึ่งมีจำนวนอนุภาคอยู่ N_1 เซลล์ที่สองมีอนุภาคอยู่ N_2 ไปตามลำดับเช่นกัน สมมติว่าจุดในเฟสสเปซแทนได้ด้วยอักษร a, b, c, ... ไปตามลำดับ สมมติว่าเรารู้ว่า b, c, d, f อยู่ในเซลล์ที่หนึ่ง a e g อยู่ในเซลล์ที่สอง h อยู่ในเซลล์ที่สาม m อยู่ในเซลล์ที่ i อย่างนี้แสดงว่าเรารู้สถานะไมโครของระบบในตัวอย่างนี้



รูปที่ (8-1)

แต่ถ้าหากเรารู้เพียงว่าในเซลล์ที่หนึ่งมีอนุภาคอยู่ 4 ตัว ในเซลล์ที่สองมีอนุภาคอยู่ 3 ตัว ในเซลล์ที่สามมีอนุภาคอยู่ 1 ตัว และในเซลล์ที่ i มีอนุภาคอยู่หนึ่งตัว การรู้อย่างนี้เรียกว่าการกำหนดสถานะแมคโครของระบบนี้

เมื่อเวลาผ่านไป สถานะไมโครก็จะเปลี่ยนแปลงเรื่อยไป ซึ่งทำให้สถานะแมคโครเปลี่ยนไปด้วยในบางกรณี สถานะแมคโครซึ่งมีสถานะไมโครมากที่สุดจะเป็นสถานะซึ่งเกิดขึ้นบ่อยที่สุด

8.2.3 ความน่าจะเป็นทางเทอร์โมไดนามิกส์ (Thermodynamic Probability)

ความน่าจะเป็นทางเทอร์โมไดนามิกส์ คือ จำนวนสถานะไมโครซึ่งทำให้เกิดสถานะแมโครสถานะหนึ่ง ซึ่งจะเห็นจากตัวอย่างดังนี้ สมมติว่ามีเซลล์อยู่สองเซลล์ในเฟสสเปซ ซึ่งต่อไปจะเรียกว่า เซลล์ i และเซลล์ j ให้ N_i และ N_j เป็นจำนวนจุดบอกเฟสในเซลล์ i และเซลล์ j ตามลำดับ ให้ a, b, c และ d แทนจุดบอกเฟส จะเห็นว่าสถานะแมโครจะเป็นได้ ดังนี้ (รูปที่ 8-2)

N_i	4	3	2	1	0
N_j	0	1	2	3	4

รูปที่ (8-2)

จากรูปที่ (8-2) สมมติว่าเราสนใจสถานะแมโครซึ่งมี $N_i = N_j = 2$ จะเห็นว่าสถานะไมโครมีลักษณะดังนี้ (รูปที่ 8-3)

เซลล์ที่ i	ab	ac	ad	bc	bd	cd	$N_i = 2$
เซลล์ที่ j	cd	bd	bc	ad	ac	ab	$N_j = 2$

รูปที่ (8-3)

จะเห็นว่า จำนวนสถานะไมโครเมื่อสถานะแมโครมี $N_i = N_j = 2$ คือ 6 ดังนั้น ในสถานะแมโครนี้ ความน่าจะเป็นทางเทอร์โมไดนามิกส์ (W) คือ

$$W = 6 \quad (8-2)$$

การเปลี่ยนลำดับก่อนหลังของจุดบอกเฟสในแต่ละเซลล์ ไม่ทำให้สถานะไมโครเปลี่ยนไป ในแต่ละสถานะแมโคร เราอาจจะหาจำนวนสถานะไมโครได้โดยการหาจำนวนการจัด (permutation) ของจุดบอกเฟส ทั้งนี้ ไม่นับสถานะไมโครซึ่งเกิดจากการเปลี่ยนลำดับของจุดบอกเฟส เช่น ในตัวอย่างที่กล่าวมาแล้ว จำนวนจุดบอกเฟสทั้งหมดมี 4 จุด จุดแรกนั้นเราสามารถจะเลือกได้ 4 วิธี จุดที่สองก็จะเลือกได้ 3 วิธี จุดที่สามเลือกได้ 2 วิธี และจุดที่สี่ซึ่งเป็นจุดสุดท้ายสามารถเลือกได้ 1 วิธี ดังนั้น วิธีทั้งหมดที่จะเลือกจุด 4 จุดก็คือ $4 \times 3 \times 2 \times 1 = 24$ แต่เนื่องจากในแต่ละเซลล์มี 2 จุดบอกเฟส ดังนั้น ในแต่ละเซลล์จะมีวิธีที่ซ้ำกัน เนื่องจากการเปลี่ยนลำดับอยู่ $2 \times 1 = 2$ วิธี เรามียู่ทั้งหมดสองเซลล์ จำนวนวิธีซึ่งเกิดจากการ

เปลี่ยนลำดับจุดบอกเฟสจึงเป็น 4 เหลือจำนวนสถานะไมโครจริง ๆ เพียง $\frac{24}{4} = 6$ เท่า กับผลที่ได้ในสมการที่ (8-2)

ถ้าหากเรามีจุดบอกเฟสอยู่ N จุด ในเซลล์ที่หนึ่งมีจุดบอกเฟสอยู่ N_1 จุด ในเซลล์ที่สองมีจุดบอกเฟสอยู่ N_2 จุด ไปตามลำดับ จะเห็นว่าในกรณีทั่วไปนี้ ความน่าจะเป็นทางเทอร์โมไดนามิกส์ (W) คือ

$$W = \frac{N!}{N_1! N_2! \dots} = \frac{N!}{\pi N_i!} \quad (8-5)$$

เมื่อ

$$\pi N_i! = N_1! N_2! \dots$$

ในตัวอย่างรูป (8-2) เราอาจจะหาความน่าจะเป็นทางเทอร์โมไดนามิกส์ได้ดังนี้

$$W(N_i = 4, N_j = 0) = \frac{4!}{4! 0!} = 1$$

$$W(N_i = 3, N_j = 1) = \frac{4!}{3! 1!} = 4$$

$$W(N_i = 2, N_j = 2) = \frac{4!}{2! 2!} = 6$$

$$W(N_i = 1, N_j = 3) = \frac{4!}{1! 3!} = 4$$

$$W(N_i = 0, N_j = 4) = \frac{4!}{0! 4!} = 1$$

จำนวนสถานะไมโครทั้งหมดจึงเป็น 16 สถานะ ทุกสถานะไมโครมีความน่าจะเป็นที่จะเกิดขึ้นเท่า ๆ กัน จะเห็นว่า $W(N_i = 4, N_j = 0) = W(N_i = 0, N_j = 4)$ แต่ละสถานะมีโอกาสจะเกิดขึ้น $\frac{1}{16}$ ของการเกิดขึ้นทั้งหมด, $W(N_i = 3, N_j = 1) = W(N_i = 1, N_j = 3)$ แต่ละสถานะมีโอกาสจะเกิดขึ้น $\frac{1}{4}$ ของการเกิดขึ้นทั้งหมด ส่วนสถานะไมโคร $W(N_i = 2 = N_j)$ มีโอกาสจะเกิดขึ้น $\frac{3}{8}$ ของการเกิดขึ้นทั้งหมด

ถ้าหากเราจะพิจารณาความน่าจะเป็นทางเทอร์โมไดนามิกส์ต่อไปอีกเล็กน้อย เราก็อาจจะหาจำนวนจุดบอกเฟส N_i ในรูปของสมการซึ่งมีประโยชน์มากในการคำนวณทางเทอร์โมไดนามิกส์ได้ดังนี้

จากสมการที่ (8-5) หาลอการิทึมของสมการได้

$$\ln W = \ln(N!) - \ln \pi N_i! \quad (8-6)$$

ใช้ค่าประมาณของสเตอร์ลิง (ดูแบบฝึกหัดข้อที่ 1) แทนค่าลอการิทึมในสมการที่ (8-6) ได้ว่า

$$\begin{aligned} \ln W &= N \ln N - \sum_i \ln(N_i!) - N \\ &= N \ln N - \sum_i (N_i \ln N_i - N_i) - N \\ &= N \ln N - \sum_i N_i \ln N_i \end{aligned} \quad (8-7)$$

ให้ W^0 แทนความน่าจะเป็นทางเทอร์โมไดนามิกส์ซึ่งมีค่าสูงสุด เมื่อสถานะของระบบ อยู่ในสถานะ W^0 แล้ว การเปลี่ยนแปลงจากสถานะนี้ทำให้ดีฟเฟอเรนเชียลซึ่งแสดงการเปลี่ยนแปลงนั้นเป็นศูนย์ เพราะฟังก์ชัน W เปลี่ยนไปจากค่าสูงสุด นั่นคือ

$$\delta W^0 = 0 \quad (8-8)$$

ถ้าหากสมการที่ (8-8) เป็นจริงแล้ว สมการต่อไปนี้จะยอมเป็นจริงด้วย

$$\delta \ln W^0 = 0 \quad (8-9)$$

แทนค่าสมการที่ (8-9) ลงในสมการที่ (8-7)

$$\delta \ln W^0 = - \sum_i (\delta N_i) \ln N_i - \sum_i N_i (\delta \ln N_i) \quad (8-10)$$

แต่เนื่องจากว่า $\sum_i N_i (\delta \ln N_i) = \sum_i \frac{N_i}{N_i} \delta N_i = \sum_i \delta N_i = 0$ เพราะปริมาณของอนุภาคเป็นจำนวนจำกัด อนุภาคย่อมไม่หายหรือเพิ่มขึ้นในระบบเป็นส่วนรวม แต่อนุภาคอาจจะหายจากเซลล์หนึ่ง แล้วไปเพิ่มขึ้นในอีกเซลล์หนึ่ง ดังนั้น จะเห็นว่าจากสมการที่ (8-10)

$$\begin{aligned} \sum_i (\delta N_i) \ln N_i &= 0 \\ &= \delta N_1 \ln N_1 + \delta N_2 \ln N_2 + \dots + \delta N_i \ln N_i + \dots \end{aligned} \quad (8-11)$$

จะเห็นว่า δN_i ไม่ใช่ตัวแปรอิสระ เพราะอนุภาคที่หายไปจากเซลล์หนึ่งจะไปเพิ่มขึ้นที่เซลล์อื่น สภาพอย่างนี้เขียนเป็นภาษาคณิตศาสตร์ได้ดังนี้

$$\delta N = \sum_i \delta N_i = \delta N_1 + \delta N_2 + \dots + \delta N_i + \dots = 0 \quad (8-12)$$

สมการที่ (8-12) เรียกว่าสมการเงื่อนไข (condition equation) นอกจากนี้ยังมีสมการเงื่อนไข

อีกอันหนึ่ง เนื่องมาจากพลังงานภายใน (internal energy) เจริญขึ้นนี้มีว่าพลังงานภายในของระบบทั้งหมดจะต้องมีค่าคงที่ ให้ w_i เป็นพลังงานภายในของอนุภาคซึ่งอยู่ในเซลล์ที่ i ในเฟสสเปซ ให้ U แทนพลังงานภายในทั้งหมด จะเห็นว่า

$$U = \sum_i w_i N_i = \text{ค่าคงที่} \quad (8-13)$$

ดังนั้น

$$\begin{aligned} \delta U &= \sum w_i \delta N_i = w_1 \delta N_1 + w_2 \delta N_2 + \dots + \\ &\quad w_i \delta N_i + \dots \\ &= 0 \end{aligned} \quad (8-14)$$

สมการที่ (8-14) เป็นสมการเงื่อนไขสมการที่สอง

คูณสมการที่ (8-12) ด้วย $-\ln \alpha$ แล้วคูณสมการที่ (8-14) ด้วย β นำผลที่ได้ไปบวกกับสมการที่ (8-11)

$$\sum_i (\ln N_i - \ln \alpha + \beta w_i) \delta N_i = 0 \quad (8-15)$$

$-\ln \alpha$ และ β ทำหน้าที่เป็น lagrange multiplier¹⁴ ทำให้ δN_i เป็นอิสระเชิงเส้นต่อกัน ซึ่งมีผลทำให้สัมประสิทธิ์ของ δN_i ในสมการที่ (8-15) เป็นศูนย์ นั่นคือ

$$\begin{aligned} \ln N_i - \ln \alpha + \beta w_i &= 0 \\ \therefore N_i &= \alpha \exp(-\beta w_i) \end{aligned} \quad (8-16)$$

เนื่องจากว่า $\sum_i N_i = N$

ดังนั้น

$$\begin{aligned} \sum_i \alpha \exp(-\beta w_i) &= N \\ &= \alpha \sum_i \exp(-\beta w_i) \end{aligned} \quad (8-17)$$

เทอม $\sum_i \exp(-\beta w_i)$ เป็นเทอมที่มีความสำคัญมากในวิชาทฤษฎีเชิงสถิติ มีชื่อเรียกเป็นพิเศษว่า partition function ซึ่งควรจะแปลว่า ผลบวกของสถานะในระบบใด ๆ นิยมใช้ตัวอักษร Z แทน ซึ่งมาจากคำในภาษาเยอรมันว่า Zustandssumme แทนอักษร Z เข้าไปในสมการที่ (8-17) เราอาจจะหาค่าของ α ได้ดังนี้

14 ดร.ฟิลิพพ์ วารสิงห์, *ฟิสิกส์เชิงคณิตศาสตร์*, พิมพ์ครั้งที่สาม, กทม.: สำนักพิมพ์ ม.รามคำแหง 2535 หน้า 129

$$N = \alpha Z$$

หรือ
$$\alpha = \frac{N}{Z} \quad (8-18)$$

ดังนั้น จำนวนอนุภาคในเซลล์ที่ i เมื่อระบบอยู่ในสถานะซึ่งความน่าจะเป็นทางเทอร์โมไดนามิกส์มีค่าสูงสุด ก็คือ

$$N_i = \frac{N}{Z} \exp(-\beta w_i) \quad (8-19)$$

8.2.4 ความน่าจะเป็นและปริมาณต่าง ๆ ทางเทอร์โมไดนามิกส์

มีความจริงอยู่ประการหนึ่งว่า เมื่อระบบอยู่ในภาวะสมดุล ทั้งความน่าจะเป็นทางเทอร์โมไดนามิกส์ และเอ็นโทรปี (entropy) จะมีค่าสูงสุด ดังนั้นจึงต้องมีความสัมพันธ์ระหว่างปริมาณทั้งสองอย่างใดอย่างหนึ่ง แต่จากการวิเคราะห์มิติของหน่วย ปรากฏว่า ความสัมพันธ์ของปริมาณทั้งสองก็คือ

$$S = k \ln W \quad (8-20)$$

เมื่อ S แทนเอ็นโทรปี W แทนความน่าจะเป็นทางเทอร์โมไดนามิกส์ k คือค่าคงที่ของโบลทซ์มานน์ (Boltzmann constant)

มีความจริงจากสมการ (8-20) ที่น่ากล่าวถึงไว้ในที่นี้อยู่ประการหนึ่ง คือ การเพิ่มขึ้นของเอ็นโทรปีในระบบปิด เป็นแนวโน้มตามธรรมชาติของระบบนั้น ๆ ซึ่งเปลี่ยนจากสถานะที่มีความน่าจะเป็นน้อยไปสู่สถานะที่มีความน่าจะเป็นมาก

ดังนั้น ถ้าหากเราสามารถจัดระบบให้มีระเบียบมากที่สุด ค่าของ W จะมีค่าต่ำที่สุดที่จะเป็นไปได้ คือ $W = 1$ ค่าของเอ็นโทรปีจะเป็นศูนย์ในสมการที่ (8-20) ยิ่งมีความไม่เป็นระเบียบมากขึ้นเท่าใด S ยิ่งมีค่าสูงมากขึ้นเท่านั้น

ในตอนที่แล้วเรายังไม่ได้หาค่าของ β ซึ่งเราพร้อมจะหาในตอนนี้อ จากสมการที่ (8-7) และ (8-19)

$$\begin{aligned} S &= k \ln W = k \{N \ln N - \sum_i N_i (\ln N - \ln Z - \beta w_i)\} \\ &= k \{ \ln Z \sum_i N_i + \beta \sum_i N_i w_i \} \\ &= k N \ln Z + k \beta U \end{aligned} \quad (8-21)$$

จากวิชาเทอร์โมไดนามิกส์เบื้องต้น¹⁵

$$\left(\frac{\delta U}{\delta S}\right)_v = T \quad \text{หรือ} \quad \left(\frac{\delta S}{\delta U}\right)_v = \frac{1}{T} \quad (8-22)$$

จากสมการที่ (8-21) และ (8-22)

$$\left(\frac{\delta S}{\delta U}\right)_v = \frac{Nk}{Z} \left(\frac{\delta Z}{\delta \beta}\right)_v \left(\frac{\delta \beta}{\delta U}\right)_v + k\beta + kU \left(\frac{\delta \beta}{\delta U}\right)_v \quad (8-23)$$

$$\text{แต่} \quad \left(\frac{\delta Z}{\delta \beta}\right)_v = - \sum_i w_i \exp(-\beta w_i)$$

แทนค่า $\exp(-\beta w_i)$ โดยใช้สมการที่ (8-19)

$$\left(\frac{\delta Z}{\delta \beta}\right)_v = - \frac{UZ}{N} \quad (8-24)$$

แทนค่าสมการที่ (8-24) ไปยังสมการที่ (8-23) ซึ่งเท่ากับสมการที่ (8-22)

$$\text{ดังนั้น} \quad \left(\frac{\delta S}{\delta U}\right)_v = k\beta = \frac{1}{T}$$

$$\therefore \beta = \frac{1}{kT} \quad (8-25)$$

พิจารณาสมการที่ (8-19) และสมการที่ (8-25) เราสามารถจะเขียนจำนวนอนุภาคในเซลล์ที่ i ในภาวะสมดุลได้ดังนี้

$$N_i = \frac{N}{Z} \exp\left(-\frac{w_i}{kT}\right) \quad (8-26)$$

$$\text{partition function ก็คือ} \quad Z = \sum_i \exp\left(-\frac{w_i}{kT}\right) \quad (8-27)$$

พลังงานภายในทั้งหมดอาจจะเขียนได้ดังนี้

$$\begin{aligned} U &= \sum_i w_i N_i \\ &= \frac{N}{Z} \sum_i w_i \exp\left(-\frac{w_i}{kT}\right) \\ &= \frac{NkT^2}{Z} \frac{dZ}{dT} \end{aligned}$$

15. เช่น Sear, F.W., *An Introduction to Thermodynamics, The Kinetic Theory of Gases, and Statistical Mechanics*, 2nd ed., Mass.: Addison - Wesley, 1964, sec (9-5).

$$= NkT^2 \frac{d}{dT} \ln Z \quad (8-28)$$

จากสมการที่ (8-21) เราอาจจะเขียนเอ็นโทรปีได้ใหม่ดังนี้

$$S = kN \ln Z + \frac{U}{T} \quad (8-29)$$

ถ้าฟังก์ชันของเฮลมิโฮลท์ซ เขียนได้ว่า

$$F = U - TS \quad \text{แล้ว จากสมการที่ (8-29)}$$

$$F = - NkT \ln Z \quad (8-30)$$

8.3 วิธีทางสถิติของโบสและไอน์สไตน์

(The Bose-Einstein Statistics)

หลังจากที่ได้มีการคิดค้นวิธีทางสถิติของแมกซ์เวลล์และโบลท์ซแมนแล้วไม่นานนัก ก็มีการทดลองเพื่อดูความสมเหตุสมผลของทฤษฎีในราวใกล้ปี ค.ศ. 1900 นักวิทยาศาสตร์ก็เริ่มแน่ใจว่าวิธีทางสถิติของแมกซ์เวลล์และโบลท์ซแมน มีข้อบกพร่องโดยเฉพาะเรื่อง การเปล่งรังสีของวัตถุดำ (black body radiation) ความร้อนจำเพาะของโลหะ ฯลฯ

วิธีทางสถิติแบบควอนตัมถือกำเนิดมาเพื่อแก้ไขข้อบกพร่องซึ่งเกิดขึ้น วิชานี้แบ่งออกเป็นสองกลุ่มใหญ่ ๆ คือ วิธีทางสถิติของโบสและไอน์สไตน์แบบหนึ่ง ซึ่งใช้กับอนุภาค ซึ่งมีสปินเป็นเลขจำนวนที่เรียกว่า โบซอน (boson) ส่วนอนุภาคซึ่งมีสปินเป็นเลขครึ่งจำนวน นั้นต้องใช้วิธีทางสถิติของเฟอร์มิกับดิรัค อนุภาคนี้เรียกว่าเฟอร์มิออน (fermion)

ข้อแตกต่างที่สำคัญระหว่างวิธีทางสถิติของแมกซ์เวลล์-โบลท์ซแมน กับวิธีทางสถิติแบบควอนตัม คือ การนับสถานะไมโครในหนึ่งสถานะแมโคร ทำให้ผลที่เกิดขึ้นตามมาต่างกัน ดังจะชี้ให้เห็นดังต่อไปนี้

ในวิธีทางสถิติแบบควอนตัม เราใช้เฟสสเปซเหมือนวิธีทางสถิติของแมกซ์เวลล์และโบลท์ซแมน แต่แทนที่จะใช้ความเร็วเรากลับใช้โมเมนตัม ดังนั้น ในหกมิติของเฟสสเปซ จะมีสามมิติของตำแหน่งและอีกสามมิติของโมเมนตัม ให้ H เป็นปริมาตรของเซลล์ในเฟสสเปซ เหมือนวิธีทางสถิติของแมกซ์เวลล์และโบลท์ซแมน ดังนั้น

$$H = dx dy dz dp_x dp_y dp_z \quad (8-31)$$

โดยที่

$$p_i = mv_i, \quad i = x, y, z$$

แต่เนื่องจากหลักความไม่แน่นอนที่ว่า

$$\left. \begin{aligned} \Delta x \Delta p_x &\geq h \\ \Delta y \Delta p_y &\geq h \\ \Delta z \Delta p_z &\geq h \end{aligned} \right\} \quad (8-32)$$

จะเห็นว่าปริมาตรที่เล็กที่สุดซึ่งจะมีจุดบอกละเอียดหนึ่งจุดก็คือ h^3 และมิติของ h^3 เป็นมิติที่ถูกต้อง นั่นคือ

$$\begin{aligned} h^3 &\sim (\text{จูล} \cdot \text{วินาที})^3 = (\text{นิวตัน} \cdot \text{เมตร} \cdot \text{วินาที})^3 \\ &= (\text{โมเมนตัม} \cdot \text{เมตร})^3 \end{aligned}$$

เราจะเรียกปริมาตร h^3 ว่าส่วน H นั้นนับว่ามีขนาดเล็กเมื่อเทียบกับมิติปกติซึ่งตาเรามองเห็น แต่จะมีขนาดใหญ่เมื่อเทียบกับ h^3

นอกจากนี้เรายังกำหนดให้
$$n = \frac{H}{h^3} \quad (8-33)$$

โดยที่ n คือ ตัวเลขที่บอกจำนวนของส่วนซึ่งเป็นตัวเลขขนาดใหญ่

ให้ N_i เป็นจำนวนจุดบอกละเอียดในเซลล์ที่ i คุณสมบัติที่สังเกตได้ของระบบขึ้นอยู่กับจำนวนเลข N_i ซึ่งเป็นตัวบอกละเอียดสถานะแมคโคร ความน่าจะเป็นทางเทอร์โมไดนามิกส์ของสถานะแมคโครใด ๆ ขึ้นอยู่กับจำนวนสถานะไมโครซึ่งทำให้เกิดสถานะแมคโครนั้น ๆ ในวิธีทางสถิติของแมกซ์เวลล์และโบลท์ซแมนน์ อนุภาคแต่ละตัวนับว่าเป็นอนุภาคซึ่งต่างกัน การสับเปลี่ยนอนุภาคจึงอาจทำให้เกิดสถานะไมโครซึ่งแตกต่างกันในสถานะแมคโครหนึ่ง แต่วิธีทางสถิติแบบควอนตัม อนุภาคทุก ๆ ตัวถือว่าเหมือนกันหมด เราไม่อาจจะนับโมเลกุล “ก” ว่าแตกต่างจากโมเลกุล “ข” ได้ ถ้าหากโมเลกุลทั้งสองเป็นโมเลกุลชนิดเดียวกัน

เพื่อให้เห็นความแตกต่างระหว่างวิธีทางสถิติทั้งสองที่กล่าวมาแล้ว จะยกตัวอย่างทำนองเดียวกันกับในหัวข้อที่ (8.2.3) คือ จะสมมติว่ามีเซลล์อยู่สองเซลล์ ในเฟสสเปซคือ เซลล์ที่ i และเซลล์ที่ j โดยที่ N_i และ N_j เป็นจำนวนจุดบอกละเอียดในเซลล์ที่ i และเซลล์ j ตามลำดับ ให้จุด (•) แทนจุดบอกละเอียดในเซลล์ (ทั้งนี้ เนื่องจากเราไม่สามารถบอกความแตกต่างของแต่ละอนุภาคได้ เราจึงใช้จุดแทน) สถานะแมคโครจะเป็นดังรูปที่ (8-2) เราสนใจในสถานะไมโครซึ่งมี $N_i = N_j = 2$ ซึ่งที่จะสมมติเพิ่มเติมก็คือ ให้แต่ละเซลล์สามารถแบ่งออกได้เป็น 4 ส่วน และอนุภาคซึ่งเราจะใช้นั้นเป็นโบซอน ดังนั้น เราจึงไม่จำเป็นต้องพะวงถึงหลักการเลือกออกของพอลลี (Pauli exclusion principle) จะเห็นว่าในแต่ละเซลล์จะมีการจัดจุดบอกละเอียดได้ดังนี้ (รูปที่ 8-4)



รูปที่ (8-5)

ในรูปที่ (8-5) จะเห็นว่าส่วนที่หนึ่งมีจุดบอกเฟส a, b ส่วนที่สองมีจุดบอกเฟส c ส่วนที่สามไม่มีจุดบอกเฟส ส่วนที่สี่มีจุดบอกเฟส d, e, f ไปตามลำดับ จะเห็นว่าถ้าเราสับที่ส่วน ดังเช่นในรูปที่ (8-6)

รูปที่ (8-6)



จะเห็นว่าสถานะไมโครชุดนี้ (รูปที่ 8-6) คือ สถานะไมโครเดียวกับสถานะไมโครใน รูปที่ (8-5) ดังนั้น จำนวนวิธีในสมการที่ (8-36) จะต้องหารด้วยจำนวนสถานะไมโครที่ซ้ำกันนี้ หมายถึงหารด้วย $n!$ นอกจากนี้การสับที่ของอนุภาคซึ่งมีจำนวน N ; อนุภาคก็อาจจะทำได้ โดยไม่ทำให้สถานะไมโครเปลี่ยนไป เช่น (ดังรูปที่ 8-7)

รูปที่ (8-7)



สถานะไมโครในรูปที่ (8-7) คือ สถานะไมโครเดียวกันกับรูปที่ (8-5) แสดงว่าสมการ ที่ (8-36) จะต้องหารด้วยจำนวนที่ซ้ำกัน อันเกิดจากการสับตัวอักษรอีกด้วย จำนวนเลขนี้

ก็คือ $N_i!$ เพราะเราอาจจะสับอนุภาคได้ $N_i!$ วิธี ดังนั้น ความน่าจะเป็นทางเทอร์โมไดนามิกส์ของเซลล์ที่ i คือ

$$W_i = \frac{n(n+N_i-1)!}{n!N_i!} = \frac{(n+N_i-1)!}{(n-1)!N_i!} \quad (8-37)$$

ถ้า $n = 4$, $N_i = N_j = 2$ แล้ว $W_i = 10$ ตรงกับสมการ (8-33)

และจากสมการที่ (8-35) จำนวนสถานะไมโครทั้งหมดในหนึ่งสถานะแมโคร คือ

$$W = \sum_i W_i = \sum_i \frac{(n+N_i-1)!}{(n-1)!N_i!} \quad (8-38)$$

$$\therefore \ln W = \sum_i \{ \ln(n+N_i-1)! - \ln(n-1)! - \ln N_i! \} \quad (8-39)$$

ใช้การประมาณของสเตอร์ลิงเหมือนสมการที่ (8-7)

$$\begin{aligned} \ln W &= \sum_i \{ (n+N_i-1) \ln(n+N_i-1) - (n-1) \ln(n-1) \\ &\quad - N_i \ln N_i - (n+N_i-1) + (n-1) + N_i \} \end{aligned} \quad (8-40)$$

เนื่องจาก n และ N_i เป็นตัวเลขขนาดใหญ่เมื่อเทียบกับ 1 ทำให้เราละ 1 เสียได้

$$\therefore \ln W = \sum_i \{ (n+N_i) \ln(n+N_i) - n \ln n - N_i \ln N_i \} \quad (8-41)$$

สมมติว่าขณะที่ระบบที่เรากำลังพิจารณาอยู่ในสถานะซึ่งเอ็นโทรปีมีค่าสูงสุด ให้ $W = W^0$

$$\therefore \delta \ln W^0 = \sum_i \left\{ \ln \frac{n+N_i^0}{N_i^0} \right\} \delta N_i^0 = 0 \quad (8-42)$$

เมื่อ N_i^0 คือจำนวนอนุภาคในเซลล์ที่ i เมื่อเอ็นโทรปีมีค่าสูงสุด และเนื่องจากจำนวนอนุภาคและจำนวนพลังงานทั้งหมดของระบบมีค่าคงที่ ทำให้

$$\delta N = \sum_i \delta N_i = 0, \quad \delta U = \sum_i w_i \delta N_i = 0 \quad (8-43)$$

เพื่อให้คล้องจองกับในตอนที่ (8-2) ให้ $-\ln B$ และ $-\beta$ เป็น Lagrange multipliers คูณ δN ด้วย $-\ln B$ แล้วคูณ δU ด้วย $-\beta$ บวกเข้ากับสมการที่ (8-42) ได้ว่า

$$\sum_i \left\{ \ln \frac{(n+N_i^0)}{N_i^0} - \ln B - \beta w_i \right\} \delta N_i = 0 \quad (8-44)$$

Lagrange multipliers นั้น ทำให้ δN_i เป็นอิสระเชิงเส้นต่อกัน ดังนั้น สัมประสิทธิ์ในวงเล็บปีกกาของสมการ (8-44) เป็นศูนย์

$$\ln \frac{(n + N_i^0)}{N_i^0} = \ln B + \beta w_i$$

$$\frac{n + N_i^0}{B N_i^0} = \exp(\beta w_i)$$

$$\frac{n + N_i^0}{N_i^0} = B \exp(\beta w_i)$$

$$\frac{N_i^0}{n} = \frac{1}{B \exp(\beta w_i) - 1} \quad (8-45)$$

สมการที่ (8-45) มีชื่อเรียกว่า Bose-Einstein distribution function ซึ่ง β อาจหาได้เช่นเดียวกับสมการที่ (8-25) $\beta = \frac{1}{kT}$ ส่วนค่าคงที่ B นั้น มีความสลับซับซ้อน เราจะสนใจเพียงกรณีพิเศษ 2 กรณีคือ $B \gg 1$ และ $B = 1$

8.3.1 กรณีที่ $B \gg 1$ ซึ่งทำให้วิถีทางสถิติของโบสและไอน์สไตน์เหมือนกับวิถีทางสถิติของแมกซ์เวลล์และโบลท์ซแมนน์

ในกรณีซึ่ง $N_i \ll n$ ทำให้เราสามารถประมาณค่าของสมการที่ (8-45) เสียใหม่ได้ดังนี้

เนื่องจาก $\frac{N_i^0}{n} \ll 1$ ส่วนของทางด้านขวาของสมการ (8-45) (คงหมายถึง $B \exp(\beta w_i) - 1$) จึงมีค่ามากกว่า 1 มาก ๆ ทำให้เราประมาณสมการ (8-45) ได้ดังนี้

$$\frac{N_i^0}{n} = \frac{1}{B \exp(w_i/kT)} \quad (8-46)$$

จะเห็นว่าสมการที่ (8-46) มีรูปเดียวกับสมการที่ (8-19) ถ้าหาก $\alpha = \frac{1}{B}$ เราอาจจะเขียนสมการที่ (8-46) เสียใหม่ได้ดังนี้

$$N_i^0 = n \alpha \exp(-w_i/kT) \quad (8-47)$$

สมการที่ (8-47) อยู่ในรูปซึ่งเหมาะที่จะแสดงว่า $B \gg 1$

เนื่องจาก $\sum_i N_i = N$

และ n คือ $\frac{H}{h^3} = \frac{1}{h^3} d^3 r d^3 p$

อนึ่ง ปริมาณ N เป็นค่ามาก ($\approx 10^{23}$) เราอาจจะเขียน

$$\sum_i N_i = \int d^6 N$$

$$\begin{aligned}
\therefore \sum_i N_i^0 &= N = \sum_i \frac{\alpha}{h^3} d^3 \bar{r} d^3 \bar{p} \exp(-w_i/kT) \\
&= \int d^3 \bar{r} d^3 \bar{p} \frac{\alpha}{h^3} \exp(-w_i/kT) \\
&= \int d^6 N
\end{aligned} \tag{8-48}$$

เนื่องจาก

$$w_i = \frac{mv^2}{2} = \text{พลังงานจลน์}$$

และ

$$\int d^3 \bar{r} = V = \text{ปริมาตร}$$

เราอาจจะอินทิเกรตสมการ (8-48) ได้ดังนี้

$$\int d^3 N = \int \alpha \frac{V}{h^3} \exp\left(-\frac{mv^2}{2kT}\right) d^3 \bar{p} \tag{8-49}$$

เขียนสมการที่ (8-49) ในรูป

$$\begin{aligned}
\int d^3 N &= \frac{\alpha V m^3}{h^3} \int_{-\infty}^{\infty} dv_x \exp\left(-\frac{mv_x^2}{2kT}\right) \int_{-\infty}^{\infty} dv_y \exp\left(-\frac{mv_y^2}{2kT}\right) \\
&\quad \int_{-\infty}^{\infty} dv_z \exp\left(-\frac{mv_z^2}{2kT}\right) \\
&= \frac{\alpha V}{h^3} (2\pi mkT)^{\frac{3}{2}} \\
&= N
\end{aligned} \tag{8-50}$$

ดังนั้น

$$\alpha = \frac{N}{V} h^3 (2\pi mkT)^{-\frac{3}{2}} \tag{8-51}$$

แทนค่าสมการที่ (8-51) ลงในสมการที่ (8-49)

$$d^3 N = N \left(\frac{m}{2\pi kT}\right)^{\frac{3}{2}} \exp\left(-\frac{mv^2}{2kT}\right) dv_x dv_y dv_z \tag{8-52}$$

สมการที่ (8-52) ก็คือ Maxwell-Boltzmann velocity distribution function ซึ่งอาจจะหาได้อีกวิธีหนึ่งทางทฤษฎีจลน์ของก๊าซ ดังนั้น ในภาวะที่เราสมมติขึ้นนี้ วิธีทางสถิติของแมกซ์เวลล์และโบลท์ซแมนน์ใช้งานได้ดี เราจะทำตัวอย่างสักตัวอย่างหนึ่งเกี่ยวกับฮีเลียมที่ NTP เพื่อแสดงว่า $B \gg 1$ พลังงานเฉลี่ยของฮีเลียมที่ NTP คือ $\frac{3}{2}kT$ ซึ่ง $\approx w_i$

$$\therefore \exp\left(-\frac{w_i}{kT}\right) \approx \exp\left(-\frac{mv^2}{2kT}\right) \approx \exp(-1) \approx 1$$

ค่า $\frac{N}{V}$ ที่ NTP มีค่าประมาณ 3×10^{25} โมเลกุลต่อลูกบาศก์เมตร มวลของโมเลกุลของฮีเลียม มีค่าประมาณ 6.7×10^{-27} ก.ก.

$$h = 6.238 \times 10^{-34} \text{ จูล-วินาที}$$

$$k = 1.38 \times 10^{-23} \text{ จูลต่อองศาเคลวิน}$$

$$T = 273^\circ$$

ดังนั้น

$$\alpha \cong 4 \times 10^{-6}$$

$$B = \frac{1}{\alpha} \gg 1 \text{ ตามที่ได้กล่าวไว้}$$

8.3.2 กรณีที่ $B = 1$ ซึ่งทำให้วิธีทางสถิติของโบสและไอน์สไตน์เหมือนกับสมการการแผ่รังสีของวัตถุดำ (black body radiation)

สมมติว่ามีกล่องซึ่งผนังภายในดำสนิทในเชิงฟิสิกส์ (ในที่นี้คงหมายถึงว่าผนังนั้นสามารถจะดูดกลืนและแผ่รังสีออกมาได้โดยไม่มีการสูญเสียพลังงาน) จำนวนโฟตอนภายในกล่องจึงไม่จำเป็นต้องมีค่าคงที่ ดังนั้นข้อบังคับที่ว่า $\delta N = 0$ จึงไม่เป็นจริง จากสมการที่ (8-44) แสดงว่า $\ln B = 0$ หรือ $B = 1$ ส่วนสมมติฐานที่ว่า $\delta U = 0$ นั้น ยังคงเป็นจริงอยู่ ดังนั้นเราอาจจะเขียนสมการที่ (8-45) เสียใหม่ได้ดังนี้

$$\frac{N_i^0}{n} = \frac{1}{\exp\left(\frac{w_i}{kT}\right) - 1} \quad (8-53)$$

เนื่องจากว่าพลังงานของโฟตอนที่มีความถี่ ν คือ

$$w = h\nu \quad (8-54)$$

โมเมนตัมของโฟตอนที่มีความถี่ ν ก็คือ

$$p = \frac{h\nu}{c} = \frac{w}{c} \quad (8-55)$$

เนื่องจากว่าโฟตอนมีโพลาไรเซชันสองทางคือทางซ้ายและทางขวา ดังนั้นจำนวนโฟตอนในแต่ละเซลล์จึงเขียนได้ว่า

$$N_i^0 = \frac{2n}{\exp\left(\frac{pc}{kT}\right) - 1} \quad (8-56)$$

ในสมการที่ (8-56) แทน w ; ด้วย pc เราอาจหาจำนวนอนุภาคทั้งหมดโดยบวก N_i^0 ทุกค่าของ i ได้ผลลัพธ์ ดังนี้

$$\sum_i N_i^0 = \int d^6N = \int \frac{2}{h^3} \frac{d^3\vec{r} d^3\vec{p}}{\exp\left(\frac{pc}{kT}\right) - 1}$$

อินทิเกรตตัวแปร \vec{r} ได้

$$d^3N = \frac{2V}{h^3} \frac{d^3\vec{p}}{\exp\left(\frac{pc}{kT}\right) - 1} \quad (8-57)$$

และเนื่องจากว่ามีสมมาตร (symmetry) ของขนาดของโมเมนตัมรอบจุดกำเนิด ดังนั้นเราอาจจะเขียน $d^3\vec{p}$ ได้ว่า

$$d^3\vec{p} = 4\pi p^2 dp \quad (8-58)$$

ให้ dN_p เป็นจำนวนโฟตอนในชั้นซึ่งมีรัศมีอยู่ระหว่าง p ถึง $p + dp$

$$\therefore dN_p = \frac{2V}{h^3} \frac{4\pi p^2 dp}{\exp\left(\frac{pc}{kT}\right) - 1} \quad (8-59)$$

แต่ $dp = \frac{h}{c} dv$

ทำให้อยู่ในรูปของความถี่ ได้ว่า

$$dN_v = \frac{8\pi V}{c^3} \frac{v^2 dv}{\exp\left(\frac{hv}{kT}\right) - 1} \quad (8-60)$$

สมการที่ (8-60) อาจนำไปใช้หาความหนาแน่นพลังงานได้โดยพิจารณาว่า จำนวนโฟตอนต่อหนึ่งหน่วยปริมาตรคือ $\frac{dN_v}{V}$ ดังนั้นความหนาแน่นพลังงานก็คือ $hv \frac{dN_v}{V}$ ซึ่งจากสมการที่ (8-60) เท่ากับ

$$hv \frac{dN_v}{V} = \frac{8\pi h}{c^3} \frac{v^3 dv}{\exp\left(\frac{hv}{kT}\right) - 1} \quad (8-61)$$

นี่คือสมการแสดงความหนาแน่นของพลังงานซึ่งเกิดจากการแผ่รังสี ภายในกล่องซึ่งผนังมีอุณหภูมิ T สมการนี้ แมกซ์ พลังค์ เป็นผู้คิดขึ้นโดยพิจารณาจากการแผ่และรับรังสีของแต่ละอะตอมของผนังของกล่อง ซึ่งเป็นวิธีอีกวิธีหนึ่งต่างหากที่ทำให้ได้ผลลัพธ์เดียวกัน

8.4 วิธีทางสถิติของเฟอร์มิและดิรัค

(The Fermi-Dirac Statistics)

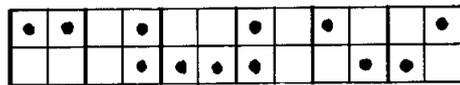
ในวิธีทางสถิติของแมกซ์เวลล์-โบลท์ซแมนน์ หรือ ของโบส-ไอน์สไตน์ จำนวน N_i ในแต่ละเซลล์ i เป็นจำนวนที่ไม่จำกัด แต่ในวิธีทางสถิติของเฟอร์มิ-ดิรัค เนื่องจากมีหลักการเลือกออกของพอลลี ซึ่งใช้กับอนุภาคซึ่งมีสปินครึ่งหน่วย ตามหลักการเลือกที่กล่าวถึงนี้ ทำให้ไม่มีอนุภาคใด ๆ มีเลขดัชนีควอนตัมเหมือนกันในระบบที่เราพิจารณา ดังนั้น ในแต่ละส่วนซึ่งมีปริมาตร h^3 จะมีอนุภาคอยู่ได้สองอนุภาคเป็นอย่างสูง (สปินของอนุภาคนั้นกลับกัน) หรือจะพูดอีกนัยหนึ่งเราอาจจะกล่าวได้ว่า มีอนุภาคได้อย่างมากที่สุด 1 อนุภาคภายในปริมาตร $\frac{h^3}{2}$ ซึ่งต่อไปนี้จะเรียกว่าเป็น "ส่วน" ดังนั้น ส่วนในระบบของโบซอน จึงมีปริมาตรเป็นสองเท่าของส่วนในระบบของเฟอร์มิออน จำนวนส่วนในแต่ละเซลล์ คือ

$$n = \frac{2H}{h^3} \quad (8-62)$$

ดังนั้น ในแต่ละเซลล์จะมีจุดบอกละ 2 จุดมากที่สุดคือ n

ถ้าเราพิจารณาดังตัวอย่างเดิม คือ มีเซลล์อยู่สองเซลล์ เซลล์ i และเซลล์ j แต่ละเซลล์แบ่งออกได้เป็นสี่ส่วน สมมติว่าเราจะพิจารณาภาวะแมคโคร $N_i = N_j = 2$ จะเห็นว่าในแต่ละเซลล์สามารถจะจัดจุดบอกละ 2 จุดได้ 6 วิธี ดังนี้

รูปที่ (8-8) การจัดจุดบอกละ 2 จุดในเซลล์ i ซึ่งมีจุดบอกละ 2 จุด มีส่วน 4 ส่วน



ดังนั้นจะเห็นว่า ถ้าหาก w_i เป็นความน่าจะเป็นทางเทอร์โมไดนามิกส์ของเซลล์ที่ i แล้ว

$$w_i = 6 = w_j \quad (8-63)$$

และความน่าจะเป็นทางเทอร์โมไดนามิกส์ของภาวะแมคโคร $N_i = N_j = 2$ ก็คือ

$$W = w_i \times w_j = 6 \times 6 = 36 \quad (8-64)$$

คงจะจำได้ว่า ความน่าจะเป็นทางเทอร์โมไดนามิกส์สำหรับกรณีเดียวกัน ของวิธีทางสถิติของแมกซ์เวลล์และโบลท์ซแมนน์คือ 6 ของโบสและไอน์สไตน์คือ 100

ความน่าจะเป็นทางเทอร์โมไดนามิกส์โดยทั่วไปสำหรับกรณีวิธีทางสถิติของเฟอร์มิ-ดิรัคนี้ จะเห็นว่าในแต่ละเซลล์มีส่วนอยู่ n ซึ่งแบ่งออกเป็นสองกลุ่ม คือ กลุ่มที่มีอนุภาคอยู่ N_i กับส่วนซึ่งว่างเปล่าซึ่งมีอยู่ $(n - N_i)$ ดังนั้น จำนวนวิธีที่จะจัดอนุภาค N_i ภายในเซลล์ i ก็มี

$$W_i = \frac{n!}{(n - N_i)! N_i!} \quad (8-65)$$

ซึ่งถ้า $N_i = 2, n = 4$ สมการ (8-65) จะให้ผลเป็นสมการ (8-63)

ความน่าจะเป็นทางเทอร์โมไดนามิกส์ของภาวะแมคโครหนึ่ง สำหรับวิธีทางสถิติของเฟอร์มิและดิรัคก็คือ

$$W = \prod_i \frac{n!}{N_i! (n - N_i)!} \quad (8-66)$$

ขั้นต่อไปก็คล้ายคลึงกับวิธีทางสถิติอื่น คือ เราจะหาเอ็นโทรปี S ซึ่ง

$$S = k \ln W \quad (8-67)$$

แล้วสมมติว่า ระบบที่เราพิจารณาอยู่ในภาวะสมดุล ดังนั้น

$$\begin{aligned} k \delta \ln W &= \delta S = 0 \\ \therefore \delta \ln W &= 0 \end{aligned} \quad (8-68)$$

จากสมการที่ (8-66)

$$\ln W = \sum_i \{ \ln n! - \ln(N_i!) - \ln(n - N_i)! \}$$

ใช้การประมาณของสเตอร์ลิง

$$\begin{aligned} \ln W &= \sum_i \{ n \ln n - n - N_i \ln N_i + N_i - (n - N_i) \ln (n - N_i) \\ &\quad + (n - N_i) \} \\ &= \sum_i \{ n \ln n - N_i \ln N_i - n \ln (n - N_i) \\ &\quad + N_i \ln (n - N_i) \} \end{aligned} \quad (8-69)$$

ดังนั้น

$$\delta \ln W = \sum_i \left\{ -(\ln N_i) \delta N_i - \delta N_i + \left(\frac{n}{n - N_i} \right) \delta N_i \right\}$$

$$+ \ln(n - N_i) \delta N_i - \frac{N_i}{n - N_i} \delta N_i \} \quad (8-70)$$

ในภาวะสมดุลสมมติว่าเราแทนจำนวนอนุภาคด้วย N_i^0 ดังนั้น

$$\delta \ln W = \sum_i \left\{ \ln \left(\frac{n - N_i^0}{N_i^0} \right) \delta N_i^0 \right\} \quad (8-71)$$

แต่เนื่องจากว่าในภาวะสมดุลนี้ จำนวนอนุภาคทั้งหมดในเซลล์และพลังงานก็คงที่ด้วย ดังนั้น

$$\delta N = \sum_i \delta N_i = 0 \quad (8-72)$$

$$\delta U = \sum_i w_i \delta N_i = 0 \quad (8-73)$$

คูณสมการที่ (8-72) ด้วย $-\ln B$ และสมการที่ (8-73) ด้วย $-\beta$ แล้วนำไปบวกกับสมการที่ (8-71)

$$\sum_i \left\{ \ln \left(\frac{n - N_i^0}{N_i^0} \right) - \ln B - \beta w_i \right\} \delta N_i = 0 \quad (8-74)$$

จากการเลือก $-\ln B$ และ $-\beta$ ที่เหมาะสม ทำให้ δN_i ในสมการที่ (8-74) เป็นอิสระเชิงเส้นต่อกัน ดังนั้น

$$\ln \left(\frac{n - N_i^0}{N_i^0} \right) = \ln B + \beta w_i$$

$$\frac{1}{B} \left(\frac{n}{N_i^0} - 1 \right) = \exp \beta w_i$$

$$\frac{n}{N_i^0} = B \exp(\beta w_i) + 1$$

$$\frac{N_i^0}{n} = \frac{1}{B \exp(\beta w_i) + 1} \quad (8-75)$$

สมการที่ (8-75) คือ Fermi-Dirac distribution function เราอาจจะหาค่าของ β เหมือนกับกรณีที่แล้วมา $\beta = \frac{1}{kT}$ สำหรับค่า B นั้น อาจจะหาได้โดยพิจารณาความสัมพันธ์ $\sum_i N_i = N^{16}$ ในที่นี้เราจะหาค่า B โดยการพิจารณาลักษณะการเรียงตัวของอนุภาค เมื่ออุณหภูมิเป็นศูนย์ องศาสัมบูรณ์ เราอาจจะเปลี่ยนสมการที่ (8-75) ให้อยู่ในรูปของตัวแปรที่ต่อเนื่องกันได้โดยกำหนดให้

16. ดูในหนังสือ เช่น Reif, Fo, *Fundamentals of Statistical and Thermal Physics*, 1st ed., New York: McGraw-Hill, 1965.

$$n = \frac{2H}{h^3} = \frac{2}{h^3} d^3 \bar{r} d^3 \bar{p} \quad (8-76)$$

ให้ $N_i^0 \rightarrow d^6 N$, $w_i \rightarrow w$ ซึ่งเป็นตัวแปรที่ต่อเนื่อง ดังนั้น เราอาจจะเขียนสมการที่ (8-75) เสียใหม่ได้ดังนี้

$$d^6 N = \frac{2}{h^3} \left(\frac{1}{B \exp(\beta w) + 1} \right) d^3 \bar{p} d^3 \bar{r} \quad (8-77)$$

อินทิเกรตตัวแปร \bar{r} คงเหลือ

$$d^3 N = \frac{2V}{h^3} \left(\frac{1}{B \exp(\beta w) + 1} \right) d^3 \bar{p} \quad (8-78)$$

V เป็นปริมาตรในสามมิติ จะเห็นว่าสมการที่ (8-78) แทนอนุภาคในโมเมนตัมสเปซ ดังนั้น ตัวที่คูณกับ $d^3 \bar{p}$ จึงควรจะเป็นความหนาแน่นในโมเมนตัมสเปซนี้ และเราอาจจะเขียนสมการที่ (8-78) เสียใหม่ได้ดังนี้

$$d^3 N = \rho d^3 \bar{p} \quad (8-79)$$

$$\begin{aligned} \rho &= \frac{2V}{h^3} \left(\frac{1}{B \exp(\beta w) + 1} \right) \\ &= \frac{2V}{h^3} \{ 1 + B \exp(\beta w) + (B \exp(\beta w))^2 + \dots \} \\ &= \frac{2V}{h^3} \sum_{j=0}^{\infty} \{ B \exp(\beta w) \}^j \end{aligned} \quad (8-80)$$

ที่ 0° สัมบูรณ์ อนุภาคในโมเมนตัมสเปซ จะเรียงตัวกันสม่ำเสมอ ถ้ามีค่าต่ำกว่าค่าสูงสุดค่าหนึ่ง สมมติว่าเราเรียกค่านี้ว่า \bar{p}_0 จะไม่มีอนุภาคใด ๆ มีโมเมนตัมมากกว่า \bar{p}_0 เราอาจจะเขียนเป็นภาษาคณิตศาสตร์ได้ว่า

$$\rho = \begin{cases} \text{ค่าคงที่} & |\bar{p}| \leq |\bar{p}_0| \\ 0 & |\bar{p}| > |\bar{p}_0| \end{cases} \quad (8-81)$$

พิจารณาสมการที่ (8-81) กับอนุกรมในสมการที่ (8-80) จะเห็นว่าค่า B จะต้องทำให้ทุก ๆ เทอม ยกเว้นเทอมแรกในอนุกรมเป็นศูนย์ที่ $T = 0^\circ K$ ขณะเดียวกัน ถ้า w_0 เป็นพลังงานของอนุภาคเมื่อโมเมนตัมของมันเป็น \bar{p}_0 แล้ว

$$w_0 = \frac{p_0^2}{2m} \quad (8-82)$$

อนุภาคใดมีพลังงาน $w > w_0$ ค่า ρ จะเป็นศูนย์ (คือไม่มีอนุภาคชนิดนี้ที่ $T = 0^\circ\text{K}$) คุณสมบัติเหล่านี้จะเป็นจริงได้วิธีหนึ่ง ถ้าเราเลือก

$$B = \exp(-\beta w_0) \quad (8-83)$$

แทนค่า B ลงในสมการที่ (8-80) จะเห็นว่า

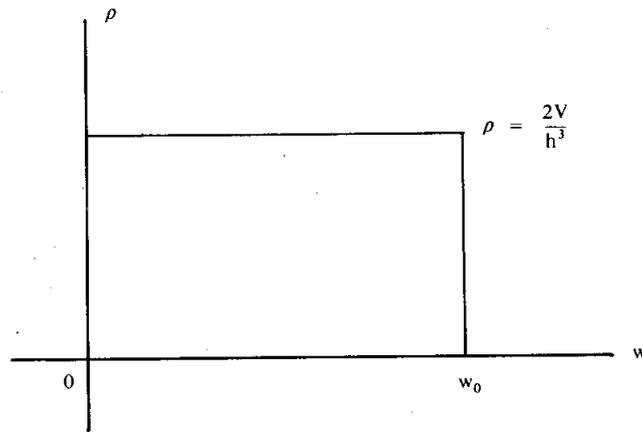
$$\left. \begin{aligned} \rho &= \frac{2V}{h^3} & (T = 0^\circ\text{K}, w < w_0) \\ \rho &= 0 & (T = 0^\circ\text{K}, w > w_0) \end{aligned} \right\} \quad (8-84)$$

จะเห็นว่าที่ 0°K อนุภาคในโมเมนตัมสเปซจะอยู่ในทรงกลม ซึ่งรัศมี $|\bar{p}_0|$ ดังนั้น

$$N = \left(\frac{2V}{h^3}\right) \left(\frac{4}{3}\pi p_0^3\right) \quad (8-85)$$

$$\therefore p_0 = \left(\frac{3Nh^3}{8\pi V}\right)^{\frac{1}{3}} \quad (8-86)$$

$$w_0 = \frac{h^2}{8m} \left(\frac{3N}{\pi V}\right)^{\frac{2}{3}} \quad (8-87)$$



รูปที่ (8-9) ความหนาแน่นของเฟอร์มิออนที่ 0°K

และเราอาจจะเขียนสมการที่ (8-78) เสียใหม่ได้ดังนี้

$$d^3N = \frac{2V}{h^3} \left(\frac{1}{\exp \beta(w - w_0) + 1} \right) d^3\bar{p} \quad (8-78)$$

8.5 เคนซิติเมทริกซ์ (The Density Matrix)

ในการคำนวณในวิชาสถิติควอนตัมมีตัวดำเนินการตัวหนึ่งซึ่งทำให้การคำนวณเป็นไปได้สะดวก ตัวดำเนินการนั้นก็คือ ตัวดำเนินการเคนซิติ (The Density Operator) ซึ่งจะได้กล่าวถึงดังต่อไปนี้

ในระบบควอนตัมซึ่งประกอบด้วยระบบเล็ก ๆ เป็นจำนวนมาก จะมีค่าเฉลี่ยสองชนิด ชนิดที่หนึ่งคือค่าเฉลี่ยทางทฤษฎีที่เรากล่าวมาโดยตลอด ค่าเฉลี่ยชนิดนี้เป็นค่าเฉลี่ยซึ่งได้มาจากสถานะบริสุทธิ์ (pure states) แต่อันที่จริง ถ้าจะกล่าวกันในเชิงปฏิบัติแล้ว การจะรู้ว่าระบบควอนตัมอยู่ในสถานะบริสุทธิ์ใด ๆ นั้น เป็นเรื่องที่เป็นไปได้ยาก เรามักจะรู้เพียงเป็นเชิงสถิติว่า ความน่าจะเป็นซึ่งระบบที่เรากำลังพิจารณาจะอยู่ในสถานะควอนตัมใด มีค่าเท่าไร เมื่อเฉลี่ยหาค่าคาดหวังของระบบชนิดนี้ จะได้ค่าเฉลี่ยชนิดที่สอง

สมมติว่า เรามีชุดของฟังก์ชันคลื่นซึ่งเป็นออร์ทอโนมอลฟังก์ชัน ϕ_q สถานะนี้มีน้ำหนัก (weight factor) หรือความน่าจะเป็น หรือ distribution function $P(q)$ ให้ $U_n(x)$ เป็นฟังก์ชันคลื่นออร์ทอโนมอลที่สมบูรณ์ชุดหนึ่ง ดังนั้น

$$\phi_q = \sum_n C_n^{(q)} U_n(x) \quad (8-88)$$

โดยที่

$$\left. \begin{aligned} \langle U_n | U_m \rangle &= \delta_{nm} , \\ \sum_n |C_n^{(q)}|^2 &= 1 \end{aligned} \right\} \quad (8-89)$$

ดังนั้น ค่าคาดหวังของตัวดำเนินการ Ω ในสถานะควอนตัม q ก็คือ

$$\begin{aligned} \langle \Omega \rangle_q &= \langle \phi_q | \Omega | \phi_q \rangle \\ &= \sum_{n,m} (C_n^{(q)})^T C_m^{(q)} \langle n | \Omega | m \rangle \\ &= \sum_{n,m} (C_n^{(q)})^T C_m^{(q)} \Omega_{nm} \end{aligned} \quad (8-90)$$

ค่าคาดหวังของระบบทั้งหมด (grand average) ของตัวดำเนินการ Ω ก็คือ

$$\begin{aligned} \langle \Omega \rangle &= \sum_q P(q) \langle \Omega \rangle_q \\ &= \sum_{n,m} \left\{ \Omega_{nm} \sum_q P(q) (C_n^{(q)})^T C_m^{(q)} \right\} \\ &= \sum_{n,m} \rho_{mn} \Omega_{nm} \end{aligned} \quad (8-91)$$

เมื่อ
$$\rho_{mn} = \sum_q P(q) (C_n^{*(q)})^T C_m^{(q)} \quad (8-92)$$

= องค์ประกอบของเมทริกซ์ $\underline{\rho}$

เมทริกซ์ $\underline{\rho}$ ก็คือ เคนซิติเมทริกซ์ จะเห็นว่าจากสมการที่ (8-91)

$$\langle \Omega \rangle = \sum_m (\underline{\rho} \cdot \underline{\Omega})_{mm} = \text{tr}(\underline{\rho} \cdot \underline{\Omega}) \quad (8-93)$$

เพื่อให้เห็นความสำคัญของเคนซิติเมทริกซ์ $\underline{\rho}$ ในกลศาสตร์ควอนตัมเชิงสถิติ ให้

$$\alpha \equiv -\text{tr} \underline{\rho} \ln \underline{\rho} \quad (8-94)$$

จะพบว่าเอ็นโทรปี S สามารถหาค่าได้โดย¹⁷

$$S = k \ln \alpha \quad (8-95)$$

ดังนั้น $-\text{tr} \underline{\rho} \ln \underline{\rho}$ ก็คือ W ซึ่งเราใช้วัดความน่าจะเป็นทางเทอร์โมไดนามิกส์นั่นเอง

8.5.1 คุณสมบัติทั่วไปของเคนซิติเมทริกซ์

1. จากสมการที่ (8-91) จะเห็นว่า ถ้า q เป็นตัวแปรที่มีความต่อเนื่องกันแล้ว ให้ Q เป็นตัวดำเนินการ ซึ่งให้ค่าคาดหวัง q, P(q) คือ ความน่าจะเป็นต่อหนึ่งหน่วย q ดังนั้น

$$\langle Q^n \rangle = \int P(q) q^n dq \quad (8-96)$$

P(q) จะเป็นฟังก์ชันที่สามารถยกกำลังสองและอินทิเกรตได้ ซึ่ง

จะเห็นได้จากการหาค่า P(q) จากตัวแปร k ดังนี้

$$\begin{aligned} \text{ให้} \quad W(k) &\equiv \sum_n \frac{i^n k^n \langle Q^n \rangle}{n!} \\ &= \int P(q) \exp(ikq) dq \end{aligned} \quad (8-97)$$

หา Fourier transform ของ W(k) ได้ P(q) :

$$\begin{aligned} P(q) &= \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{\infty} W(k) \exp(-ikq) dk \\ &= \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{\infty} \sum_n \frac{i^n k^n \langle Q^n \rangle}{n!} \exp(-ikq) dk \end{aligned} \quad (8-98)$$

17. จากหนังสือ วิชากลศาสตร์ควอนตัมเชิงสถิติ เช่น Tolman, R.C., *Principles of Statistical Mechanics*, 1st ed., Oxford : Oxford University Press, 1938, ch 13.

2. จากสมการที่ (8-92) จะเห็นว่า

$$\rho_{nn} = \sum_q P(q) |C_n^{(q)}|^2 \quad (8-99)$$

ρ_{nn} ก็คือ ความน่าจะเป็นซึ่งสถานะมูลฐาน (base state) $U_n(x)$ ปรากฏในระบบรวม (ensemble) ที่เรากำลังพิจารณา ถ้าใช้สัญลักษณ์ของดิรักแล้ว

$$C_n^{(q)} = \langle n | q \rangle \quad (8-100)$$

ดังนั้นจากสมการที่ (8-92)

$$\rho_{mn} = \sum_q \langle m | q \rangle P(q) \langle q | n \rangle \quad (8-101)$$

จากสมการที่ (8-101) เราสามารถกำหนดตัวดำเนินการ ρ_{op} ขึ้นมาได้ดังนี้

$$\rho_{op} = \sum_q |q\rangle P(q) \langle q| \quad (8-102)$$

ไอเกนเวกเตอร์ของ ρ_{op} ก็คือ สถานะบริสุทธิ์ของระบบควอนตัม โดยมี $P(q)$ เป็นค่าไอเกน จะเห็นว่าเราสามารถจะให้คำจำกัดความของฟังก์ชันเดนซิตี (ซึ่งเป็นองค์ประกอบของ เดนซิตีเมทริกซ์ได้ดังนี้)

$$\begin{aligned} \rho(x, x') &= \int dq P(q) \phi_q(x) (\phi_q^*(x'))^T \\ &= [\psi(x) \bar{\psi}(x')] \end{aligned} \quad (8-102)$$

ต่อไปเราจะใช้ $[\]$ แทนการอินทิเกรตในรูปของสมการ (8-102)

ดังนั้น $\langle Q \rangle = \int \delta(x-x') Q \rho(x, x') dx dx' \quad (8-103)$

แต่ Q เป็นตัวดำเนินการเฮอร์มีเชียนซึ่งมีค่าไอเกน q เราจึงสามารถเขียนสมการที่ (8-103) เสียใหม่ได้ว่า

$$\begin{aligned} \langle Q \rangle &= \int \{ (Q \delta(x-x'))^* \}^T \rho(x, x') dx dx' \\ &= \int Q' \delta(x'-x) \rho(x, x') dx dx' \end{aligned} \quad (8-104)$$

โดยที่ $Q' \delta(x'-x)$ หมายถึง Q กระทำบนตัวแปร x' ซึ่งในบทที่ 4 เราให้ความหมายว่าเป็น องค์ประกอบของเมทริกซ์ \underline{Q} ซึ่งเขียนใน position diagonal representation แสดงว่า เรา อาจเขียน $\underline{\rho}$ ได้ดังนี้

$$\underline{\rho} = [\underline{\psi} \cdot (\underline{\psi}^*)^T] \quad (8-105)$$

ψ แสดงว่า ฟังก์ชันคลื่นเขียนในรูปของเมทริกซ์ จากสมการที่ (8-104) และ (8-105)

$$\begin{aligned} \langle Q \rangle &= \int Q \rho(x) dx \\ &= \text{tr } \underline{Q} \cdot \underline{\rho} = \text{tr } \underline{\rho} \cdot \underline{Q} \end{aligned} \quad (8-106)$$

สมการที่ (8-106) เกิดจากการสลับที่กันได้ของเมทริกซ์ เมื่อเราหา trace ดังนั้น $\underline{\rho}$ จึงสามารถใช้บอกคุณสมบัติทางกายภาพของระบบที่เราพิจารณาได้

ตัวอย่างที่ 1 สมมติว่าระบบที่เราพิจารณาอยู่ในสถานะควอนตัมบริสุทธิ์ $|k\rangle$ จงหาค่าเฉลี่ยของตัวดำเนินการ Ω

วิธีทำ
$$P(q) = \delta_{qk} \quad \text{ในกรณีนี้}$$

$$\rho_{op}^p = \sum_q |q\rangle \delta_{qk} \langle q| = |k\rangle \langle k| \quad (8-107)$$

แสดงว่า เตนซิต์เมทริกซ์เป็นตัวดำเนินการโปรเจกชัน (projection operator) จากสมการที่ (8-93)

$$\begin{aligned} \langle \Omega \rangle &= \sum_m (\rho^p \Omega)_{mm} = \sum_m \langle m|k\rangle \langle k|\Omega|m\rangle \\ &= \langle k|\Omega|k\rangle \end{aligned}$$

8.6 สรุป

เฟสสเปซ คือ สเปซซึ่งกำหนดขึ้นด้วยพิกัดของตำแหน่งและพิกัดของความเร็วหรือโมเมนตัมรวมเป็นหมิตติ

สถานะไมโคร คือ สถานะซึ่งเกิดจากการกำหนดพิกัดอย่างแจ่มชัดของอนุภาค โดยกำหนดความคลาดเคลื่อนไว้ภายในดิฟเฟอเรนเชียล $d^3\vec{r} d^3\vec{v}$

สถานะแมโคร คือ สถานะซึ่งเกิดจากการกำหนดจำนวนของอนุภาค แต่ไม่เห็นว่าอนุภาคใด อยู่ในที่ใด

ความน่าจะเป็นทางเทอร์โมไดนามิกส์ (W) คือ จำนวนสถานะไมโครซึ่งทำให้เกิดสถานะแมโครสถานะหนึ่ง

ผลบวกของสถานะในระบบใด (partition function) (Z)

$$Z = \sum_i \exp(-\beta w_i)$$

เอ็นโทรปี (S) :

$$w_i = \text{พลังงานของอนุภาคเมื่ออนุภาคนั้นอยู่ในเซลล์ที่ } i$$

$$S = k \ln W \quad (8-20)$$

$$k = \text{ค่าคงที่ของโบลท์ซแมนน์}$$

อนุภาคในเซลล์ที่ i เมื่อระบบอยู่ในสถานะสมดุล (N_i):

$$N_i = \frac{N}{Z} \exp\left(-\frac{w_i}{kT}\right) \quad (8-26)$$

N_i ในสมการที่ (8-26) เป็น N_i ในวิธีทางสถิติของแมกซ์เวลล์และโบลท์ซแมนน์ อนุภาคในเซลล์ที่ i ในภาวะสมดุลตามวิธีทางสถิติของโบสและไอน์สไตน์ (N_i^0):

$$N_i^0 = \frac{n}{B} \left(\frac{1}{\exp\left(\frac{w_i}{kT}\right) - 1} \right) \quad (8-45)$$

n คือ จำนวนส่วนภายในหนึ่งเซลล์

อนุภาคในเซลล์ที่ i ในภาวะที่สมดุลตามวิธีทางสถิติของเฟอร์มีและดิรัค

$$N_i^0 = \frac{n}{B} \left(\frac{1}{\exp\left(\frac{w_i - w_0}{kT}\right) + 1} \right)$$

ถ้า $P(q)$ เป็นความน่าจะเป็นที่สถานะควอนตัมจะอยู่ในสถานะ ϕ_q แล้ว องค์ประกอบของเดนซิตีเมทริกซ์ (ρ_{mn}) คือ

$$\rho_{mn} = \sum_q P(q) (C_n^{(q)})^T C_m^{(q)} \quad (8-92)$$

8.7 คำถามท้ายบท

1. จงอธิบายคำว่า เฟสสเปซ ?
2. สถานะไมโครและสถานะแมโครเหมือนกันหรือต่างกันอย่างไร ?
3. จงแสดงถึงคุณสมบัติของระบบซึ่งทำให้เราใช้สถิติต่างกันทั้งสามแบบ ?
4. เดนซิตีเมทริกซ์มีความสำคัญอย่างไรในวิชากลศาสตร์ควอนตัมเชิงสถิติ ?

แบบฝึกหัดบทที่ 8

1. จงพิสูจน์ค่าประมาณของสเตอร์ลิง (Stirling's approximation)

$$\ln x! = x \ln x - x$$

เมื่อ x เป็นปริมาณที่มีค่ามาก ๆ

คำแนะนำ: อ่าน Sears, F.W., *An Introduction to Thermodynamics, The Kinetics Theory of Gases, and Statistical Mechanics*, 2nd ed., Mass. : Addison-Wesley, 1964 หน้า 282-283.

2. จงหาค่า $\ln 10!$ โดยใช้ค่าประมาณของสเตอร์ลิงแล้วหาเปอร์เซ็นต์ของความแตกต่างระหว่างค่าประมาณและค่าจริง

ตอบ 14%

3. สมมติว่าในเฟสสเปซมีเซลล์อยู่ 3 เซลล์ คือ เซลล์ที่ 1, เซลล์ที่ 2, และเซลล์ที่ 3, ให้ $N = 30$, $N_1 = N_2 = N_3 = 10$ โดยที่ $w_1 = 2$ จูลส์ $w_2 = 4$ จูลส์ และ $w_3 = 6$ จูลส์ ถ้า $\delta N_3 = -2$ จงหา δN_1 และ δN_2 ซึ่งทำให้ $\delta N = 0 = \delta U$ (ใช้วิธีทางสถิติของแมกซ์เวลล์และโบลท์ซแมนน์)

ตอบ $\delta N_1 = -2$, $\delta N_2 = +4$

4. ระบบในวิธีทางสถิติของแมกซ์เวลล์และโบลท์ซแมนน์ มีอนุภาคอยู่ 10^6 อนุภาค มีเฟสสเปซอยู่ 5×10^5 เซลล์ ในแต่ละเซลล์มีพลังงานอยู่ w_i จงหาความน่าจะเป็นทางเทอร์โมไดนามิกส์ของ

ก. distribution ซึ่งมีความน่าจะเป็นมากที่สุด

ตอบ $W = e^{12.8 \times 10^6}$

ข. distribution ซึ่งมีความน่าจะเป็นน้อยที่สุด

ตอบ $W = 1$

5. ระบบในวิธีทางสถิติของเฟอร์มีและดิรัก ประกอบด้วยจุดบอกเฟส 4 จุด มีเซลล์อยู่ 2 เซลล์ ให้ส่วน $(n) = 4$ จงหาความน่าจะเป็นทางเทอร์โมไดนามิกส์ของ

ก. $N_i = 4$, $N_j = 0$

ข. $N_i = 2$, $N_j = 2$

ค. $N_i = 1$, $N_j = 3$

ให้ลองเขียนเฟสสเปซเหมือนในรูปที่ (8-8)

6. ทำข้อ 5 แต่ใช้วิธีทางสถิติของโบสและไอน์สไตน์
 7. ให้ความถ่วงจำเพาะของเงิน = 11 atomic weight ของเงินเท่ากับ 108 amu สมมติว่าเงินมีอิเล็กตรอนที่จะกลายเป็นก๊าซอิเล็กตรอน (electron gas) ได้อะตอมละ 1 ตัว จงหาค่าพลังงานสูงสุดที่ 0°K ของก๊าซอิเล็กตรอน (w_0) ของเงิน
 8. จงหา velocity distribution function, speed distribution function และ energy distribution function ของเฟอร์เมียน
- คำแนะนำ : อ่าน Sear, F.W. เหมือนในข้อ 1 ตอนที่ 16-6
9. จงหาเดนิซิตีเมทริกซ์ของ unpolarized electrons

ตอบ $\underline{\rho} = \begin{pmatrix} \frac{1}{2} & 0 \\ 0 & \frac{1}{2} \end{pmatrix}$

10. จงแสดงว่า ค่าเฉลี่ยของสปินในทิศใด ๆ ของ unpolarized electrons เป็นศูนย์