الميكانيك الإحصائي

statistical Mechanics Phys 409

Lecture 5

Dr. Hashim M. Jabbar

Some definitions تعاريف أساسيه

Let us introduce some notation. We define

$$\Omega(E) = \text{Number of states with energy } E$$ عدد الحالات بطاقه

The probability that the system with fixed energy E is in a given state $|n\rangle$ is simply

الاحتمالية $$\boxed{p(n) = \frac{1}{\Omega(E)}}$$

For an isolated system in equilibrium, all accessible microstates are equally likely.

بالنسبة للنظام المعزول في حالة توازن ، فإن جميع الحالات الصغرى الممكنة تكون متساوية في الاحتمال.

Entropy and the Second Law of Thermodynamics

We define the *entropy* of the system to be

$$\boxed{S(E) = k_B \log \Omega(E)}$$ الإنتروبيا أو القصور الحراري

Here k_B is a fundamental constant, known as *Boltzmann's constant* . It has units of Joules per Kelvin.

$$k_B \approx 1.381 \times 10^{-23} JK^{-1}$$

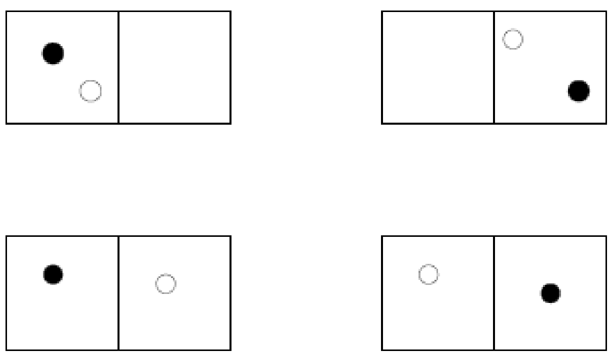
Configurational Entropy

Consider placing a single particle in a volume V divided into two equal halves. Let $\epsilon = V/2$.

Two ways of keeping a particle in a box divided into two equal parts. $\epsilon = V/2$

$$\widehat{\Omega}(V, N = 1, \epsilon = V/2) = \frac{V}{\epsilon} = 2 \text{ and, } S = k_B \ln \widehat{\Omega} = k_B \ln(2).$$

Now consider distributing two distinguishable particles in these two cells each of volume $\epsilon = V/2$, see Fig. (4.2). We then have



Four ways of keeping two distinguishable particles in a box divided into two equal halves. $\epsilon = V/2$.

$$\widehat{\Omega}(V, N = 2, \epsilon = V/2) = \left(\frac{V}{\epsilon}\right)^2 = 4 \text{ and} S = k_B \ln \widehat{\Omega} = 2k_B \ln(2).$$

$$\widehat{\Omega}(V, N, \epsilon = V/2) = \left(\frac{V}{\epsilon}\right)^N = 2^N, \text{ and } S = k_B \ln \widehat{\Omega} = N k_B \ln(2).$$

Let us now divide the volume equally into V/ϵ parts and count the number of ways or organizing N (distinguishable) particles. We find $\widehat{\Omega}(V, N) = \left(\frac{V}{\epsilon}\right)^N$,

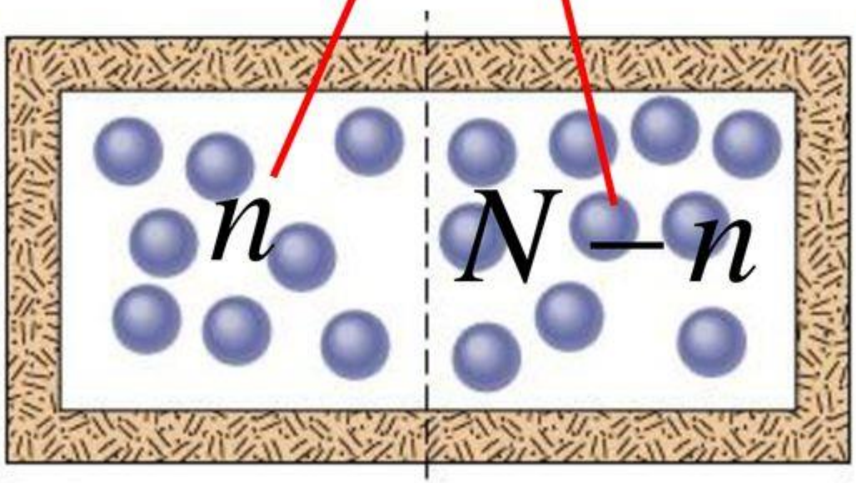
$$\begin{aligned} S = k_B \ln \widehat{\Omega} &= N k_B \ln(V/\epsilon) \\ &= N k_B \ln V - N k_B \ln \epsilon. \end{aligned}$$

Multiplicity

- **Multiplicity (W) – a number of microstates available for a given configuration**

- **From statistical mechanics:**

$$W = \frac{N!}{n!(N-n)!}$$

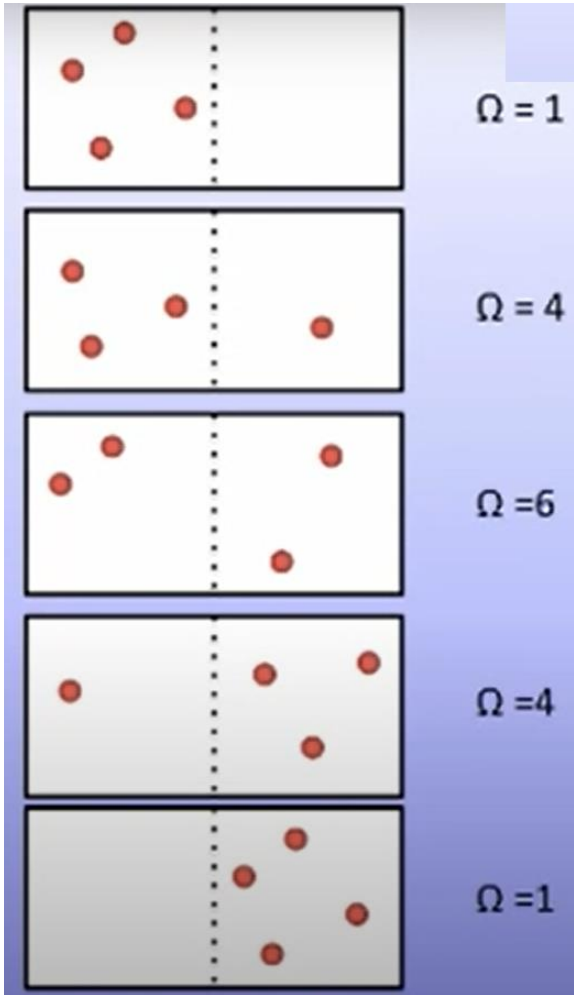


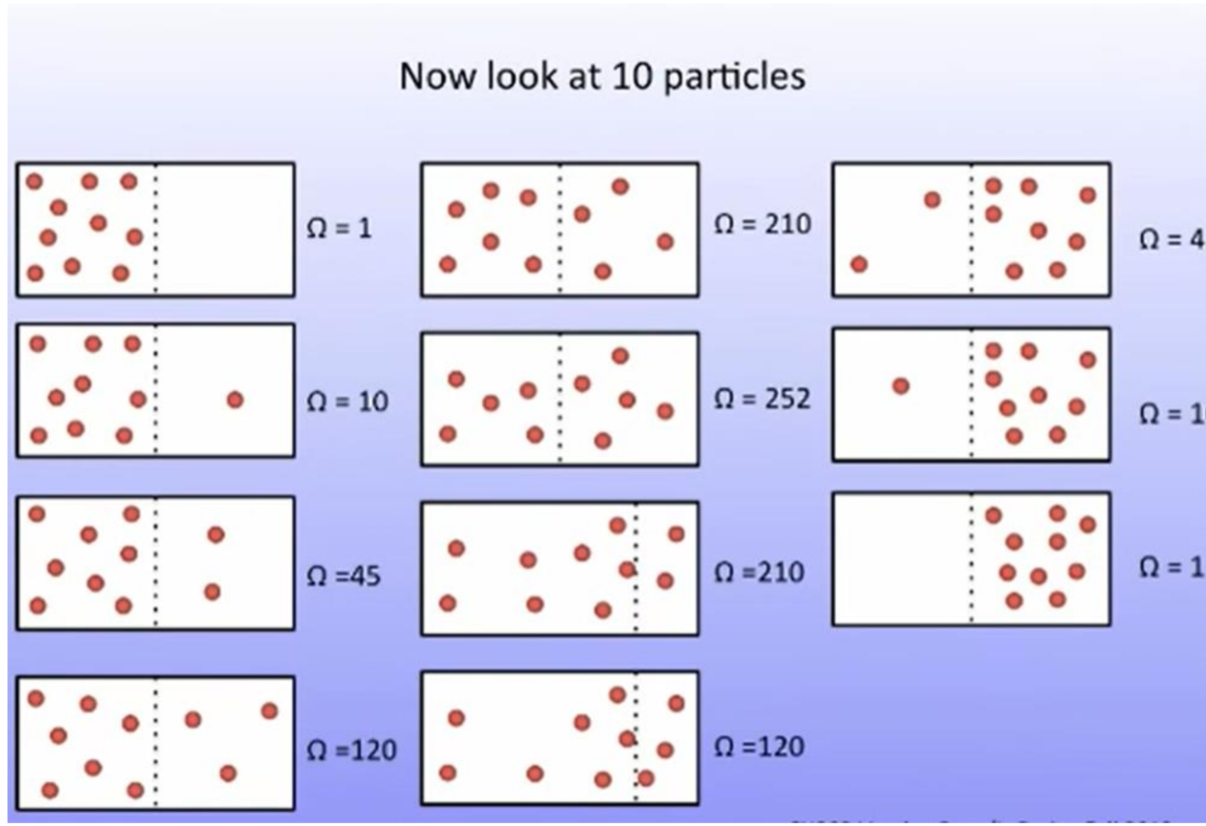
$$N! = 1 \cdot 2 \cdot \ldots \cdot N-1 \cdot N$$

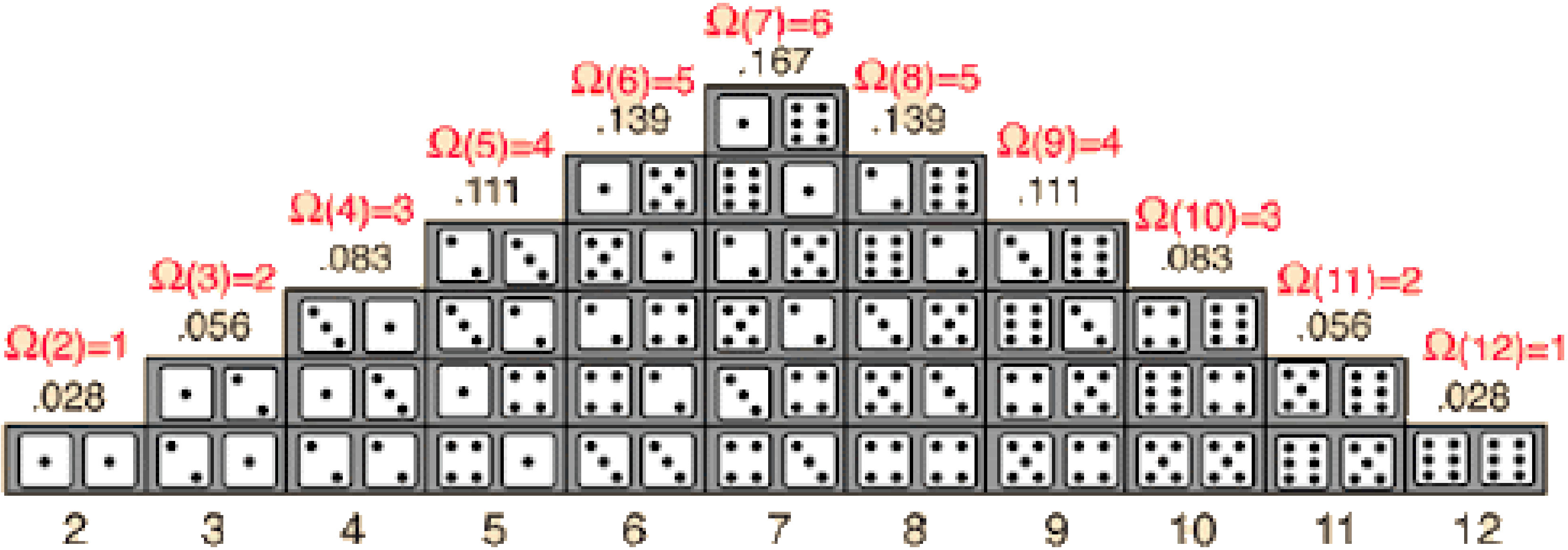
$$0! = 1$$

For example :

$$5! = 1 \cdot 2 \cdot 3 \cdot 4 \cdot 5 = 120$$

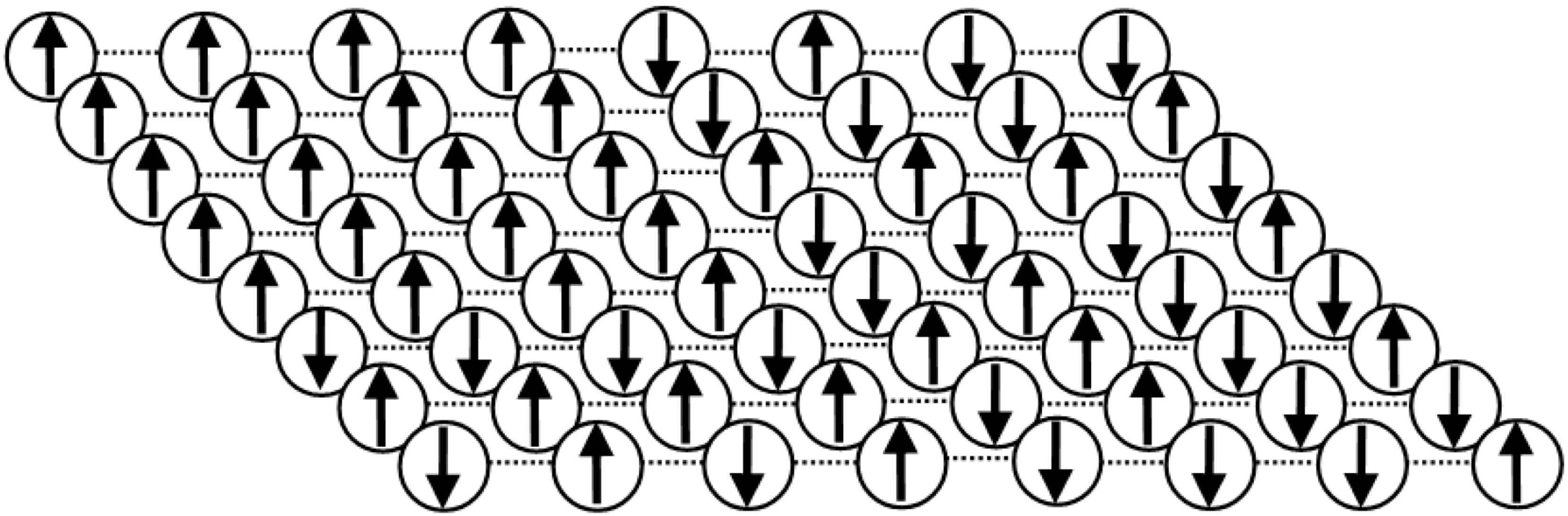

Ω = 1
Ω = 4
Ω =6
Ω =4
Ω =1


Now look at 10 particles
Ω = 1
Ω = 10
Ω =45
Ω =120
Ω = 210
Ω = 252
Ω =210
Ω =120
Ω = 45
Ω = 10
Ω = 1



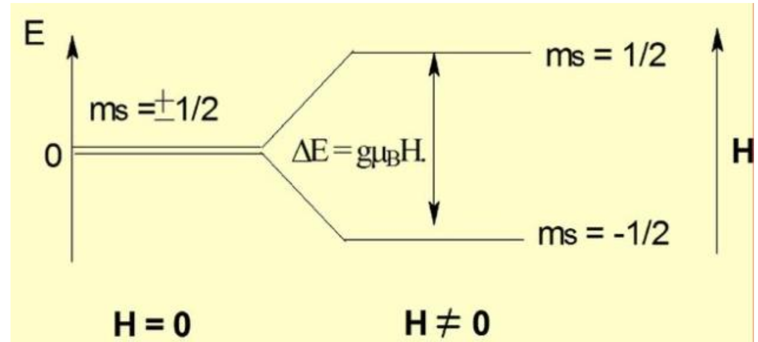
Total number of microstates: 36

Total number of macrostates: 11

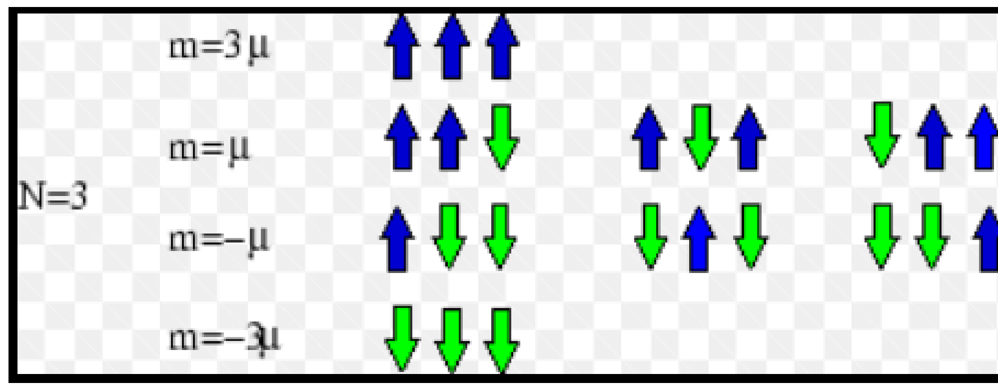


Example three spin-$\frac{1}{2}$ particles
Possible states are:

n	m_1	m_2	m_3	*energy* E
1	+	+	+	$-3\ \mu H$
2	+	+	-	$-1\ \mu H$
3	+	-	+	$-1\ \mu H$
4	-	+	+	$-1\ \mu H$
5	+	-	-	$+1\ \mu H$
6	-	+	-	$+1\ \mu H$
7	-	-	+	$+1\ \mu H$
8	-	-	-	$+3\ \mu H$



$$\mathbf{B} = \mu_0 \mathbf{H}, \qquad \mathbf{E} = g\mu_B \mathbf{H} \quad g = 2$$



If we know that $E = -\mu\ H$, then the corresponding microcanonical ensemble is

$$\{(+ + -), (+ - +), (- + +)\} \ \Rightarrow \ \Omega = 3.$$

Each state is equally likely with $\quad p_n = \dfrac{1}{\Omega} = \dfrac{1}{3}$

الميكانيك الإحصائي التقليدي

Classical Statistical Mechanics

نتاول في هذا الفصل مفاهيم وخواص الطواقم الإحصائية ، كما يقدم مفهوم فضاء الطور كممثل للنظام الإحصائي . كما نتناول تطبيقات الطاقم المجهري القانوني لدراسة المتغيرات الديناميكا الحرارية في حالة الغاز المثالي احادي الذرة ونظام المتذبذب التوافقي البسيط .

(4.1) مقدمة

يتعامل الميكانيك ألإحصائي مع مواصفات المادة عند التوازن بالمعنى التجريبي المستخدم في الديناميكا الحرارية . ويهدف الميكانيك الإحصائي الى اشتقاق كل المواصفات للنظام الجزيئي العياني في حالة التوازن من خلال القوانين الحركية الجزيئية ، وكذلك الى اشتقاق الدوال النوعية الديناميكية الحرارية للنظام قيد الدراسة .

يعتبر النظام تقليدي (كلاسيكي) اذا كان يحتوي على عدد كبير من الجزيئات (N) ويشغل حجم كبير (V) ، حيث القيم النموذجية لهذه الكميات كما يلي: $V \cong 10^{23}$, $N \cong 10^{23}$ ، ونظرا لأن هذه القيم كبيرة جدا ، فمن المناسب اعتبار الحالة الغائية limit case كما يلي

$$N \to \infty\,,\ \ V \to \infty\,,\ \ v = V/N \qquad (4.1)$$

حيث v الحجم النوعي ويعطى بشكل محدد.

اذا كانت التفاعلات بين النظام والمحيط الخارجي ضعيفة ، فإن طاقة النظام تبقى ثابتة بصورة تقريبية ، بمعنى ان الطاقة هي ثابت الحركة ، وهذه مجرد فكرة مثالية ، اذ لا يوجد في المعمل نظام معزول بصورة حقيقية وتامة الا اذا كانت الجدران الحاوية للنظام عاكسة تماما بصورة مثالية.

(4.1) الطاقم الإحصائي Statistical Ensemble

لوصف اي نظام عياني *macroscopic system* ، *ادخل العالم* **جبس** Gibbs فكرة الطاقم الإحصائي ، وتتلخص هذه الفكرة كما يلي:

من الواضح ان عددا كبير جدا (لا نهائي) من الحالات للنظام تماثل او تقابل شرط عياني محدد للنظام . على سبيل المثال ، شرط احتواء غاز ما في صندوق محدد الحجم يتناغم مع عدد لانهائي من الطرق لتوزيع جزيئاته في هذا الحيز. ومن خلال القياسات العيانية لا نستطيع التمييز بين غازين متواجدين في حالات مختلفة ولكن يحققان نفس الشروط العيانية . وعليه ، عند دراسة سلوك غاز تحت شروط عيانية معينة، فإننا لا نشير في الحقيقة الى حالة مفردة (او احادية) ، ولكن نشير الى عدد لا نهائي من الحالات . وبعبارة اخرى، نشير الى تجميع من الأنظمة المتشابهة في التركيب والشرط العياني (الحالة العيانية) ولكنها في حالات مختلفة. سمى **جبس** هذا التجميع من الأنظمة **الطاقم الإحصائي** *Statistical* Ensemble . اي ، يمكن <u>تعريف الطاقم الإحصائي كما يلي</u>: تجمع من العدد الكبير جدا من الحالات المجهرية microscopic states والتي لها نفس الحالة العيانية.

في الأنظمة الكلاسيكية ، يعتبر الطاقم الإحصائي اطارا لدراسة سلوك هذه الأنظمة في فضاء يسمى فضاء **جاما** $\Gamma - space$ ، او احيانا يسمى **فضاء الطور** *Phase space* ، كما سيرد شرحه في البند التالي.

(4.2) فضاء الطور للنظام الكلاسيكي *Phase Space of classical System*

في الميكانيكا الكلاسيكية ، يمكن دراسة حركة الجسيمات بما يعرف بألإحداثيات العمومية *Generalized Coordinates*، والزخوم الخطية العمومية *Generalized momenta* ، ويرمز لها كما يلي :

$$(q_i, p_i) \quad ; i = 1,2,3 \ldots \ldots .3N$$

حيث ان عدد درجات الحرية لحركة الجسيم يساوي 3 ، N عدد جسيمات النظام. قياسا على ذلك ، بين **جبس** انه من الممكن تحديد او وصف حالة النظام في الميكانيكا الإحصائية قيد الدراسة بواسطة *(3N)* من هذه الإحداثيات القانونية $(q_1, q_2, \ldots \ldots \ldots q_{3N})$ و *(3N)* من الزخوم المرافقة لكل احداثي $(p_1 , p_2, \ldots \ldots . . p_{3N})$.

يسمى الفضاء الإتجاهي *(6N)* المحدد بواسطة (q_i, p_i) **بفضاء الطور** للنظام *(Phase Space)* ، وتمثل النقطة في هذه الفضاء حالة النظام الكلي الذي به N من الجسيمات وتشير الى نقطة ممثلة *(representative point)* .

وعليه ، استنادا الى فكرة جبس فإن الطاقم الإحصائي يتم تمثيله هندسيا بواسطة توزيع النقاط الممثلة في فضاء الطور ، وعادة يكون هذا التوزيع متصل *(continuous distribution)* .

اذا كانت هذه الإحداثيات دالة للزمن *(t)* ، فإنه يمكن تحديد حركة هذا النظام بواسطة المعادلات التالية:

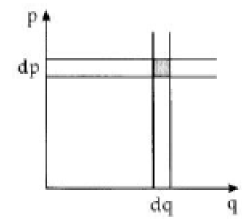
$$\left.\begin{aligned} \dot{q}_i &= \frac{\partial H(q_i, p_i)}{\partial p_i} \\ \dot{p}_i &= -\frac{\partial H(q_i, p_i)}{\partial q_i} \end{aligned}\right\} i = 1, 2, \ldots, 3N,$$

حيث الدالة $H(q_i,p_i)$ هي دالة هاملتون *(Hamilton function)* . وتعطي هذه المعادلات وصفا لحركة النقطة الممثلة في هذا الفضاء ، اي ان مسار النقطة قد يكون منحنيا مغلقا لا يتقاطع مع نفسه ابدا . إضافة الى ذلك ، فإن المحل الهندسي لنقطتين ممثلتين محدودتين لا يمكن ان يتقاطع ابدا.

مع مرور الزمن ، فإن احداثيات النقطة(q_i,p_i) ، التي تعرف الحالة المجهرية ، تكون متغيرة بإستمرار. وبالمقابل ، ترسم النقاط الممثلة في فراغ الطور مسارات *trajectories* والتي تكون في اتجاهات يحددها متجه السرعة $\boldsymbol{v}(\dot{q}_i,\dot{p}_i)$ المعطى في معادلة (4.2). وتبقى هذه المسارات ضمن منطقة محصورة في هذا الفراغ ، لأن حجم النظام V المحدد ينحصر بقيم الإحداثي q_i. بينما طاقة النظام المحددة E تقيد قيم كلا من q_i,p_i من خلال دالة **هاملتون**. وبشكل خاص، اذا كان لطاقة النظام الكلية قيمة مضبوطة *precise value* E ، فإن المسار المقابل للنقطة الممثلة يبقى مقيدا على **السطح الفوقي** *hypersurface* لفضاء الطور ، هذا يعني ، ان الطاقة الكلية للنظام تقع ضمن المدى $\{E-\frac{\Delta}{2}\ ,E+\frac{\Delta}{2}\}$ ، ويكون المسار المقابل مقيدا في الغلاف الفوقي المعرف بهذه القيم من الطاقة .

لنعتبر انظمة من الطاقم المكون من نسخ ذهنية (فكرية) والتي لا تتفاعل بينها ، في اي لحظة زمنية، يمكن تصنيف اعضاء (عناصر) هذا الطاقم كحالات مجهرية ممكنة ، وكل عضو يتفق مع الحالة العيانية للنظام ونفترض ان يكون هذا العضو ممثلا عاما لكل اعضاء الطاقم .

ومع مرور الزمن ، يخضع كل عضو في الطاقم لتغير مستمرفي الحالات ، ويتحرك عبر مسارات فضاء الطور ، لذلك ، يمكن تشبيه هذا الوضع من خلال دالة تعتمد على الأحداثيات ، الزخوم ، والزمن ، وتسمى هذه **بدالة الكثافة** ***density function*** ، ويرمز لها $\rho(q,p,t)$. لنفرض ان عنصر حجمي في فراغ الطور ($d^{3N}q\ d^{3N}p$) حول النقطة (q,p)، *الشكل* 4.1)



شكل (4.1) خلية فراغ الطور.

، يكون عدد النقاط الممثلة في هذا العنصر كما يلي

$$\rho(q,p,t)d^{3N}q\ d^{3N}p \qquad (4.3)$$

فيزيائيا ، تعبر دالة الكثافة عن كيفية توزيع عناصر الطاقم لجميع الحالات المجهرية الممكنة في اللحظات الزمنية المختلفة.