بسم الله الرحمن الرحیم

جلسه ۱۴۰۲/۱۲/۱۳

Part C: Kinetic theory of matter

نظریه جنبشی ماده

① Thermodynamics : Phenomenological theory

نظریه پدیده شناختی

توصیف پدیده شناختی از خواص ماکروسکوپیک

Macroscopic $\longleftarrow$ Microscopic

Ideal Gas Properties

خواص گاز ایده‌ال

$$\underbrace{\mathcal{H} = \sum_{i=1}^{DN} \frac{p_i^2}{2m}}_{\text{Linear momentum}} \qquad \left\{ \begin{array}{l} D\text{- Dimension} \\ N\text{- Particles} \end{array} \right\}$$

$$\boxed{E_i = \frac{1}{2} m \vec{v}_i^{\,2}}$$

$$E = U = \langle \mathcal{H} \rangle = \frac{D}{2} N K_B T$$

D = 3 - Dimension

$$\boxed{E = U = \frac{3}{2} N K_B T}$$

$$\boxed{PV = N K_B T \quad \rightarrow \quad \text{State Equation}}$$

② Thermodynamics $\rightarrow$ Thermodynamical Equilibrium

ترمودینامیک تعادلی

$\delta S_{total} = 0$

- ☆ Thermal Equilibrium — تعادل گرمایی → $T_A = T_B$
- ☆ Mechanical Equilibrium — تعادل مکانیکی → $\frac{P_A}{T_A} = \frac{P_B}{T_B}$
- ☆ Chemical Equilibrium — تعادل شیمیایی → $\frac{\mu_A}{T_A} = \frac{\mu_B}{T_B}$

③

Thermodynamics → Kinetic Theory (Transport)

Statistical Mechanics

توصیف پدیده شناختی خواص ماکروسکوپیک که از خواص میکروسکوپیک تاثیر می‌پذیرد.

چیستی و چرایی اتفاقاتی که در مقیاس ماکروسکوپیک می‌افتد را مشخص کند.

خواص میکروسکوپیک

Probabilistic framework

چارچوب مبتنی بر احتمالات

عموماً توجه احتمال ترازهای انرژی سیستم مورد مطالعه مورد سؤال قرار گیرد

$P \sim e^{-E/k_BT}$ ← احتمال اشغال یک تراز با انرژی E در دمای T

آمار کلاسیک ← Maxwell – Boltzmann Statistics (MB) ← ذرات کلاسیک

آمارهای کوانتومی:

- Bose Einstein (BE) — ذرات با اسپین صحیح
- Fermi – Dirac (FD) ← ذرات با اسپین غیرصحیح

$$n\lambda^3 \ll 1$$

$$n\lambda^3 \gtrsim 1$$

$$\boxed{\frac{d\rho}{dt} = C[\rho]} \longrightarrow \boxed{\text{Transport}}$$

v

$$\frac{d\bar{v}}{dt} = -\gamma \bar{v} + \eta(t)$$

Langevin Noise

$\boxed{v(t) = ?}$

$\eta(t) = ?$

$\longrightarrow p(\bar{v})$

مفهوم احتمال

$$⑤\ dE = dU = \underbrace{TdS}_{dQ} \underbrace{- PdV + \mu dN}_{dW}$$

$$= \underbrace{dQ}_{} + dW$$

⑥ Equipartition theorem   قضیه تقسیم انرژی

$x(q)$ — (r, θ)
$y(q)$
$z(q)$

$\mathcal{H}(q, p)$

q → مختصات

p → اندازه حرکت

N-Body System   یک سیستم N ذره ای

D-Dimensional

$D = 3$

برای ذره اول $\begin{Bmatrix} (q_x, q_y, q_z) \\ (p_x, p_y, p_z) \end{Bmatrix}$

هر ذره $\begin{Bmatrix} Dq \\ Dp \end{Bmatrix}$

ذره دوم $\{\ \ \}$

N

تعداد درجات آزادی درجات کلی $\underbrace{N \times 2 \times D}$

$DN \rightarrow q$

$DN \rightarrow p$

$\begin{cases} q_i & i = 1, \dots, DN \\ p_i & i = 1, \dots, DN \end{cases}$ فرض کنیم به این صورت نامگذاری شود

$$\begin{cases} (q_1, q_2, q_3) \longrightarrow (q_x^{(1)}, q_y^{(1)}, q_z^{(1)}) \\ (q_4, q_5, q_6) \longrightarrow (q_x^{(2)}, q_y^{(2)}, q_z^{(2)}) \end{cases}$$

$$\left.\begin{aligned} &\Big\langle q_i \frac{\partial \mathcal{H}}{\partial q_j} \Big\rangle = \delta_{ij} K_B T \\ &\Big\langle p_i \frac{\partial \mathcal{H}}{\partial p_j} \Big\rangle = \delta_{ij} K_B T \end{aligned}\right\}$$

صورت تفصیلی تقسیم انرژی

Ex 1:

$$\mathcal{H} = \sum_{i=1}^{DN} \left(A_i p_i^{\alpha} + B_i q_i^{\beta} \right)$$

فرض کردیم به هامیلتونی سیستم دلخواه N ذره‌ای در D بعد به این صورت داده شود

$$\left\{ \text{Ideal Gas} \qquad \mathcal{H} = \sum_{i=1}^{DN} \frac{p_i^2}{2m} \qquad \begin{aligned} &A = A_i = \frac{1}{2m} \\ &\alpha = 2 \\ &B = 0 \end{aligned} \right\}$$

متوسط انرژی سیستم

$$\langle f \rangle = \int dx\, f(x)\, \underset{\text{احتمال}}{p(x)}$$

$$\underbrace{U = \langle \mathcal{H} \rangle}_{\text{مطلوب ما}} = \Big\langle \sum_{i=1}^{DN} A_i p_i^{\alpha} + B_i q_i^{\beta} \Big\rangle$$

$$= \langle \mathcal{H} \rangle = \sum_{i=1}^{DN} \left[\langle A_i p_i^{\alpha} \rangle + \langle B_i q_i^{\beta} \rangle \right]$$

$$K_B T = \left\langle q_i \frac{\partial \mathcal{H}}{\partial q_i} \right\rangle = \left\langle q_i \, \beta B_i \, q_i^{\beta-1} \right\rangle = \beta \left\langle B_i \, q_i^{\beta} \right\rangle \rightarrow \boxed{\left\langle B_i \, q_i^{\beta} \right\rangle = \frac{K_B T}{\beta}}$$

$$K_B T = \left\langle p_i \frac{\partial \mathcal{H}}{\partial p_i} \right\rangle = \left\langle p_i \, \alpha A_i \, p_i^{\alpha-1} \right\rangle = \alpha \left\langle A_i \, p_i^{\alpha} \right\rangle \rightarrow \boxed{\left\langle A_i \, p_i^{\alpha} \right\rangle = \frac{K_B T}{\alpha}}$$

$$\langle \mathcal{H} \rangle = \sum_{i=1}^{DN} \frac{K_B T}{\alpha} + \sum_{i=1}^{DN} \frac{K_B T}{\beta}$$

$$\boxed{\langle \mathcal{H} \rangle = \frac{DN}{\alpha} K_B T + \frac{DN}{\beta} K_B T}$$

گاز ایده‌آل
در سه بُعد

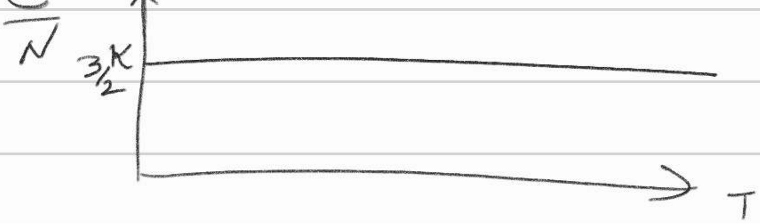
$D = 3$

$$\mathcal{H} = \sum_{i=1}^{3N} \frac{p_i^2}{2m} = \sum_{i=1}^{3N} A_i p_i^2 \qquad \alpha = 2$$

$$\boxed{\langle \mathcal{H} \rangle = \frac{3}{2} N K_B T}$$

$$C = \frac{\partial U}{\partial T} = \frac{3}{2} N K_B$$

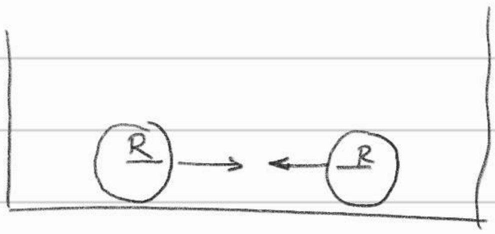
$$\boxed{\frac{C}{N} = \frac{3}{2} K_B} \rightarrow$$ به دما وابسته نیست



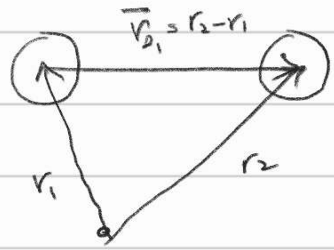
یادآوری

Dia-atomic System

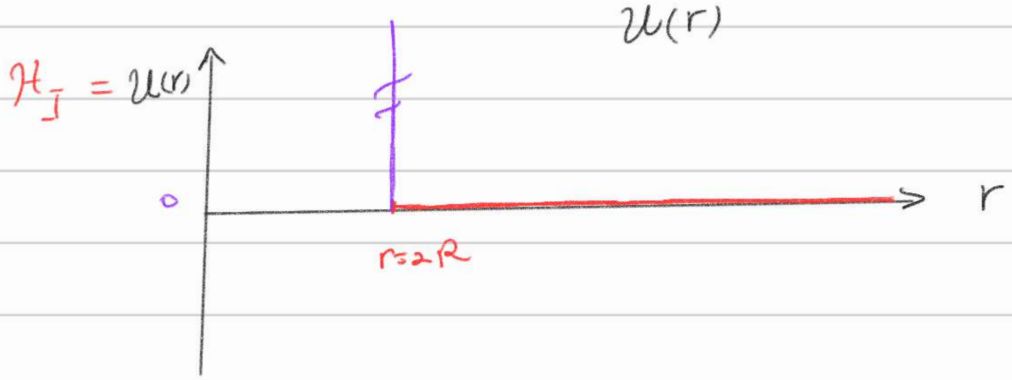
$$\mathcal{H} = \mathcal{H}_0 + \mathcal{H}_I$$



$$= \frac{\bar{p}_1^{\,2}}{2m_1} + \frac{\bar{p}_2^{\,2}}{2m_2} + \underbrace{\mathcal{H}_I}_{\mathcal{U}(r)}$$



$$\boxed{r \equiv |\bar{r}_2 - \bar{r}_1|}$$

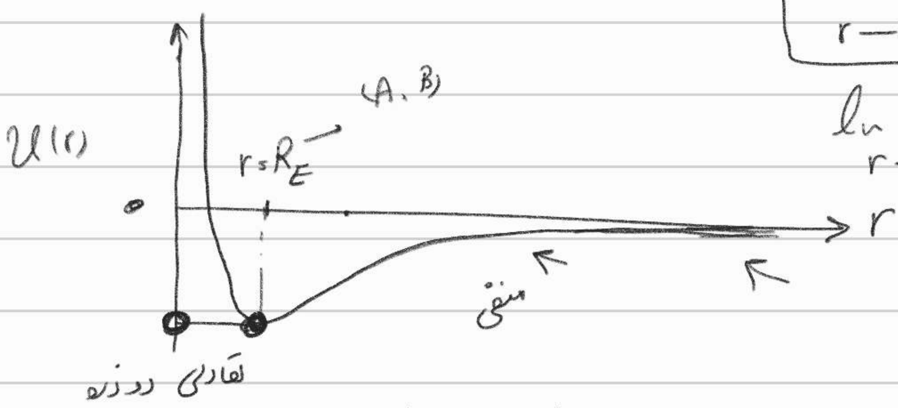


$$\boxed{\mathcal{U}(r) = \begin{cases} +\infty & r \leq 2R \\ 0 & \text{otherwise} \end{cases}}$$

Hard-Core Intraction

$$\boxed{\lim_{r \to \infty} \mathcal{U}(r) = 0}$$

$$\lim_{r \to 0} \mathcal{U}(r) = +\infty \leftarrow \text{دافعه زیاد}$$



Lennard-Jones 1924

$$\mathcal{U}(r) = \left[\frac{A}{r^{12}} - \frac{B}{r^6} \right]$$

$$\mathcal{H} = \underbrace{\mathcal{H}_0}_{P^2/2m} + \mathcal{H}_I$$

(مثل پیدا شدن یک جفت

$$n = \frac{N}{V}$$

$$E = \langle \mathcal{H} \rangle = \frac{DNk_BT}{2} + \frac{nN}{2}\int d\vec{r}\; u(r)\, g(r)$$

$$P = nk_BT\left[1 - \frac{n}{2Dk_BT}\int d\vec{r}\; \frac{du(r)}{dr}\, g(r)\right]$$
