بسم الله الرحمن الرحیم　　　　جلسه　　　　۱۴۰۰/۹/۷

Chapter 3: The Canonical Ensemble

Reminder

① $$\langle X \rangle_{\text{ensemble}} = \int d\Gamma \, \rho \, X$$　　کلی‌ترین شکل

② In Equilibrium thermodynamics and for

$$\frac{\partial X}{\partial t} = 0 \rightarrow \frac{d\langle X \rangle}{dt} = 0$$

یعنی اگر در زمان‌های مختلف به این کمیت نگاه کنیم تغییری اساسی در آن نمی‌بینیم

$$0 = \frac{d\rho}{dt} = \frac{\partial \rho}{\partial t} + \{\rho, \mathcal{H}\}.$$

برای اینکه کمیت مشاهده‌پذیر در حالت تعادل ترمودینامیکی در حالتی که خودش به صورت صریح
Explicit

به زمان وابسته نباشد $\frac{d\langle X \rangle}{dt} = 0$ ← در حالت کلی

دیدیم که　$\frac{d\langle X \rangle}{dt} = 0 \leftarrow \frac{\partial \rho}{\partial t} = 0 \leftarrow \rho(\mathcal{H})$

پس نتیجه این شد که شکل کلی توزیع زیر حالت‌ها در فضای فاز　$\rho(\underset{}{\mathcal{H}})$ → Hamiltonian

(ذره نه) حالت‌هایی که ذرات ما آنها را اشغال می‌کنند (صندلی‌ها)

③ $\boxed{U = \langle \mathcal{H} \rangle = cts}$ $\quad$ $N = cts$

Microcanonical Ensemble

$$\rho_{mc}(\mathcal{H}) = cts$$

(اصل شانس)

$$\rho_{mc} = \begin{cases} \frac{1}{\Omega} & U < \langle \mathcal{H} \rangle < U + \Delta \\ 0 & \text{otherwise} \end{cases}$$

دکتر س برز، جای دیگر حالت، قابل

$$\underbrace{\int d\Gamma\, \rho_{mc}}_{\text{شرط}} = 1$$

$$\rho_{mc} \int_{U=cts} d\Gamma = 1 \longrightarrow \Omega = \frac{\partial \Sigma}{\partial U} \Delta$$

فضای فاز (سطح حجم 6N بعدی با (نقیض حجم یک ناحیه 6N-1 بعدی))

سطح یک ناحیه 6N بعدی.

کره 3D ←

حجم کره 2D بعدی ← سطح کره 3D

مساحت

④ $$\langle X \rangle = \int d\Gamma\, \rho_{mc}\, X$$

$$= \frac{1}{\Omega} \int d\Gamma\, X = \frac{1}{\Omega} \int_{\langle \mathcal{H} \rangle = cts} \frac{d^{3N}q\, d^{3N}p}{h^{3N}} X(\vec{q}, \vec{p})$$

گرفتن این انتگرال، نسبتاً سخت است. ← کره 6N بعدی بگیریم ← سطح آن را حساب کنیم

استفاده از ρ_{mc} حداقل به دو دلیل زیر توصیه نمی‌شود.

الف: محاسبات ریاضی نسبتا پیچیده است

ب: فرض ثابت بودن انرژی کل سیستم فیزیکی خیلی انتزاعی است

چون اغلب سیستم ها الزاما با محیط اطراف اندرکنش دارند.

$U \neq cts \longrightarrow \cancel{\text{Microcanon}}$

③ اندازه ی فضای سیستم ها (هنگرد) خواهیم داشت.

Micro Canonical Ensemble $\longrightarrow$ Canonical Ensem

زیر قانونی — قانونی

$$\left\{\begin{array}{l} U = \langle H \rangle = cts \\ N = cts \end{array}\right\} \longrightarrow \left\{\begin{array}{l} \boxed{U = \langle H_{sys} \rangle \neq cts} \\ N = cts \end{array}\right\}$$

$\rho_{mc} = \checkmark$ $\qquad\qquad$ $\rho_c = ?$

دو روش برای محاسبه ρ_c معرفی می کنیم (البته روش سوم روش تقریب نقطه زینی)

Saddle point approximation

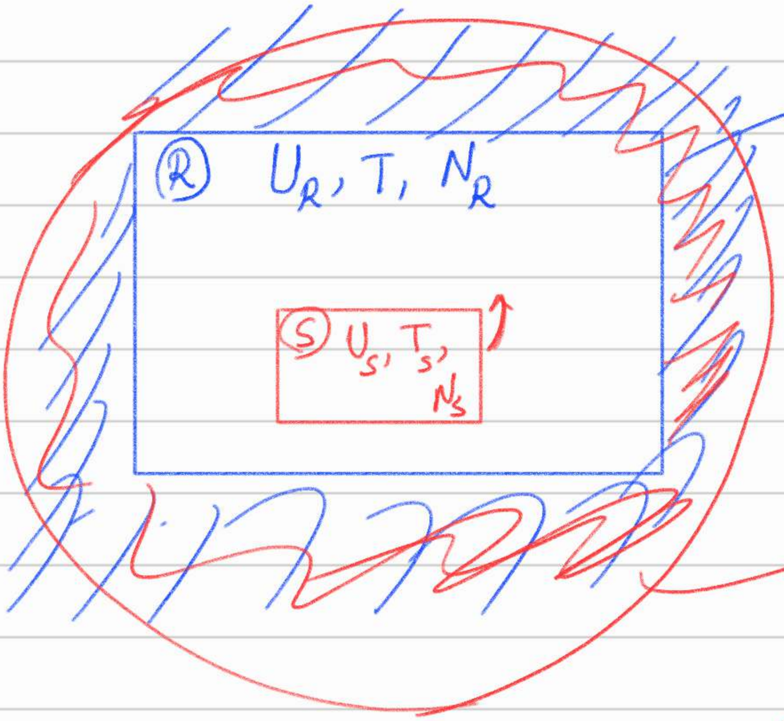
Ⓐ, Ⓑ

Ⓐ Eq. 7 (3.1)

$$\boxed{\rho(\bar{q},\bar{p}) \frac{d^{3N}q\, d^{3N}p}{h^{3N}} = ?}$$

احتمال یافتن یک سیستم در $(\underbrace{\bar{q}}_{3N}, \underbrace{\bar{p}}_{3N})$ و $(\underbrace{\bar{q}+d\bar{q}}_{3N}, \underbrace{\bar{p}+d\bar{p}}_{3N})$

$$\{\underbrace{(q_{1x}, q_{1y}, q_{1z}, p_{1x}, p_{1y}, p_{1z})}_{\text{موقعیت ذره اول}} \text{ و } \underbrace{(q_{2x}, q_{2y}, q_{2z}, p_{2x}, p_{2y}, p_{2z})}_{\text{موقعیت ذره دوم}}, \ldots\}$$



Heat bath
حمام گرمایی (محیط)

$$\underbrace{(\text{Rservoir} + \text{System})}_{\text{Grand System}}$$

Grand System
که از زیربخش‌های جدا مجزا شده

Microcanonical Ensemble

$$\left\{\begin{array}{l} U_{total} = U_R + U_S = cts \\ U_R \neq cts \;,\; U_S \neq cts \end{array}\right.$$

کل می‌شود زیر قانون

(A-1) $U_{total} = U_R + U_S \longrightarrow E \leq \underbrace{U_{total}} \leq E + \Delta$

کل حمام + سیستم = سیستم زیر قانون

(A-2) $$\frac{U_S}{U_{total}} = \frac{U_{total} - U_R}{U_{total}} = 1 - \underbrace{\frac{U_R}{U_{total}}} \ll 1$$

طبق تعریف منبع یا حمام ایده‌آل در مکانیک آماری و ترمودینامیک که یعنی دقیق را دارد یعنی

$\boxed{U_S \ll U_R}$ محیطی به منبع لایزال انرژی و ذره متصل است

$$U_{tot} = U_S + U_R \rightarrow \begin{cases} U_{total} \sim U_R \\ \dfrac{U_R}{U_{tot}} \sim 1 \end{cases}$$

$$\boxed{\frac{U_S}{U_{total}} \ll 1}$$

(A-3) $p_i^{(S)} = \dfrac{n_i^{(S)}}{N_S} = ? \longrightarrow \rho_i(\bar{q}_i, \bar{p}_i) = \checkmark$

(چندبار)

احتمال پیدا شدن حالتی در حوالی حالت iام

از سیستم

(A-4) $\Omega_{total} = \Omega_R \, \Omega_S$

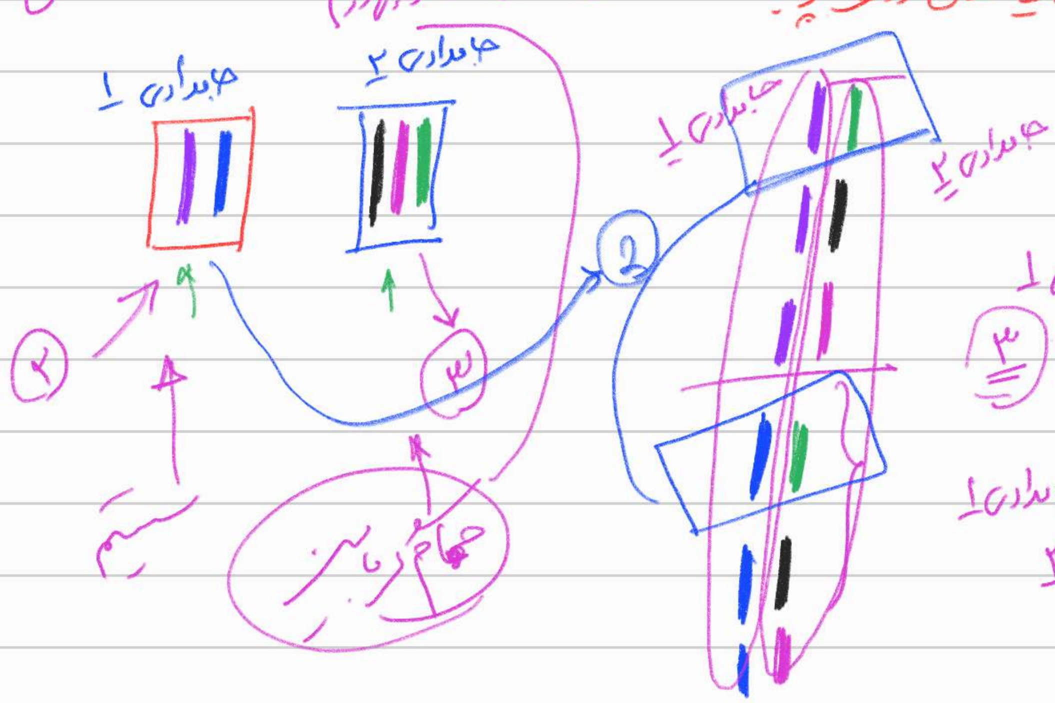
احتمال یافته شدن سیستم در حالت iام خودش متناسب با جمع چیزهای

(A-5) $p_i^{(S)} \sim \Omega_R$ تعداد حالات قابل دسترس حمام چرا؟ $\rightarrow$ $\boxed{p_i^{(R)} \sim \Omega_S}$

مدار بنفش

(تعداد حالات آبی جابداری ۲)

جزء یابنده به جای بالا یک مثال دیگر بگیرید:



تعداد حالت هایی که مدار جابداری ۱ بنفش باشد چند تاست ۳

تعداد حالات یی که مدار جابداری ۱ آبی باشد چند تاست ۳

$$U_{total} = U_S + U_R$$

احتمال اینکه سیستم‌ها در
حالت iام خودش باشد

$$P_i \sim \Omega_R(U_R) \sim \Omega_R(U_{total} - U_S)$$

$$\sim \Omega_R(U_{total}) - U_S \frac{\partial \Omega_R}{\partial U_{total}} + \cdots$$

$$\to S = K_B \ln \Omega$$

$$S_R = K_B \ln \Omega_R \quad , \quad S_S = K_B \ln \Omega_S$$

$$S_R = K_B \ln \Omega_R(U_R) = K_B \ln \Omega_R(U_{total} - U_S)$$

$$= K_B \ln \Omega_R(U_{total}) - U_S \underbrace{\frac{\partial (K_B \ln \Omega_R)}{\partial U_{total}}}_{\frac{1}{T}} + \cdots$$

$$\boxed{S_R(U_R, N_R, T) = S_R(U_{total} \cdots) - \frac{U_S}{T} + \cdots}$$

$$K_B \ln \Omega_R \longrightarrow \boxed{\Omega_R(U_R) \sim \Omega_R(U_{total}) e^{-U_S/K_B T}}$$

$$P_i \propto \underbrace{\Omega_R(U_{total})}_{cts} e^{-U_S^{(i)}/T} \longrightarrow \boxed{P_i \sim e^{-U_S^{(i)}/K_B T}}$$

احتمال پیدا شدن سیستم در حالت i ام خود که این حالت دارای انرژی $U_s^{(i)}$ است

برابر است با :

$$\boxed{P_i^{(s)} \sim e^{-\frac{U_s^{(i)}}{k_B T}}} = \rho$$

$$\boxed{\rho_s(\bar{q},\bar{p}) \propto e^{-\frac{\mathcal{H}_s(\bar{q},\bar{p})}{k_B T}}} = \boxed{\rho(\mathcal{H}) \text{ است}}$$

$$\Omega_{total} \sim \Omega_R$$

$$\boxed{\Omega_S \ll \Omega_R}$$

$$\cancel{\boxed{\Omega_S = \Omega_R}}$$

$$S_R = S_R(U_{total}) - \frac{U_s}{T}$$

$$\parallel$$

$$K_B \ln \Omega_R = S_R(U_{total}) - \frac{U_s}{T}$$

$$\ln \Omega_R = \frac{S_R}{K_B} - \frac{U_s}{K_B T}$$

$$\Omega_R = e^{\frac{S_R}{k_B} - \frac{U_s}{k_BT}}$$

$$= e^{\frac{S_R}{k_B}} e^{-\frac{U_s}{k_BT}}$$

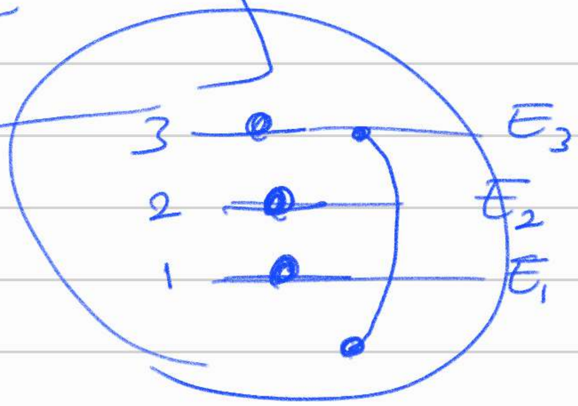
$$= e^{\frac{1}{\cancel{k_B}} \cancel{k_B} \ln \Omega_R} e^{-U_s/k_BT}$$

$$\boxed{\Omega_R = \Omega_R(U_{tot})\, e^{-U_s/k_BT}}$$

اگر اجازه ندهیم که تعداد ذرات تغییر کند.

احتمال اینکه حالتی که باید اشغال شود توسط ذره‌ها

$$e^{-\frac{E_i}{k_BT}}$$



$$P_3 < P_2 < P_1$$

$$E_3 > E_2 > E_1$$

$$\rho_c = \rho_s(\bar{q},\bar{p}) \propto e^{-\frac{\mathcal{H}_s(\vec{q},\vec{p})}{k_B T}}$$

Maxwell_Boltzmann Distribution

$$1 = \int d\Gamma\, \rho_c \longrightarrow \boxed{\bar{\rho}_c = \frac{\rho_c}{\int d\Gamma\, e^{-\mathcal{H}/k_B T}}}$$

$$\boxed{\bar{\rho}_c = \frac{e^{-\mathcal{H}/k_B T}}{\int d\Gamma\, e^{-\mathcal{H}/k_B T}}}$$

احتمال پیدا شدن سیستم در حالت

با انرژی $\mathcal{H}$

وقتی اجازه‌ی تبادل انرژی وجود دارد.

$$U_s \neq cts$$

ضریب تصحیح گیبس

$$\bar{\rho}_c = \frac{1}{N!} \frac{e^{-\frac{\mathcal{H}(q,p)}{k_B T}}}{\int d\Gamma\, e^{-\mathcal{H}/k_B T}} = \boxed{\frac{1}{N!} \frac{e^{-\mathcal{H}/k_B T}}{Z}}$$

$$\boxed{Z \equiv \int d\Gamma\, e^{-\mathcal{H}/k_B T}}$$ Partition function

تابع پارش

$$\beta \equiv \frac{1}{k_B T}$$

$$\boxed{\langle X \rangle = \int d\Gamma\, X\, \rho_c = \int d\Gamma\, X \frac{e^{-\beta \mathcal{H}}}{Z}}$$

*** Ex1: Examine Thermodynamical Properties of Ideal Gas in Canonical Ensemble.**

3D, N

$$\mathcal{H}(\bar{q},\bar{p}) = \sum_{i=1}^{3N} \frac{p_i^2}{2m}$$

$$\boxed{\begin{array}{l} U = \langle \mathcal{H} \rangle = ? \\ S = ? \end{array}} = \frac{3}{2} N k_B T$$

$$X \equiv \mathcal{H} \qquad \langle X \rangle = \int d\Gamma \, X \, \frac{e^{-\beta \mathcal{H}}}{Z}$$

$$U = \langle \mathcal{H} \rangle = \int d\Gamma \; \mathcal{H} \, \frac{e^{-\beta \mathcal{H}}}{Z}$$

اول این کمیت را حساب کنیم.

$$Z = \int_{\cancel{U=cts}} \frac{d^{3N}q \, d^{3N}p}{h^{3N}} \, e^{-\beta \mathcal{H}(\bar{q},\bar{p})}$$

چون انرژی جنبشی است

$$= \int \frac{d^{3N}q \, d^{3N}p}{h^{3N}} \, e^{-\beta \sum_{i=1}^{3N} \frac{p_i^2}{2m}}$$

$$= \int \frac{dq_1 \ldots dq_{3N} \, dp_1 \ldots dp_{3N}}{h^{3N}} \, e^{-\beta \left(p_1^2/2m + p_2^2/2m \ldots p_{3N}^2/2m \right)}$$

$$= \frac{1}{h^{3N}} \left(\int dq_1 \int dq_2 \ldots \int dq_{3N} \right) \left(\int dp_1 \, e^{-\beta \frac{p_1^2}{2m}} \right) \times$$

$$\left(\int dp_2 \, e^{-\beta p_2^2/2m} \right) \ldots \left(\int dp_{3N} \, e^{-\beta \frac{p_{3N}^2}{2m}} \right)$$

$$Z = \frac{1}{h^{3N}} V^N \times \Big(\underbrace{\int_{-\infty}^{+\infty} dp \, e^{-\beta p^2/2m}}_{\text{Gamma functn}} \Big)^{3N}$$

$$\boxed{Z = \frac{V^N}{h^{3N}} \left(2\pi m k_B T \right)^{\frac{3N}{2}} = \frac{V^N}{\lambda^N}}$$

$$\lambda \equiv \left(\frac{h^2}{2\pi m k_B T} \right)^{3/2}$$

طول موج دوبروی منتسب به ذره

$$\langle \mathcal{H} \rangle = \int d\Gamma \, \frac{\mathcal{H} \, e^{-\beta \mathcal{H}}}{Z} = -\frac{\partial}{\partial \beta} (\ln Z)$$

$$= -\frac{\frac{\partial Z}{\partial \beta}}{Z}$$

$$\boxed{= \frac{1}{Z} \int \left(-\frac{\partial}{\partial \beta} \right) e^{-\beta \mathcal{H}} \, d\Gamma}$$

$$= \int d\Gamma \, \frac{\mathcal{H} \, e^{-\beta \mathcal{H}}}{Z}$$

$$\boxed{\langle \mathcal{H} \rangle = -\frac{\partial}{\partial \beta} \ln Z = \frac{3}{2} N k_B T}$$

$$\boxed{F = -k_B T \ln Z =} \checkmark \quad \longrightarrow \quad S = -\left. \frac{\partial F}{\partial T} \right|_{V,N} = \checkmark$$

$$U = F + TS = \frac{3}{2} N k_B T \checkmark$$

$$Z = \int d\Gamma \, e^{-\beta \mathcal{H}}$$

$$-\frac{\partial}{\partial \beta} \ln Z = -\frac{Z'}{Z} = -\frac{\frac{\partial Z}{\partial \beta}}{Z}$$

$$= -\frac{1}{Z} \frac{\partial}{\partial \beta} Z$$

$$= -\frac{1}{Z} \frac{\partial}{\partial \beta} \int \underset{(q,p)}{d\Gamma} \, e^{-\beta \mathcal{H}}$$

Explicit

$$\boxed{\frac{d}{dy} \int dX}$$

Global → local

$$= \frac{1}{Z} \int d\Gamma \, (+\mathcal{H}) \, e^{-\beta \mathcal{H}}$$

عدد

$$U = \langle \mathcal{H} \rangle = \int d\Gamma \; \mathcal{H} \, \frac{e^{-\beta \mathcal{H}}}{Z} \quad \rho_c$$

$$\boxed{U = -\frac{\partial}{\partial \beta} \ln Z}$$

Z همه‌کار را داشتیم با تابع پارش!

(q, p)

حجم فضای فاز

$$d\Gamma = \frac{d^{3N}q \, d^{3N}p}{h^{3N}}$$

(B) روش مجموعه‌ها ρ_c

Examples