جلسه هفتم

مکانیک آماری

محمدرضا مظفری
گروه فیزیک، دانشکده علوم پایه
دانشگاه قم
اسفند ۹۸

آنسامبل میکروکانونیک

* یک سیستم فیزیکی متشکل از N ذره یکسان را در نظر بگیرید که در فضایی به حجم V محصور شده است.

* بررسی سیستم در یک **حد ترمودینامیکی** صورت می‌گیرد.

$$N \to \infty, \quad V \to \infty$$

* انرژی کل سیستم، E، در صورتی که ذرات تشکیل‌دهنده برهمکنشی ندارند برابر است با مجموع انرژی ذرات منفرد ε_i

$$E = \sum_i \varepsilon_i n_i$$

که n_i تعداد ذرات با انرژی ε_i می‌باشد.

آنسامبل میکروکانونیک

* تعداد کل ذرات برابر است با

$$N = \sum_i n_i$$

* با تعیین مقادیر V, N و E می‌توان یک **ماکروحالت** از سیستم تحت بررسی را مشخص می‌کند.

* نکته‌ای که اینجا می‌توان اشاره کرد این است که تعداد حالتهای متعددی وجود دارد که می‌توان انرژي E را بین N ذره توزیع کرد. هر یک از این حالتهای یک **میکروحالت** از سیستم را مشخص می‌کند.

* بدین ترتیب در هر **ماکروحالت** از سیستم تعداد زیادی از **میکروحالت‌ها** وجود دارد.

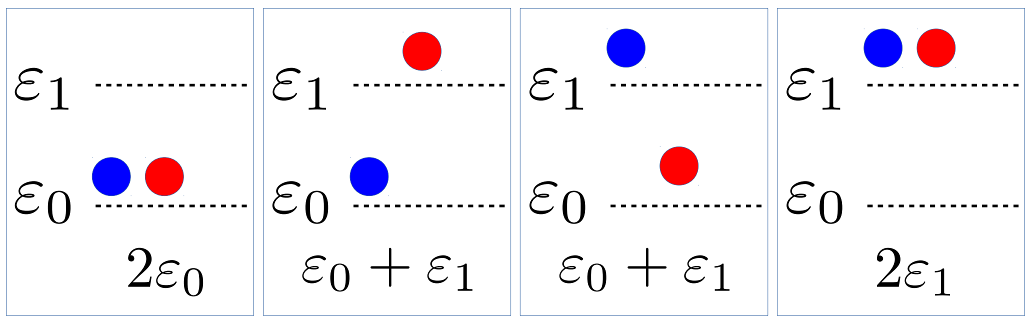
آنسامبل میکروکانونیک

* بدین ترتیب در هر **ماکروحالت** از سیستم تعداد زیادی از **میکروحالت‌ها** وجود دارد.

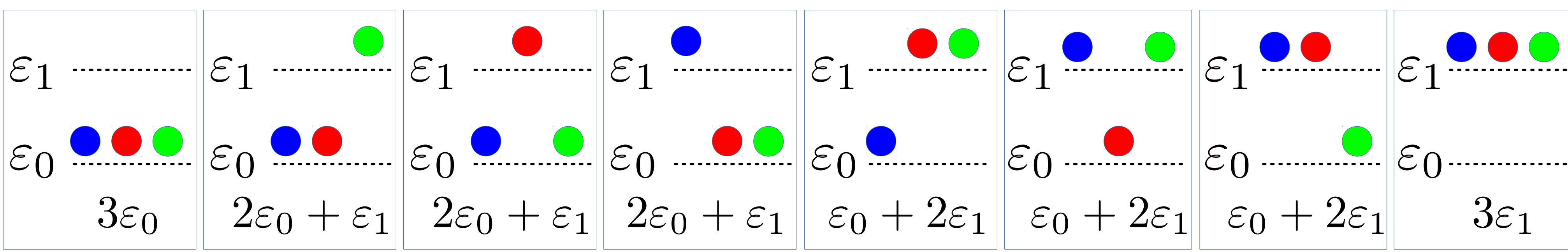
* تمامی **میکروحالت‌هایی** که **ماکروحالتی** از سیستم را مشخص می‌کنند، **احتمال یکسانی** دارند.

تمییزپذیر

$N = 2$



$N = 3$



آنسامبل میکروکانونیک

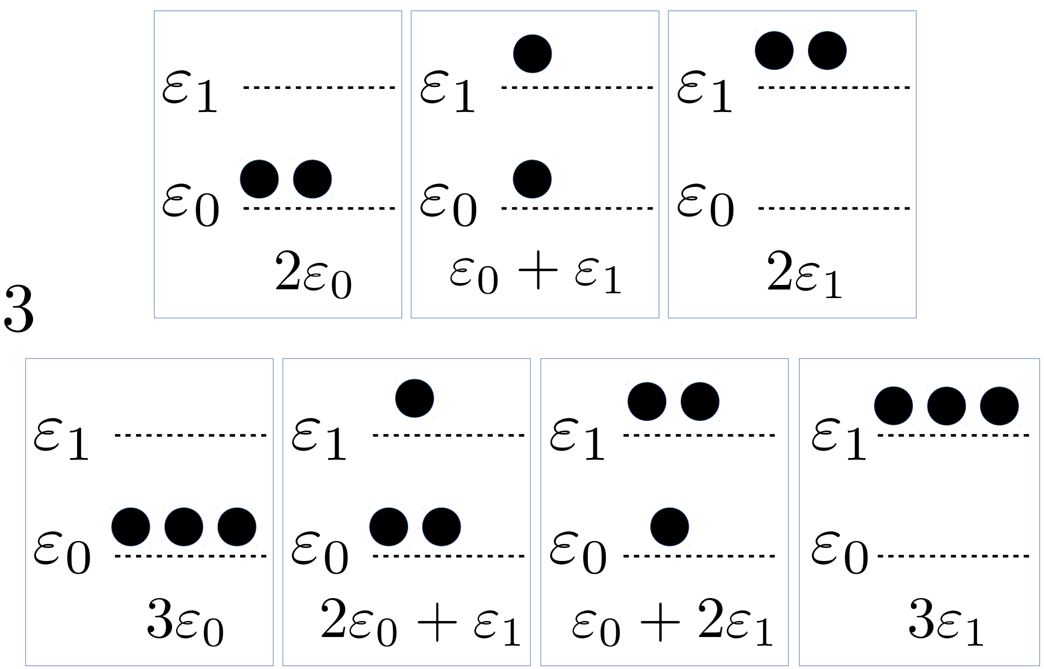
* بدین ترتیب در هر **ماکروحالت** از سیستم تعداد زیادی از **میکروحالت‌ها** وجود دارد.

* تمامی **میکروحالت‌هایی** که **ماکروحالتی** از سیستم را مشخص می‌کنند، **احتمال یکسانی** دارند.

تمیز ناپذیر

$N = 2$

$N = 3$



آنسامبل میکروکانونیک

* بدین ترتیب در هر **ماکروحالت** از سیستم تعداد زیادی از **میکروحالت‌ها** وجود دارد.

* تمامی **میکروحالت‌هایی** که **ماکروحالتی** از سیستم را مشخص می‌کنند، **احتمال یکسانی** دارند.

* تعداد **میکروحالت‌های** محتمل را با Ω و بصورت تابعی از V, N و E خواهد بود.

$$\Omega = \Omega(N, V, E)$$

* حالا قصد داریم به نحوی بستگی تعداد **میکروحالت‌ها** Ω با ترمودینامیک سیستم یا **ماکروحالت‌ها** (N, V, E) بپردازیم. برای این منظور **تماس گرمایی** بین دو سیستم معین را بررسی می‌کنیم.

آنسامبل میکروکانونیک

* دو سیستم فیزیکی A_1 و A_2 را در نظر بگیرید که هر کدام بطور مجزا در حالت تعادل‌اند.

A_1	A_2
N_1, V_1, E_1	N_2, V_2, E_2

$$\Omega_1(N_1, V_1, E_1) \qquad \Omega_2(N_2, V_2, E_2)$$

* **تماس گرمایی** بین دو سیستم، امکان تبادل انرژی میان آن‌ها را فراهم می‌کند.

A_1	A_2
N_1, V_1, E_1	N_2, V_2, E_2

$A_1 + A_2$ سیستم مرکب $\leftarrow$ $E^{(0)} = E_1 + E_2 = \mathrm{const.}$

آنسامبل میکروکانونیک

* دو سیستم در تماس گرمایی با دیوارهای هادی و نفوذناپذیر از هم جدا شده‌اند. یعنی حجمهای V_1 و V_1 و تعداد ذرات N_1 و N_1 ثابت باقی می‌مانند.

* در هر لحظه و به ازای

$$\begin{array}{ccccc} A_1 & : & E_1 & : & \Omega(E_1) \\ A_2 & : & E_2 & : & \Omega(E_2) \end{array}$$

تعداد **میکروحالت‌های** سیستم مرکب $A_1 + A_2$ بصورت

$$\Omega^{(0)}(E_1, E_2) = \Omega_1(E_1)\Omega_2(E_2)$$

داده می‌شود و تغییرات انرژی بصورت

$$E^{(0)} = E_1 + E_2 = \text{const.}$$

مشخص می‌شود.

آنسامبل میکروکانونیک

* اگر

$$E_2 = E^{(0)} - E_1$$

بنابراین

$$\Omega_1(E_1)\Omega_2(E_2) = \Omega_1(E_1)\Omega_2(E^{(0)}, E_1)$$

* حالا سؤال اصلی این است که چقدر انرژی باید مبادله شود یا E_1 تغییر کند؟ تا سیستمهای A_1 و A_2 در یک حالت تعادل دوجانبه قرار بگیرند.

* حالت تعادلی سیستم در E_1ی اتفاق می‌افتد که بتواند مقدار میکروحالت مرکب را به **حداکثر** مقدار عددی خود برساند. یعنی

$$\left[\frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}E_1}\Omega^{(0)}\right]_{E_1=\bar{E}_1, E_2=\bar{E}_2} = 0, \quad \bar{E}_2 = E^{(0)} - \bar{E}_1$$

آنسامبل میکروکانونیک

* حالت تعادلی سیستم در $\bar{E}_1$ی اتفاق می‌افتد که بتواند مقدار **میکروحالت** مرکب را به **حداکثر** مقدار عددی خود برساند. یعنی

$$\left[\frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}E_1}\Omega^{(0)}\right]_{E_1=\bar{E}_1,E_2=\bar{E}_2} = 0, \quad \bar{E}_2 = E^{(0)} - \bar{E}_1$$

$$\mathrm{d}\Omega^{(0)}(E_1,E_2) = \Omega_2\frac{\partial\Omega_1}{\partial E_1}\mathrm{d}E_1 + \Omega_1\frac{\partial\Omega_2}{\partial E_2}\mathrm{d}E_2$$

$$\begin{cases} \dfrac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}E_1}\Omega^{(0)} = \Omega_2\dfrac{\partial\Omega_1}{\partial E_1} + \Omega_1\dfrac{\partial\Omega_2}{\partial E_1}\dfrac{\mathrm{d}E_2}{\mathrm{d}E_1} \\ E_2 = E^{(0)} - E_1 \Rightarrow \dfrac{\mathrm{d}E_2}{\mathrm{d}E_1} = -1 \end{cases} \Rightarrow \frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}E_1}\Omega^{(0)} = \Omega_2\frac{\partial\Omega_1}{\partial E_1} - \Omega_1\frac{\partial\Omega_2}{\partial E_1}$$

آنسامبل میکروکانونیک

* حالت تعادلی سیستم در E_1ی اتفاق می‌افتد که بتواند مقدار **میکروحالت** مرکب را به **حداکثر** مقدار عددی خود برساند. یعنی

$$\left[\frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}E_1}\Omega^{(0)}\right]_{E_1=\bar{E}_1,E_2=\bar{E}_2} = 0, \quad \bar{E}_2 = E^{(0)} - \bar{E}_1$$

$$\frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}E_1}\Omega^{(0)} = \Omega_2(E_2)\frac{\partial\Omega_1(E_1)}{\partial E_1} - \Omega_1(E_1)\frac{\partial\Omega_2(E_2)}{\partial E_2}$$

$$\left[\frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}E_1}\Omega^{(0)}\right]_{E_1=\bar{E}_1,E_2=\bar{E}_2} = 0$$

$$\Omega_2(\bar{E}_2)\frac{\partial\Omega_1(\bar{E}_1)}{\partial\bar{E}_1} = \Omega_1(\bar{E}_1)\frac{\partial\Omega_2(\bar{E}_2)}{\partial\bar{E}_2}$$

آنسامبل میکروکانونیک

$$\Omega_2(\bar{E}_2)\frac{\partial\Omega_1(\bar{E}_1)}{\partial\bar{E}_1} = \Omega_1(\bar{E}_1)\frac{\partial\Omega_2(\bar{E}_2)}{\partial\bar{E}_2}$$

$$\xrightarrow{\div\Omega_1(\bar{E}_1)\Omega_2(\bar{E}_2)}\quad \frac{1}{\Omega_1(\bar{E}_1)}\frac{\partial\Omega_1(\bar{E}_1)}{\partial\bar{E}_1} = \frac{1}{\Omega_2(\bar{E}_2)}\frac{\partial\Omega_2(\bar{E}_2)}{\partial\bar{E}_2}$$

$$\frac{\partial}{\partial\bar{E}_1}\ln\Omega_1(\bar{E}_1) = \frac{\partial}{\partial\bar{E}_2}\ln\Omega_2(\bar{E}_2)$$

$$\left[\frac{\partial}{\partial E_1}\ln\Omega_1(E_1)\right]_{E_1=\bar{E}_1} = \left[\frac{\partial}{\partial E_2}\ln\Omega_2(E_2)\right]_{E_2=\bar{E}_2}$$

اگر $\beta = \left[\frac{\partial}{\partial E}\ln\Omega(E)\right]_{N,V\bar{E}} \Rightarrow \beta_1 = \beta_2$ در تعادل گرمایی

آنسامبل میکروکانونیک

$$\beta = \left[\frac{\partial}{\partial E}\ln\Omega(E)\right]_{N,V\bar{E}}$$

* انتظار داریم که β به نوعی به دمای ترمودینامیک سیستم T مرتبط باشد.

* از قانون اول ترمودینامیک داریم،

$$\mathrm{d}U = \mathrm{d}E = T\mathrm{d}S - p\mathrm{d}V + \mu\mathrm{d}N$$

$$\mathrm{d}S = \frac{1}{T}\mathrm{d}E + \frac{p}{T}\mathrm{d}V - \frac{\mu}{T}\mathrm{d}N$$

$$S = S(N,V,E) \Rightarrow dS = \left(\frac{\partial S}{\partial E}\right)_{N,V}\mathrm{d}E + \left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_{E,N}\mathrm{d}V + \left(\frac{\partial S}{\partial N}\right)_{V,E}\mathrm{d}N$$

$$\frac{1}{T} = \left(\frac{\partial S}{\partial E}\right)_{N,V}, \quad \frac{p}{T} = \left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_{E,N}, \quad \frac{\mu}{T} = -\left(\frac{\partial S}{\partial N}\right)_{V,E}$$

آنسامبل میکروکانونیک

$$\beta = \left[\frac{\partial}{\partial E}\ln\Omega(E)\right]_{N,V\bar{E}}$$

$$\frac{1}{T} = \left(\frac{\partial S}{\partial E}\right)_{N,V}$$

* بولتزمن اولین‌بار رابطه‌ی میان آنتروپی و تعداد **میکروحالت‌ها** را بصورت،

$$S = k_B \ln\Omega$$

پیشنهاد داد که k_B ثابت جهانی بولتزمن نام دارد.

* همچنین داریم،

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

آنسامبل میکروکانونیک

* در تشابه باحالتی که دیواره‌ی تماس هادی باشد، اگر در تماس دوسیستم A_1 و A_2 با یکدیگر، دیواره تماس قابلیت جابجایی یا نفوذپذیری داشته باشد، بطور مشابه داریم

$$\left[\frac{\partial}{\partial V_1}\ln\Omega_1(V_1)\right]_{N,\bar{V}_1,E} = \left[\frac{\partial}{\partial V_2}\ln\Omega_2(V_2)\right]_{N,\bar{V}_2,E}$$

$$\frac{p}{k_BT} = \left(\frac{\partial}{\partial V}\ln\Omega\right)_{E,N,\bar{V}}$$

$$\left[\frac{\partial}{\partial N_1}\ln\Omega_1(N_1)\right]_{\bar{N}_1,V,E} = \left[\frac{\partial}{\partial N_2}\ln\Omega_2(N_2)\right]_{\bar{N}_2,V,E}$$

$$\frac{\mu}{k_BT} = -\left(\frac{\partial}{\partial N}\ln\Omega\right)_{V,E,\bar{N}}$$

آنسامبل میکروکانونیک

$$\varepsilon_2 = \Delta \quad \overset{m}{\cdots\cdots\cdots\cdots}$$

$$\varepsilon_1 = 0 \quad \overset{N-m}{\cdots\cdots\cdots\cdots}$$

* سیستم دو حالته شامل N ذره

$$E = m\Delta$$

$$\Omega(E) = \binom{N}{m} = \frac{N!}{m!(N-m)!}$$

$$S = k_B \ln \Omega(E) = k_B\{\ln N! - \ln m! - \ln (N-m)!\}$$

با فرض اینکه N و m اعداد بزرگی هستند می‌توان از فرمول استرلینگ برای ساده کردن لگاریتم‌ها استفاده کرد. یعنی

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

که x عدد بزرگی است. بدین‌ترتیب

$$S = k_B\{N \ln N - N - m \ln m + m - (N-m)\ln(N-m) + (N-m)\}$$

آنسامبل میکروکانونیک

* سیستم دو حالته شامل N ذره

$$\varepsilon_2 = \Delta \quad m$$

$$\varepsilon_1 = 0 \quad N-m$$

$$E = m\Delta$$

$$S = k_B\{N\ln N - N - m\ln m + m - (N-m)\ln(N-m) + (N-m)\}$$

$$E = m\Delta \Rightarrow m = E/\Delta$$

$$\frac{S}{k_B} = N\ln N - N - \left(\frac{E}{\Delta}\right)\ln\left(\frac{E}{\Delta}\right) + \left(\frac{E}{\Delta}\right) - \left(N - \frac{E}{\Delta}\right)\ln\left(N - \frac{E}{\Delta}\right) + \left(N - \frac{E}{\Delta}\right)$$

آنسامبل میکروکانونیک

* سیستم دو حالته شامل N ذره

$\varepsilon_2 = \Delta$ .... m

$\varepsilon_1 = 0$ .... $N-m$

$$E = m\Delta$$

$$\frac{S}{k_B} = N\ln N - N - \left(\frac{E}{\Delta}\right)\ln\left(\frac{E}{\Delta}\right) + \left(\frac{E}{\Delta}\right) - \left(N - \frac{E}{\Delta}\right)\ln\left(N-\frac{E}{\Delta}\right) + \left(N - \frac{E}{\Delta}\right)$$

$$\frac{1}{T} = \left(\frac{\partial S}{\partial E}\right)_{N,V}$$

$$\frac{1}{k_B T} = \left\{-\left(\frac{1}{\Delta}\right)\ln\left(\frac{E}{\Delta}\right) - \cancel{\left(\frac{1}{\Delta}\right)} + \cancel{\left(\frac{1}{\Delta}\right)} + \left(\frac{1}{\Delta}\right)\ln\left(N-\frac{E}{\Delta}\right) + \cancel{\left(\frac{1}{\Delta}\right)} - \cancel{\left(\frac{1}{\Delta}\right)}\right\}$$

$$\frac{1}{k_B T} = \left\{-\left(\frac{1}{\Delta}\right)\ln\left(\frac{E}{\Delta}\right) + \left(\frac{1}{\Delta}\right)\ln\left(N-\frac{E}{\Delta}\right)\right\}$$

آنسامبل میکروکانونیک

* سیستم دو حالته شامل N ذره

$$\varepsilon_2 = \Delta \quad \overset{m}{\cdots\cdots\cdots}$$

$$\varepsilon_1 = 0 \quad \overset{N-m}{\cdots\cdots\cdots}$$

$$E = m\Delta$$

$$\frac{1}{k_B T} = \left\{ -\left(\frac{1}{\Delta}\right) \ln\left(\frac{E}{\Delta}\right) + \left(\frac{1}{\Delta}\right) \ln\left(N - \frac{E}{\Delta}\right) \right\}$$

$$\frac{\Delta}{k_B T} = \left\{ -\ln\left(\frac{E}{\Delta}\right) + \ln\left(N - \frac{E}{\Delta}\right) \right\}$$

$$\frac{\Delta}{k_B T} = \ln\left(\frac{N\Delta - E}{E}\right)$$

$$e^{\Delta/k_B T} = \frac{N\Delta - E}{E} \Rightarrow E = \frac{N\Delta}{1 + e^{\Delta/k_B T}}$$

آنسامبل میکروکانونیک

* سیستم دو حالته شامل N ذره

$$\varepsilon_2 = \Delta \quad m$$

$$\varepsilon_1 = 0 \quad N-m$$

$$E = m\Delta$$

$$E(T) = \frac{N\Delta}{1+e^{\Delta/k_B T}}$$

جمعیت ذرات بر حسب دما

$$E(T)/\Delta = m(T) = \frac{N}{1+e^{\Delta/k_B T}}$$

ظرفیت گرمایی

$$C = \frac{dE}{dT} = N k_B \left(\frac{\Delta}{k_B T}\right)^2 \frac{e^{\Delta/k_B T}}{(1+e^{\Delta/k_B T})^2}$$

آنسامبل میکروکانونیک

* (مدل انیشتن) سیستمی از N اتم تشکیل شده است که هر اتم آزادانه حول نقطه‌ی تعادلش در هر سه جهت با فرکانس ω_0 نوسان می‌کند. بنابراین سیستم N اتمی دارای $3N$ نوسانات هارمونیک با فرکانسهای طبیعی و یکسان ω_0 است. انرژی یک نوسانگر هارمونیک با فرکانس طبیعی ω_0 می‌تواند فقط مقادیر گسسته $n\hbar\omega_0$ با $n = 1, 2, 3, \cdots$ را داشته باشد که $\hbar$ ثابت پلانک است.

در اینجا مسئله محاسبه تعداد راههای قرارگرفتن n کوانتا (حفره‌های تشخیص ناپذیر) در میان $3N$ مد نوسانی (چوب خطهای تشخیص پذیر) است. پیکربندی شکل بالا را می‌توان اینگونه توصیف کرد که سه تا کوانتای سمت چپ به مد اول اختصاص داده می‌شوند. دوتا کوانتای بعدی به مد دوم اختصاص داده می‌شود. هیچ کوانتایی به مد سوم اختصاص نمی‌یابد و الی آخر.

آنسامبل میکروکانونیک

* (مدل انیشتن)

$$E = n\hbar\omega_0 \Rightarrow n = E/\hbar\omega_0$$

$$3N + n$$

$$\Omega(E) = \binom{3N+n}{3N} = \frac{(3N+n)!}{(3N)!n!} = \frac{(3N+E/\hbar\omega_0)!}{(3N)!(E/\hbar\omega_0)!}$$

$$\frac{S}{k_B} = \ln\Omega(E) = \ln\frac{(3N+n)!}{(3N)!n!} = \ln(3N+n)! - \ln(3N)! - \ln n!$$

$$\frac{S}{k_B} = (3N+n)\ln(3N+n) - (3N+n) - (3N)\ln(3N) + (3N) - n\ln n + n$$

آنسامبل میکروکانونیک

* (مدل انیشتن)

$$E = n\hbar\omega_0 \Rightarrow n = E/\hbar\omega_0$$

$$\frac{S}{k_B} = (3N+n)\ln(3N+n) - (3N+n) - (3N)\ln(3N) + (3N) - n\ln n + n$$

$$\frac{S}{k_B} = \left(3N + \frac{E}{\hbar\omega_0}\right)\ln\left(3N + \frac{E}{\hbar\omega_0}\right) - \left(3N + \frac{E}{\hbar\omega_0}\right)$$

$$-(3N)\ln(3N) + (3N) - \left(\frac{E}{\hbar\omega_0}\right)\ln\left(\frac{E}{\hbar\omega_0}\right) + \left(\frac{E}{\hbar\omega_0}\right)$$

$$\frac{1}{T} = \left(\frac{\partial S}{\partial E}\right)_{N,V} \Rightarrow \frac{1}{k_B T} = \left(\frac{1}{\hbar\omega_0}\right)\ln\left(3N + \frac{E}{\hbar\omega_0}\right) + \cancel{\left(\frac{1}{\hbar\omega_0}\right)} - \cancel{\left(\frac{1}{\hbar\omega_0}\right)}$$

$$-\left(\frac{1}{\hbar\omega_0}\right)\ln\left(\frac{E}{\hbar\omega_0}\right) - \cancel{\left(\frac{1}{\hbar\omega_0}\right)} + \cancel{\left(\frac{1}{\hbar\omega_0}\right)}$$

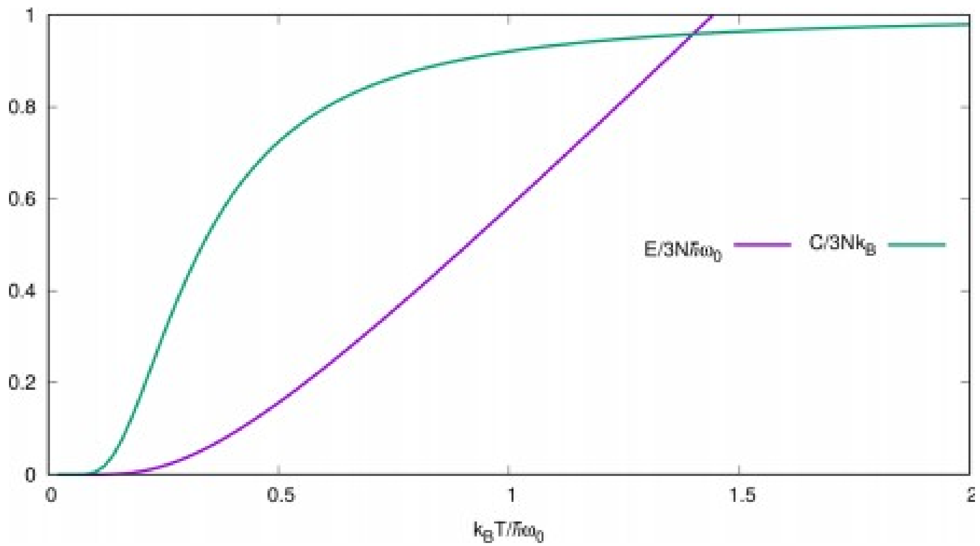
آنسامبل میکروکانونیک

* (مدل انیشتن)

$$E = n\hbar\omega_0 \Rightarrow n = E/\hbar\omega_0$$

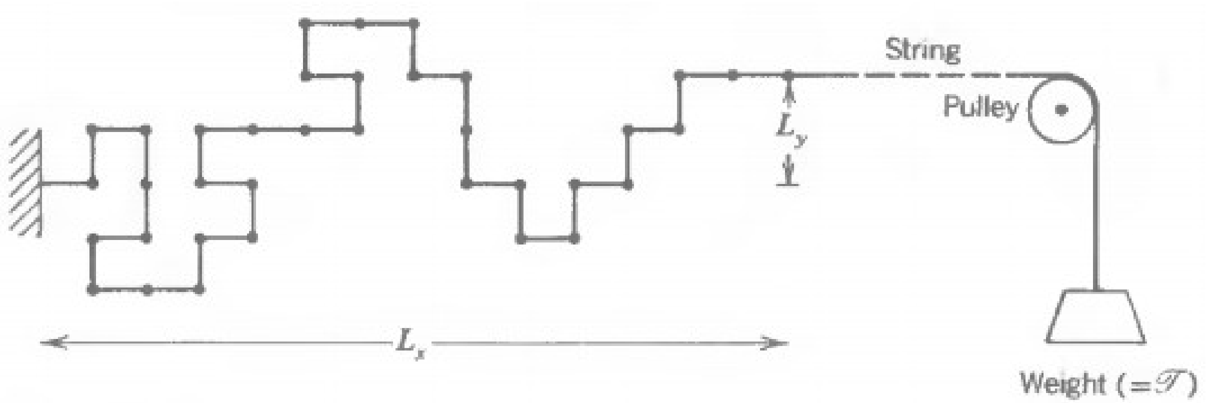
$$\frac{1}{k_BT} = \left(\frac{1}{\hbar\omega_0}\right)\ln\left(3N + \frac{E}{\hbar\omega_0}\right) - \left(\frac{1}{\hbar\omega_0}\right)\ln\left(\frac{E}{\hbar\omega_0}\right) \Rightarrow \frac{\hbar\omega_0}{k_BT} = \ln\left(\frac{3N\hbar\omega_0 + E}{E}\right)$$

$$E = \frac{3N\hbar\omega_0}{e^{\hbar\omega_0/k_BT} - 1} \Rightarrow C = \frac{dE}{dT} = 3Nk_B\left(\frac{\hbar\omega_0}{k_BT}\right)^2 \frac{e^{\hbar\omega_0/k_BT}}{(e^{\hbar\omega_0/k_BT} - 1)^2}$$



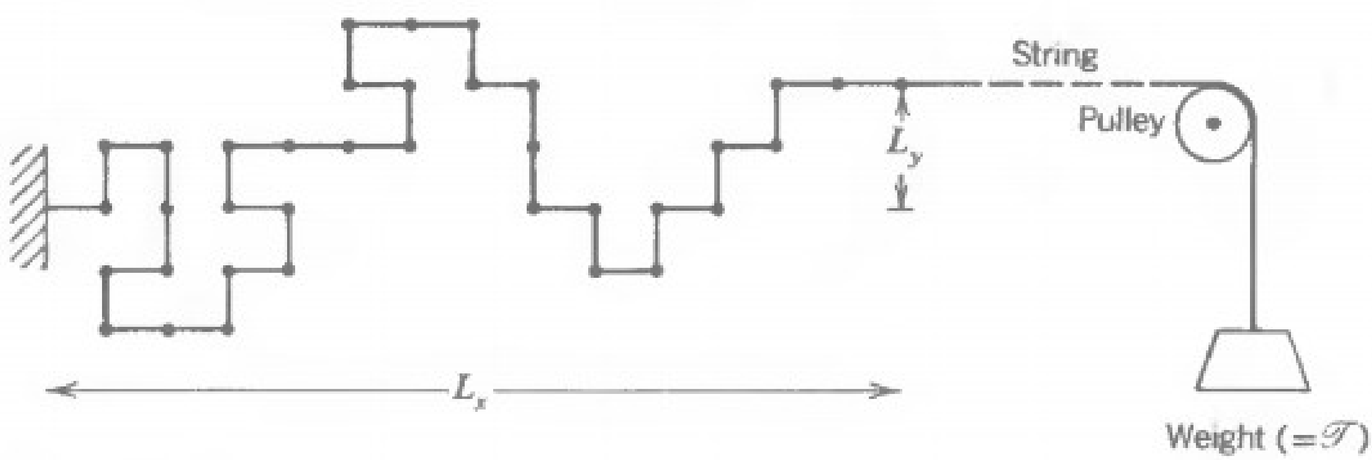
آنسامبل میکروکانونیک

* (مدل پلیمری) هر زنجیره‌ی پلیمری از N واحد بطول a تشکیل شده است. یک طرف زنجیره‌ی پلیمری در یک نقطه بعنوان مرکز مختصات ثابت شده است و به طرف دیگر آن نیروی خارجی $\mathscr{T}$ موازی با محور x اعمال می‌شود. در مدل پلیمری هر واحد از زنجیره مجاز به قرارگرفتن در هر دو جهت موازی و پادموازی با محور x را دارد و مقدار انرژی صفر به این دو سمتگیری نسبت داده می‌شود. بعلاوه هر واحد از زنجیره امکان قرارگرفتن در جهتهای عمود بر محور x یعنی $+y$ و $-y$ را نیز دارد. بطوریکه برای هر واحد عمودی یک انرژی مثبت ε اختصاص داده می‌شود. در اینجا فرض می‌کنیم که زنجیره‌ی پلیمری آرایش دوبعدی در صفحه xy دارد و از امتداد z برای سادگی صرفه نظر می‌کنیم.



آنسامبل میکروکانونیک

* (مدل پلیمری) در اینجا N_x+ و N_x- به ترتیب تعداد واحدهای در امتداد $x+$ و $x-$ است و بطور مشابه N_y+ و N_y- تعداد واحدهای در امتداد $y+$ و $y-$ است.



$$N_x^+ + N_x^- + N_y^+ + N_y^- = N, \qquad U = (N_y^+ + N_y^-)\epsilon \Rightarrow N_y^+ + N_y^- = U/\epsilon$$

$$L_x = (N_x^+ - N_x^-)a \Rightarrow L_x/a = N_x^+ - N_x^-$$

$$L_y = (N_y^+ - N_y^-)a \Rightarrow L_y/a = N_y^+ - N_y^-$$

آنسامبل میکروکانونیک

* (مدل پلیمری)

$$\begin{cases} N_x^+ + N_x^- + N_y^+ + N_y^- = N \\ N_y^+ + N_y^- = U/\epsilon \\ N_x^+ - N_x^- = L_x/a \\ N_y^+ - N_y^- = L_y/a \end{cases}$$

$$N_x^+ = \frac{1}{2}\left(N - \frac{U}{\epsilon} + \frac{L_x}{a}\right) \qquad N_x^- = \frac{1}{2}\left(N - \frac{U}{\epsilon} - \frac{L_x}{a}\right)$$

$$N_y^+ = \frac{1}{2}\left(\frac{U}{\epsilon} + \frac{L_y}{a}\right) \qquad N_y^- = \frac{1}{2}\left(\frac{U}{\epsilon} - \frac{L_y}{a}\right)$$

$$\Omega(U, L_x, L_y, N) = \frac{N!}{N_x^+! N_x^-! N_y^+! N_y^-!}$$

آنسامبل میکروکانونیک

* (مدل پلیمری)

$$\Omega(U, L_x, L_y, N) = \frac{N!}{N_x^+! N_x^-! N_y^+! N_y^-!}$$

$$\frac{S}{k_B} = \ln N! - \ln N_x^+! - \ln N_x^-! - \ln N_y^+! - \ln N_y^-!$$

$$\frac{S}{k_B} = N \ln N - \cancel{N} - N_x^+ \ln N_x^+ + \cancel{N_x^+} - N_x^- \ln N_x^- + \cancel{N_x^-}$$
$$- N_y^+ \ln N_y^+ + \cancel{N_y^+} - N_y^- \ln N_y^- + \cancel{N_y^-}$$

$$N_x^+ + N_x^- + N_y^+ + N_y^- = N$$

$$\frac{S}{k_B} = N \ln N - N_x^+ \ln N_x^+ - N_x^- \ln N_x^- - N_y^+ \ln N_y^+ - N_y^- \ln N_y^-$$

آنسامبل میکروکانونیک

* (مدل پلیمری)

$$\frac{S}{k_B} = N\ln N - N_x^+ \ln N_x^+ - N_x^- \ln N_x^- - N_y^+ \ln N_y^+ - N_y^- \ln N_y^-$$

$$\begin{cases} N_x^+ + N_x^- + N_y^+ + N_y^- = N \\ N_y^+ + N_y^- = U/\epsilon \\ N_x^+ - N_x^- = L_x/a \\ N_y^+ - N_y^- = L_y/a \end{cases}$$

$$\frac{S}{k_B} = N\ln N - \frac{1}{2}\left(N - \frac{U}{\epsilon} + \frac{L_x}{a}\right)\ln\frac{1}{2}\left(N - \frac{U}{\epsilon} + \frac{L_x}{a}\right) - \frac{1}{2}\left(\frac{U}{\epsilon} - \frac{L_y}{a}\right)\ln\frac{1}{2}\left(\frac{U}{\epsilon} - \frac{L_y}{a}\right)$$
$$-\frac{1}{2}\left(N - \frac{U}{\epsilon} - \frac{L_x}{a}\right)\ln\frac{1}{2}\left(N - \frac{U}{\epsilon} - \frac{L_x}{a}\right) - \frac{1}{2}\left(\frac{U}{\epsilon} + \frac{L_y}{a}\right)\ln\frac{1}{2}\left(\frac{U}{\epsilon} + \frac{L_y}{a}\right)$$

آنسامبل میکروکانونیک

* (مدل پلیمری)

$$\frac{S}{k_B} = N\ln N - \frac{1}{2}\left(N - \frac{U}{\epsilon} + \frac{L_x}{a}\right)\ln\frac{1}{2}\left(N - \frac{U}{\epsilon} + \frac{L_x}{a}\right) - \frac{1}{2}\left(\frac{U}{\epsilon} - \frac{L_y}{a}\right)\ln\frac{1}{2}\left(\frac{U}{\epsilon} - \frac{L_y}{a}\right)$$
$$-\frac{1}{2}\left(N - \frac{U}{\epsilon} - \frac{L_x}{a}\right)\ln\frac{1}{2}\left(N - \frac{U}{\epsilon} - \frac{L_x}{a}\right) - \frac{1}{2}\left(\frac{U}{\epsilon} + \frac{L_y}{a}\right)\ln\frac{1}{2}\left(\frac{U}{\epsilon} + \frac{L_y}{a}\right)$$

$$-\frac{p}{k_B T} = \left(\frac{\partial}{\partial V}\ln\Omega\right)_{E,N} \Rightarrow -\frac{p}{T} = \left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_{E,N} \Rightarrow -\frac{p}{T} = \frac{1}{A}\left(\frac{\partial S}{\partial L}\right)_{E,N} \Rightarrow -\frac{F}{T} = \left(\frac{\partial S}{\partial L}\right)_{E,N}$$

$$-\frac{\mathscr{T}_x}{T} = \frac{\partial S}{\partial L_x} \Rightarrow -\frac{\mathscr{T}_x}{k_B T} = \frac{\partial}{\partial L_x}\left(\frac{S}{k_B}\right)$$
$$-\frac{\mathscr{T}_y}{T} = \frac{\partial S}{\partial L_y} \Rightarrow -\frac{\mathscr{T}_y}{k_B T} = \frac{\partial}{\partial L_y}\left(\frac{S}{k_B}\right)$$

آنسامبل میکروکانونیک

* (مدل پلیمری)

$$\frac{S}{k_B} = N\ln N - \frac{1}{2}\left(N - \frac{U}{\epsilon} + \frac{L_x}{a}\right)\ln\frac{1}{2}\left(N - \frac{U}{\epsilon} + \frac{L_x}{a}\right) - \frac{1}{2}\left(\frac{U}{\epsilon} - \frac{L_y}{a}\right)\ln\frac{1}{2}\left(\frac{U}{\epsilon} - \frac{L_y}{a}\right)$$
$$-\frac{1}{2}\left(N - \frac{U}{\epsilon} - \frac{L_x}{a}\right)\ln\frac{1}{2}\left(N - \frac{U}{\epsilon} - \frac{L_x}{a}\right) - \frac{1}{2}\left(\frac{U}{\epsilon} + \frac{L_y}{a}\right)\ln\frac{1}{2}\left(\frac{U}{\epsilon} + \frac{L_y}{a}\right)$$

$$-\frac{\mathscr{T}_y}{T} = \frac{\partial S}{\partial L_y} \Rightarrow -\frac{\mathscr{T}_y}{k_B T} = \frac{\partial}{\partial L_y}\left(\frac{S}{k_B}\right)$$

طبق فرض مسأله: $\mathscr{T}_y = 0$

$$\frac{\partial S}{\partial L_y} = 0 \Rightarrow -\frac{1}{2a}\ln\left(\frac{U/\epsilon + L_y/a}{U/\epsilon - L_y/a}\right) = 0 \Rightarrow \frac{U/\epsilon + L_y/a}{U/\epsilon - L_y/a} = 1 \Rightarrow L_y = 0$$

آنسامبل میکروکانونیک

* (مدل پلیمری)

$$\frac{S}{k_B}=N\ln N-\frac{1}{2}\left(N-\frac{U}{\epsilon}+\frac{L_x}{a}\right)\ln\frac{1}{2}\left(N-\frac{U}{\epsilon}+\frac{L_x}{a}\right)-\frac{1}{2}\left(\frac{U}{\epsilon}-\frac{L_y}{a}\right)\ln\frac{1}{2}\left(\frac{U}{\epsilon}-\frac{L_y}{a}\right)$$
$$-\frac{1}{2}\left(N-\frac{U}{\epsilon}-\frac{L_x}{a}\right)\ln\frac{1}{2}\left(N-\frac{U}{\epsilon}-\frac{L_x}{a}\right)-\frac{1}{2}\left(\frac{U}{\epsilon}+\frac{L_y}{a}\right)\ln\frac{1}{2}\left(\frac{U}{\epsilon}+\frac{L_y}{a}\right)$$

اگر $\mathscr{T}_y=0$

$$\frac{S}{k_B}=N\ln N-\frac{1}{2}\left(N-\frac{U}{\epsilon}+\frac{L_x}{a}\right)\ln\frac{1}{2}\left(N-\frac{U}{\epsilon}+\frac{L_x}{a}\right)$$
$$-\frac{1}{2}\left(N-\frac{U}{\epsilon}-\frac{L_x}{a}\right)\ln\frac{1}{2}\left(N-\frac{U}{\epsilon}-\frac{L_x}{a}\right)-\left(\frac{U}{\epsilon}\right)\ln\frac{1}{2}\left(\frac{U}{\epsilon}\right)$$

آنسامبل میکروکانونیک

* (مدل پلیمری)

$$\frac{S}{k_B} = N\ln N - \frac{1}{2}\left(N - \frac{U}{\epsilon} + \frac{L_x}{a}\right)\ln\frac{1}{2}\left(N - \frac{U}{\epsilon} + \frac{L_x}{a}\right)$$
$$-\frac{1}{2}\left(N - \frac{U}{\epsilon} - \frac{L_x}{a}\right)\ln\frac{1}{2}\left(N - \frac{U}{\epsilon} - \frac{L_x}{a}\right) - \left(\frac{U}{\epsilon}\right)\ln\frac{1}{2}\left(\frac{U}{\epsilon}\right)$$

اگر $\mathscr{T}_x = \mathscr{T}$

$$-\frac{\mathscr{T}}{k_BT} = \frac{\partial}{\partial L_x}\left(\frac{S}{k_B}\right) \Rightarrow \frac{2a\mathscr{T}}{k_BT} = \ln\left(\frac{N - U/\epsilon + L_x/a}{N - U/\epsilon - L_x/a}\right) \Rightarrow \frac{U}{\epsilon} = N - \frac{L_x}{a}\coth\left(\frac{a\mathscr{T}}{k_BT}\right)$$

$$\frac{1}{k_BT} = \frac{\partial}{\partial E}\left(\frac{S}{k_B}\right) \Rightarrow \frac{2\epsilon}{k_BT} = \ln\frac{1}{2}\left(N - \frac{U}{\epsilon} + \frac{L_x}{a}\right) + \ln\frac{1}{2}\left(N - \frac{U}{\epsilon} - \frac{L_x}{a}\right) - \ln\frac{1}{4}\left(\frac{U}{\epsilon}\right)^2$$

آنسامبل میکروکانونیک

* (مدل پلیمری)

$$\frac{1}{k_BT}=\frac{\partial}{\partial E}\left(\frac{S}{k_B}\right)\Rightarrow\frac{2\epsilon}{k_BT}=\ln\frac{1}{2}\left(N-\frac{U}{\epsilon}+\frac{L_x}{a}\right)+\ln\frac{1}{2}\left(N-\frac{U}{\epsilon}-\frac{L_x}{a}\right)-\ln\frac{1}{4}\left(\frac{U}{\epsilon}\right)^2$$

$$\frac{2\epsilon}{k_BT}=\ln\left(\frac{\left(N-\frac{U}{\epsilon}\right)^2-\left(\frac{L_x}{a}\right)^2}{\left(\frac{U}{\epsilon}\right)^2}\right)\Rightarrow\frac{L_x}{a}=N\frac{\sinh\left(\frac{a\mathscr{T}}{k_BT}\right)}{e^{-\epsilon/k_BT}+\cosh\left(\frac{a\mathscr{T}}{k_BT}\right)}$$

$$\frac{U}{\epsilon}=N\left(1-\frac{\cosh\left(\frac{a\mathscr{T}}{k_BT}\right)}{e^{-\epsilon/k_BT}+\cosh\left(\frac{a\mathscr{T}}{k_BT}\right)}\right)=N\left(1-\frac{\cosh\left(\beta a\mathscr{T}\right)}{e^{-\beta\epsilon}+\cosh\left(\beta a\mathscr{T}\right)}\right)$$

$$C=\frac{dU}{dT}=\frac{d\beta}{dT}\frac{dU}{d\beta}=(k_B\beta^2)N\frac{d}{d\beta}\left(\frac{\cosh\left(\beta a\mathscr{T}\right)}{e^{-\beta\epsilon}+\cosh\left(\beta a\mathscr{T}\right)}\right)=\cdots$$