

جامعة الشهيد حمه لخضر الوادي

كلية العلوم الدقيقة
قسم الفيزياء
المستوى: سنة ثالثة ليسانس



محاضرات في الفيزياء الإحصائية

إعداد: د. بديدة نصيرة

E-mail : nacira-bedida@univ-eloued.dz

السنة الدراسية: 2022/2023

المحتويات

3	1	مراجعة حول أساسيات الترموديناميك
3	1.1	مفاهيم عامة
4	1.1.1	الغاز المثالي
7	2.1.1	العمل وكمية الحرارة
8	2.1	قوانين الترموديناميك
10	3.1	الكمونات الترموديناميكية
12	4.1	معادلة Gibbs-Duhem
13	5.1	علاقات Maxwell
14	6.1	دوال الإستجابة
15	2	مدخل إلى الفيزياء الإحصائية
15	1.2	مقدمة
16	2.2	مفاهيم أساسية في نظرية الإحتمالات
16	1.2.2	تذكير
18	2.2.2	تعريفات
21	3.2.2	تعميم
22	3.2	نظرية النهاية المركزية
26	4.2	ميكانيك الإحصاء الكلاسيكي
28	1.4.2	معادلة ليوفيل Liouville
31	5.2	تمارين
35	3	المجموعات الإحصائية
35	1.3	مقدمة
35	2.3	المجموعة القانونية الصغرى
37	1.2.3	الأتروبي
38	2.2.3	درجة الحرارة
41	3.2.3	الضغط

44	الكيمياء	4.2.3
46	الغاز المثالي الكلاسيكي	5.2.3
49	المجموعة القانونية	3.3
51	تطبيق: توزيع ماكسويل وعلاقة الضغط الباروميترى (الجوي)	1.3.3
53	الأنثروبي	2.3.3
54	طاقة هولمهلز الحرة F	3.3.3
56	نظرية فيريال ومبدأ تساوي تقسيم الطاقة	4.3.3
58	المجموعة القانونية الكبرى	4.3
66	تمارين	5.3
69	الإحصاء الكمي	4
69	مؤثر مصفوفة الكثافة	1.4
74	معادلة فون نيومان von Neumann	1.1.4
75	مؤثر مصفوفة الكثافة لنظام فرعي	2.1.4
76	المجموعات القانونية	2.4
80	الأنظمة الكمية المثالية	3.4
80	بعض أساسيات ميكانيك الكم للأنظمة متعددة الجسيمات	1.3.4
83	تمثيل عدد الجسيمات التي تحجز حالة ما	2.3.4
	الدراسة العامة لنظام فرمي أو بوز المثالي بإستعمال المجموعة	3.3.4
84	القانونية الكبرى	
90	النهاية الكلاسيكية	4.3.4
92	النهاية المستمرة	5.3.4
94	تمارين	4.4
98	علاقة ستيرلينغ	ا
99	دالة دلتا ديراك	ب
102	طريقة مضاريب لاغرنج	ج
103	المراجع	

الفصل 1

مراجعة حول أساسيات الترموديناميك

1.1 مفاهيم عامة

- يتكون النظام الترموديناميكي من مجموعة كبيرة من الجسيمات كالغاز، والمادة الصلبة، ... إلخ. نصل إلى النهاية الترموديناميكية عندما نأخذ عدد الجسيمات $N \rightarrow \infty$ والحجم $V \rightarrow \infty$ بحيث تبقى الكثافة $\rho = N/V$ ثابتة.
- في الغالب يكفي إعتبار المتغيرات الطاقة E ، الحجم V وعدد الجسيمات N لتعلقها بالكميات: الأنثروبي S ، درجة الحرارة T ، الضغط P والكمون الكيميائي μ .
- نقول عن نظام معزول تماما إذا كانت (E, V, N) لا تتغير ومعزول حراريا إذا كان لا يوجد تحول في كمية الحرارة أما إذا كانت E تتغير و (V, N) ثابتين فيقال عن النظام أنه مغلق وأخيرا إذا كانت جميعها تتغير فيقال عنه نظام مفتوح.
- يسمى المتغير بمتغير الحالة إذا كان لا يعتمد على الحالة السابقة للنظام (فقط الحالة الابتدائية والنهائية) مثلا الضغط، درجة الحرارة، الحجم ... إلخ، وبالتالي أي تغير طفيف في متغيرات الحالة يعبر عنه رياضيا بالتفاضل. العلاقة التي تربط بين متغيرات الحالة تدعى بمعادلة الحالة.
- تنقسم متغيرات الحالة إلى متغيرات ذات خاصية تكثيفية (تركيزية) intensive أي لا تتعلق بالحجم وعدد الجسيمات مثل P, T, μ ، ومتغيرات ذات خاصية تمددية (تجميعية) extensive أي تتعلق خطيا بالحجم وعدد الجسيمات مثل E, N, V, S .

نحصل على دالة تكثيفية إذا كانت جميع متغيراتها تكثيفية، ضرب متغير تكثيفي في متغير تجميعي يعطي متغير تجميعي وقسمة متغيرين تجميعيين تعطي متغير تكثيفي.

• عندما يتلامس نظامان معزولان (غير متصلين بالوسط الخارجي) سوف يصلان إلى حالة توازن، أي أن متغيرات الحالة لدى كل منهما (المسموح بتبادلها بين النظامين) سوف تنتقل من قيمة ابتدائية ثابتة إلى قيمة نهائية ثابتة ومتساوية لكليهما بعد ذلك ولكنها مختلفة عن قيمتها قبل التلامس.

• يسمى نظام في حالة التوازن بالمتجانس إذا كانت متغيرات الحالة هي نفسها في كل مكان في النظام، أي ان النظام المتجانس يتكون من حالة طورية واحدة او حالة طورية منتظمة. في الحالة العكسية فانه يسمى غير متجانس.

• التحول الترموديناميكي لنظام هو عملية تغير في الحالة الماكروسكوبية للنظام، فيمكن أن يكون التحول شبه ساكن بمعنى يبقى النظام في حالة قريبة من حالة التوازن الترموديناميكي، كما يمكن أن يكون التحول عكوسا أي يمكن للنظام العودة إلى حالته الإبتدائية أما إذا كان التحول غير عكوس فلا يمكنه العودة إلى حالته الإبتدائية.

1.1.1 الغاز المثالي

يعرف الغاز المثالي على أنه عبارة عن غاز مكون من جسيمات كلاسيكية صغيرة (جزيئات، ذرات، ... إلخ) لا تتفاعل مع بعضها البعض إلا من خلال التصادمات المرنة المباشرة (أي أن الطاقة الحركية محفوظة). يخضع الغاز المثالي إلى معادلة الحالة التالية:

$$PV = NkT \quad (1.1)$$

حيث $k = 1.38 \times 10^{-23} \text{J/K}$ هو ثابت بولتزمان. تمثل درجة الحرارة T مقياسا لمتوسط الطاقة الحركية للجسيمات وتعطى بـ:

$$\langle E_c \rangle = \frac{3}{2} NkT \quad (2.1)$$

حيث تأخذ القيمة $kT/2$ لكل درجة حرية.

تطبيق:

تخضع جزيئات متماثلة عددها N وكلها m داخل حاوية حجمها V لتصادمات مرنة فيما بينها.

(1) برهن أن الضغط الذي تطبقه الجزيئات على الجدران هو

$$P = \frac{Nm}{3V} \bar{v}^2$$

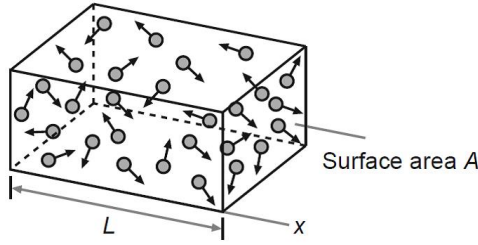
حيث \bar{v}^2 هو متوسط مربع سرعة الجزيئات.

(2) بالمقارنة مع معادلة الحالة للغاز المثالي تحقق أن

$$\langle E_c \rangle = \frac{1}{2} m \bar{v}^2 = \frac{3}{2} kT$$

الحل:

- هناك بعض الفرضيات التي ينبغي إعتبارها في دراسة الغازات المثالية بدءا بتواجدها داخل حاوية مغلقة التي تحدد حجم الغاز الذي يشغلها.
- نفترض أن الغازات مشكلة من جزيئات متماثلة حيث لكل جزيء كتلة m ، كما لا تملك هذه الجزيئات بنية داخلية أو أبعادا.
- لا تتفاعل هذه الجزيئات فيما بينها بواسطة أي نوع من القوى الطويلة المدى.
- إذا لم تحقق هذه الفرضيات فإن الغاز لا يسلك سلوكا مثاليا. في الحقيقة كل الغازات تتجيد عن هذه الفرضيات شيئا ما ولكن بمقادير طفيفة والتي في الغالب لا تؤثر على النتائج.
- نفترض أن سرعات الجزيئات تتوزع توزيعا عشوائيا.
- نفترض أن التصادمات مع جدران الحاوية مرنة التي تحفظ الطاقة الحركية، وبالتالي عندما يصطدم جزيء بالجدار فإنه لا يحول من طاقته للجدار.
- لنهاية الحاوية، كما هو موضح على الشكل (1.1)، سطحا مساحته A وللحاوية أيضا طولاً مقداره L . تتحرك الجزيئات وفق إتجاهات مختلفة لكن نختص بالإتجاه x الذي نستخدمه لتعميم باقي إتجاهات المسارات المختلفة للجزيئات.
- ليكن جزيء i ذو الكتلة m والمركبة x لسرعته، v_{xi} .



شكل 1.1: الحاوية

• يصطدم الجزيء i بنهاية الحاوية في الاتجاه x . في هذه الحالة يطبق الجزيء قوة عند القيمة الحدية x لهذه الحاوية ثم يترد بنفس الزاوية التي قدم بها حتى يحفظ الدفع الخطي.

• بإستعمال ميكانيك نيوتن وحيث أن الجزيء يترد فإن المركبة x لحركته تنعكس، أي تغير في الاتجاه مما يعني أن الجزيء لم يعطي فقط دفعا خطيا للجدار بل غنم دفعا خطيا منه خلال هذا التصادم. يتضح أن تغير الدفع الخطي هو ضعف القيمة الابتدائية للدفع الخطي: $\Delta p_i = 2mv_{xi}$.

• إن الوقت الذي يستغرقه الجزيء ليعود للجدار مجددا، بعد تصادمه معه متجهها نحو النهاية الأخرى للحاوية، هو $\Delta t = 2L/v_{xi}$.

• إن متوسط القوة التي يطبقها الجزيء i على المساحة A هو:

$$F_i = \frac{\Delta p_i}{\Delta t} = \frac{2mv_{xi}}{(2L/v_{xi})} = \frac{mv_{xi}^2}{L}.$$

• متوسط القوة التي تطبقها كافة الجزيئات N هو:

$$F = \sum_{i=1}^N \frac{mv_{xi}^2}{L} = \frac{m}{L} \sum_{i=1}^N v_{xi}^2.$$

• بمأن الضغط هو القوة في وحدة السطح فإن

$$P = \frac{F}{A} = \frac{m}{AL} \sum_{i=1}^N v_{xi}^2 = \frac{m}{V} \sum_{i=1}^N v_{xi}^2.$$

• نضرب الطرف الأيمن بـ 1 على شكل N/N نجد

$$P = \frac{mN}{V} \sum_{i=1}^N \frac{v_{xi}^2}{N} = \frac{mN}{V} \sum_{i=1}^N \overline{v_{xi}^2}.$$

- بمأن حركة الجزيئات عشوائية فإن متوسط مربع المركبة x للسرعة وباقي مربع السرعات متساوية أي: $\overline{v_x^2} = \overline{v_y^2} = \overline{v_z^2}$.
- بمأن الإتجاهات x و y و z متعامدة فحسب مبرهنة فيثاغورس نكتب: $\overline{v^2} = \overline{v_x^2} + \overline{v_y^2} + \overline{v_z^2}$ وبالتالي $\overline{v^2} = 3\overline{v_x^2}$ و $P = \frac{mN}{3V}\overline{v^2}$.
- نضرب الطرفين بالحجم V نجد $PV = \frac{mN}{3}\overline{v^2}$. نضرب الطرف الأيمن بـ 1 على شكل 2/2 نجد $PV = \frac{2N}{3}(\frac{1}{2}m\overline{v^2})$.
- بالمقارنة مع معادلة الحالة للغاز المثالي $PV = NkT$ نجد $\langle E_c \rangle = \frac{1}{2}m\overline{v^2} = \frac{3}{2}kT$.

2.1.1 العمل وكمية الحرارة

- يعرف العمل الميكانيكي على أنه كمية الطاقة المحولة من أو إلى النظام عن طريق قوى ماكروسكوبية خارجية، وبالتالي تتسبب في إزاحة النظام أو جزء منه.
- يعبر عن العمل المنجز من طرف قوة \vec{F} بالعلاقة التالية:

$$\delta W = \vec{F} \cdot d\vec{x} \quad (3.1)$$

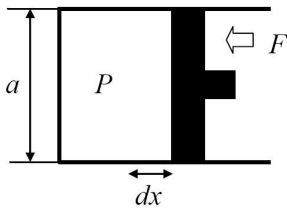
حيث $d\vec{x}$ هي مقدار الحركة (الإزاحة) وفق إتجاه القوة.

مثال:

يسبب تطبيق عمل ميكانيكي على غاز تغيرا متناهيا في الصغر للحجم $dV = a dx$ حيث a مساحة تأثير المكبس. تعطى القوة الخارجية F المتعلقة بالضغط P في حالة التوازن كالآتي

$$F = -Pa$$

العمل δW المنجز خلال تحول ترموديناميكي متناه في الصغر نتيجة تغير dx في موضع المكبس هو



$$\delta W = -Fdx = -PdV \quad (4.1)$$

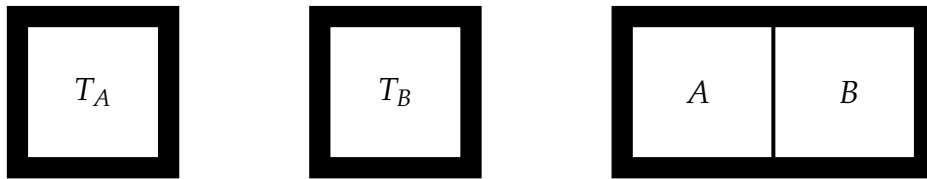
- $\delta W > 0$ عندما يكون العمل مطبق على النظام، وفي حالة العكس يكون مطبقا من طرف النظام. بالإضافة إلى ذلك فالعمل $\Delta W = -\int_{V_1}^{V_2} PdV$ يعتمد على المسار الذي يربط بين نقطتي البداية والنهاية.

• إن كمية الحرارة Q هي كمية الطاقة المنقولة من أو إلى النظام على شكل حرارة عندما لا يكون هناك عمل ميكانيكي مطبق.

• إن إنتقال الحرارة هو عملية ترموديناميكية تمثل إنتقال الطاقة في شكل تحريض حراري إلى الجسيمات المكونة للمادة.

مثال:

من أجل الحصول على عملية إنتقال للحرارة فقط، فإننا نعتبر نظامين معزولين درجتي حرارتهما T_A و T_B بحيث $T_A > T_B$. نقوم الآن بجمعهما دون نزع الحاجز الفاصل بينهما. بسبب إختلاف درجة الحرارة يتم نقل الطاقة من خلال الجدار الساكن، أي دون إحداث تغيير في حجم النظامين (بمعنى $\Delta W = 0$). في ظل هذه الظروف، تكون الطاقة المنقولة من A إلى B هي كمية الحرارة.



• تتناسب كمية الحرارة ΔQ الممتصة من طرف النظام مع ارتفاع درجة الحرارة بالمقدار ΔT :

$$\Delta Q = C \Delta T \quad (5.1)$$

حيث يدعى ثابت التناسب C بالسعة الحرارية للمادة وهي كمية تمديدية، كما نرمز للسعة الحرارية بـ C_V في حالة ثبوت الحجم و C_P في حالة ثبوت الضغط.

• تكون $\delta Q > 0$ عندما تتحول كمية الحرارة إلى النظام. يمكن قياس كمية الحرارة بالكالوري أو بالجول، حيث $1 \text{ cal} \equiv 4.184 \text{ J}$.

2.1 قوانين الترموديناميك

القانون الصفري

إذا تواجد نظام A في حالة توازن مع نظام C وكان هناك أيضا نظام آخر B في حالة توازن مع C ، فإن A و B في حالة توازن.

القانون الأول

ينص هذا القانون على أن الطاقة الكلية للنظام ومحيطه تبقى ثابتة، كما يدعى هذا قانون بمبدأ حفظ الطاقة، أي أن الطاقة يمكن أن تتحول من شكل إلى آخر، ولكن لا يمكن إنشاؤها أو إفناؤها داخل نظام معزول. التغير في الطاقة الداخلية ΔU في أي تحول ترموديناميكي يعطى بـ:

$$\Delta U = \Delta Q + \Delta W \quad (6.1)$$

• لأجل عمليات عكوسة، فإن

$$\delta W = -PdV, \quad \delta Q = C_V dT \text{ (أو } \delta Q = C_P dT)$$

• لأجل عملية عند حجم ثابت، فإن

$$dU = \delta Q = C_V dT$$

وبالتالي

$$C_V = \left. \frac{\partial U}{\partial T} \right|_V \quad (7.1)$$

• تعد الطاقة الداخلية للنظام كمية مهمة في الميكانيك الإحصائي، بحيث تعطى ميكروسكوبيا على شكل مجموع الطاقة الحركية والكامنة لجميع الجسيمات المكونة للنظام

$$U = E = \frac{1}{2m} \sum_{i=1}^N \vec{p}_i^2 + \sum_{i=1}^N \phi(\vec{r}_i) + \frac{1}{2} \sum_{i \neq j}^N V(\vec{r}_i - \vec{r}_j),$$

حيث $\phi(\vec{r}_i)$ هو الكمون الخارجي و $V(\vec{r}_i - \vec{r}_j)$ هو كمون التفاعل بين الجسيمات (كمون تفاعل كولوم بين الجسيمات).

القانون الثاني

• يوضح المبدأ الثاني للترموديناميك سبب عدم حدوث بعض التحولات التي يمكن للمرء أن يتخيلها مثل إنتقال الحرارة من الجسم البارد إلى الجسم الساخن، بمعنى أنه يحدد الإتجاه الذي تنتقل فيه الحرارة.

• تدعى الكمية الأكثر ارتباطاً بهذا المبدأ بالأنثروبي، وهو يمثل مقدار الفوضى في النظام ويعرف بالعبرة التالية:

$$\Delta S = \int_A^B \frac{\delta Q}{T} \quad (8.1)$$

وهو يمثل دالة حالة لأنه لا يتعلق بالمسار وهو كذلك كمية تمديدية.

• لأجل التحولات الترموديناميكية العكوسة، فإن $(\Delta S)_{\text{rev}} = 0$ ، ولأن أغلب التحولات هي تحولات غير عكوسة فإن الأنثروبي لا يمكن له إلا أن يزيد $(\Delta S)_{\text{irr}} > 0$ ولذلك عادة ما يدعى هذا القانون بمبدأ تزايد الأنثروبي.

3.1 الكمونات الترموديناميكية

إن الكمونات الترموديناميكية هي دوال حالة لمتغيرات مختلفة وتستخدم لقياس طاقة النظام حسب الخصائص المراد البحث عنها. الكمونات الأكثر شيوعاً هي الطاقة الداخلية U ، طاقة الأنتالي H ، طاقة هلمهولتز الحرة F و طاقة جيبس الحرة G .

1. الطاقة الداخلية : من خلال القانون الأول لدينا:

$$U = Q + W \\ \Rightarrow dU = \delta Q + \delta W$$

بتعويض كمية الحرارة $\delta Q = TdS$ والعمل $\delta W = -PdV$ في عبارة الطاقة الداخلية نحصل على

$$dU(S, V) = TdS - PdV \quad (9.1)$$

إذا كان عدد الجسيمات متغيراً فإن عبارة الطاقة الداخلية تصبح:

$$dU(S, V, N) = TdS - PdV + \mu dN \quad (10.1)$$

$$= \left(\frac{\partial U}{\partial S} \right)_{V, N} dS + \left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_{S, N} dV + \left(\frac{\partial U}{\partial N} \right)_{S, V} dN \quad (11.1)$$

بمطابقة كلا المعادلتين نحصل على العلاقات التالية لكل من درجة الحرارة T ، الضغط P و الكمون الكيميائي μ :

$$T = \left(\frac{\partial U}{\partial S} \right)_{V, N}, \quad P = - \left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_{S, N}, \quad \mu = \left(\frac{\partial U}{\partial N} \right)_{S, V} \quad (12.1)$$

2. طاقة الأنتالي: تعرف طاقة الأنتالي كما يلي:

$$\begin{aligned} H(S, P) &= U(S, V) + PV \\ \Rightarrow dH &= dU + d(PV) \\ &= [TdS - PdV] + [VdP + PdV] \end{aligned}$$

ومنه

$$\boxed{dH = TdS + VdP = \left(\frac{\partial H}{\partial S}\right)_P dS + \left(\frac{\partial H}{\partial P}\right)_S dP} \quad (13.1)$$

حيث

$$\boxed{T = \left(\frac{\partial H}{\partial S}\right)_P, \quad V = \left(\frac{\partial H}{\partial P}\right)_S} \quad (14.1)$$

تمكننا طاقة الأنتالي من حساب السعة الحرارية عند ثبوت الضغط، بحيث

$$\boxed{C_P = \left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_P} \quad (15.1)$$

3. طاقة هلمهولتز الحرة: نعرف طاقة هلمهولتز الحرة كالاتي

$$\begin{aligned} F(T, V) &= U(S, V) - TS \\ \Rightarrow dF &= dU - d(TS) \\ &= [TdS - PdV] - [SdT + TdS] \end{aligned}$$

وعليه نجد

$$\boxed{dF = -PdV - SdT = \left(\frac{\partial F}{\partial V}\right)_T dV + \left(\frac{\partial F}{\partial T}\right)_V dT} \quad (16.1)$$

بحيث

$$\boxed{P = -\left(\frac{\partial F}{\partial V}\right)_T, \quad S = -\left(\frac{\partial F}{\partial T}\right)_V} \quad (17.1)$$

4. طاقة جيبس الحرة: تعرف طاقة جيبس الحرة كما يلي:

$$\begin{aligned} G(T, P) &= U(S, V) + PV - TS \\ \Rightarrow dG &= dU + d(PV) - d(TS) \\ &= [TdS - PdV] + [VdP + PdV] - [SdT + TdS] \end{aligned}$$

وبالتالي

$$dG = VdP - SdT = \left(\frac{\partial G}{\partial P}\right)_T dP + \left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_P dT \quad (18.1)$$

حيث

$$V = \left(\frac{\partial G}{\partial P}\right)_T, \quad S = -\left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_P \quad (19.1)$$

إذا كان عدد الجسيمات متغيرا فإن جميع الكمونات الترموديناميكية يضاف إليها الحد μdN في عبارة التفاضل الكلي لكل منها.

4.1 معادلة Gibbs-Duhem

• نكتب مجددا عبارة التغير في طاقة جيبس الحرة مع اضافة الحد μdN

$$dG = VdP - SdT + \mu dN, \quad (20.1)$$

حيث

$$\mu = \left(\frac{\partial G}{\partial N}\right)_{T,P}.$$

• بمأن دالة جيبس الحرة $G(P, T, N)$ هي دالة تمديدية (لأن N متغير تمديدي)، فهذا يعني أنه يمكن كتابتها على النحو التالي:

$$G(P, T, N) = Ng(P, T) \quad (21.1)$$

حيث $g(P, T) = G/N$ هي دالة جيبس الحرة لمول واحد وهي تتعلق فقط بالمتغيرين T و P ، وبالتالي نستطيع أن نكتب:

$$dg = vdP - sdT \quad (22.1)$$

حيث

$$v = \left(\frac{\partial g}{\partial P}\right)_T, \quad s = -\left(\frac{\partial g}{\partial T}\right)_P \quad (23.1)$$

• بمأن الكمون الكيميائي يُعرف على النحو التالي $\mu = \partial G / \partial N$ فان $\mu = g$ وذلك في حالة نظام يتكون من مادة نقية، وعليه فإنه يمكن تحديد الكمون الكيميائي من خلال المعادلة (22.1) أي

$$\boxed{d\mu = dg = -sdT + vdP} \quad (24.1)$$

هذه المعادلة الأخيرة تدعى بمعادلة Gibbs-Duhem .

5.1 علاقات Maxwell

نحصل على علاقات ماكسويل من خلال أخذ المشتق الثاني لدوال الحالة H, F, U و G بالنسبة لمتغيري حالة مختلفين، أي

$$\frac{\partial^2 U}{\partial V \partial S} = \frac{\partial^2 U}{\partial S \partial V}, \quad \frac{\partial^2 F}{\partial V \partial T} = \frac{\partial^2 F}{\partial T \partial V}, \quad \frac{\partial^2 H}{\partial P \partial S} = \frac{\partial^2 H}{\partial S \partial P}, \quad \frac{\partial^2 G}{\partial T \partial P} = \frac{\partial^2 G}{\partial P \partial T}$$

فنجد :

$$\boxed{\left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_S = -\left(\frac{\partial P}{\partial S}\right)_V} \quad (25.1)$$

$$\boxed{\left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T = \left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V} \quad (26.1)$$

$$\boxed{\left(\frac{\partial T}{\partial P}\right)_S = \left(\frac{\partial V}{\partial S}\right)_P} \quad (27.1)$$

$$\boxed{\left(\frac{\partial S}{\partial P}\right)_T = -\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P} \quad (28.1)$$

تفيد علاقات ماكسويل (25.1)، (26.1)، (27.1)، (28.1) في الحصول على معلومات حول الانتروبي من خلال معادلة الحالة $P(T, V)$. كتوضيح لهذه العلاقات نأخذ على سبيل المثال العلاقة (26.1) والتي توضح أن معدل تغير الأنتروبي S للنظام بالنسبة للحجم V عند ثبات درجة الحرارة يساوي معدل تغير الضغط P بالنسبة لدرجة الحرارة T عند ثبات الحجم V ، بالإضافة الى أنها تربط بين مقدار يمكن قياسه في المخبر مع مقدار آخر لا يمكن قياسه. أما الإشارة السالبة في العلاقتين (25.1) و (28.1) فهي تدل على أن تغير يحدث بالنقصان (أي عكس ما يحدث في الطرف الأول).

6.1 دوال الإستجابة

تحدد دوال الاستجابة الخصائص الترموديناميكية للمواد، وتُعرف على أنها معدل تغير متغير حالة بالنسبة لمتغير حالة آخر تحت شروط محددة، نذكر هنا أهمها

- السعة الحرارية عند ضغط ثابت

$$C_P = T \left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_{P,N} \quad (29.1)$$

- السعة الحرارية عند حجم ثابت

$$C_V = T \left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_{V,N} \quad (30.1)$$

- معامل التمدد الحراري

$$\alpha = \frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_{P,N} \quad (31.1)$$

- معامل الإنضغاط عند درجة حرارة ثابتة

$$\chi_T = -\frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial P} \right)_{T,N} \quad (32.1)$$

الفصل 2

مدخل إلى الفيزياء الإحصائية

1.2 مقدمة

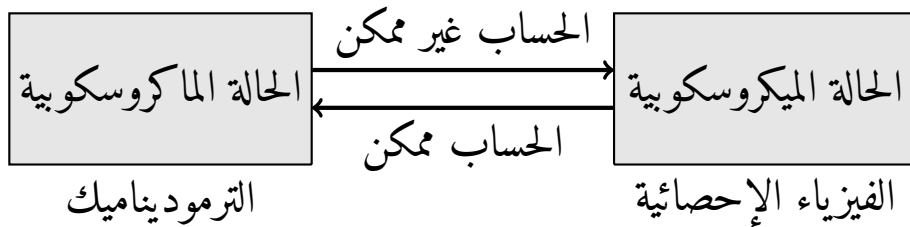
- من المعروف أن بالإمكان تحديد سلوك نظام صغير يتكون من عدد محدود من الجسيمات وذلك باستخدام قوانين نيوتن ولكن من المستحيل تحديد سلوك نظام يتكون من عدد كبير جدا من الجسيمات، لأننا سنحتاج إلى ستة معادلات للحركة لكل جسيم، ثلاثة في الموضع x, y, z وثلاثة للسرعة v_x, v_y, v_z وهذا سيتطلب حل عدد هائل (بتقريب $10^{23} \leq$) من المعادلات التفاضلية في آن واحد.
- لهذا الغرض تم تطوير الفيزياء الإحصائية بهدف دراسة الأنظمة المتعددة الجسيمات many particle systems على سبيل المثال: الغازات، السوائل، الأجسام الصلبة، النجوم، الثقوب السوداء، الكون، ...إلخ. حاليا لم يعد مقتصرًا استخدام الطرق الإحصائية على الأنظمة الفيزيائية فقط، بل أصبحت تطبق على دراسة أنظمة غير فيزيائية مثل الإقتصاد والمالية (مثلا تقلبات الاسواق المالية، الارتباطات بين الأنظمة الاقتصادية... إلخ)، النقل (حركة المرور) ...إلخ.
- الفيزياء الإحصائية هي فرع أساسي من فروع الفيزياء وهي تهتم بمعرفة المقادير العيانية وذلك من خلال دراسة أنظمتها الخفية (أي الأنظمة الميكروسكوبية أو المجهرية) وتعد الفيزياء الاحصائية تطبيقا مباشرا لنظرية الاحتمالات وهي تهدف بالاساس الى الوصول لحساب وفهم المقادير العيانية أو الظاهرية (الترموديناميك) .
- ينبغي أن نفرق بين الحالة المجهرية (Microstate) والحالة العيانية (Macrostate)

الفصل 2. مدخل إلى الفيزياء الإحصائية 2.2. مفاهيم أساسية في نظرية الاحتمالات

للنظام، فالحالات المجهرية تشير إلى حالة النظام انطلاقاً من تحديد إحداثيات الموضع والدفع الخطي (x_i, p_i) لجميع الجسيمات المكونة للنظام، بينما الحالة العيانية تمثل حالة النظام ككل حيث تعطى بالكميات العيانية مثل الضغط والحجم ودرجة الحرارة.

• يمكن الحصول على حالة ماكروسكوبية (عيانية) بواسطة أخذ عدد كبير من الحالات الميكروسكوبية (المجهرية) المختلفة ويسمى عدد الحالات الميكروسكوبية الموافقة للحالة العيانية بالاحتمال الترموديناميكي.

• من غير الممكن ولا من المفضل أن نقوم بالحساب أو بالقياس لحالة ميكروسكوبية إنطلاقاً من معلومات نظام كبير عياناً.



شكل 1.2: يوضح المخطط الطريق المسموح به للعمليات الحسابية بين الحالات الميكروسكوبية والحالة الماكروسكوبية للنظام.

• تعتمد طريقة الحساب في الفيزياء الإحصائية عن طريق ترجيح الحالة الميكروسكوبية وفقاً لإحتمال حدوثها (المجموعة الإحصائية)، ولأجل أن نحصل على الكميات أو المقادير الظاهرية فإننا نأخذ عدد الجسيمات $N \rightarrow \infty$ والحجم $V \rightarrow \infty$ بحيث تبقى $\rho = N/V$ ثابتة (تدعى النهاية الترموديناميكية).

2.2 مفاهيم أساسية في نظرية الاحتمالات

1.2.2 تذكير

• التجربة العشوائية هي كل تجربة لا يمكننا توقع نتائجها مع علمنا المسبق للنتائج الممكنة لها.

- فضاء العينة S هو مجموعة النتائج الممكنة للتجربة العشوائية.
- الحدث A هو مجموعة جزئية من فضاء العينة، وقد يكون الحدث بسيطا أي مكونا من عنصر واحد أو مركبا أي مكون من أكثر من عنصر.
- الإحتمال هو قياس لإمكانية وقوع الحدث A ، فإذا كانت جميع نواتج التجربة العشوائية لها فرصة الظهور نفسها فإن إحتمال حدوث الحدث A هو

$$P(A) = \frac{\text{عدد نواتج الحدث } A}{\text{عدد نواتج العينة } S} = \frac{N_A}{N_S}$$

- يكون إحتمال حدوث الحدث A محصورا بين 0 و 1 أي:

$$0 \leq P(A) \leq 1$$

- الإحتمال $P(A) = 1$ يعني أن الحدث A أكيد سوف يحدث، أما إذا كان الإحتمال $P(A) = 0$ فهذا يعني إستحالة حدوث الحدث A .

- نقول عن حدثين A و B أنهما مستقلين إذا كان وقوع أحدهما لا يؤثر على وقوع الآخر (مثال نتيجة رمي عملتين).

- نقول عن حدثين A و B أنهما متنافيين إذا كان وقوع أحدهما ينفي وقوع الآخر (أي مستحيل أن يحدثا في نفس الوقت)، رياضيا $A \cap B = \{\phi\}$ حيث ϕ هي المجموعة الخالية (مثال عند تجربة رمي العملة فإن ظهور الوجه ينافي ظهور النقش في نفس الوقت).

- نجعم الإحتمالات إذا كنا نبحث عن إحتمال حدوث الحدث A أو B أي

$$P(A \cup B) = P(A) + P(B) - P(A \cap B)$$

إذا كان $A \cap B = \{\phi\}$ فإن

$$P(A \cup B) = P(A) + P(B)$$

- نأخذ جداء الإحتمالات بالنسبة للأحداث المستقلة عندما نبحث عن إحتمال حدوث الحدث A و B في نفس الوقت أي

$$P(A \cap B) = P(A) \times P(B)$$

- إحتمال الحادثة العكسية للحدث A هو

$$P(\bar{A}) = 1 - P(A)$$

2.2.2 تعريفات

• يعرف المتغير العشوائي على أنه دالة معرفة على فضاء العينة S ويرمز له بـ X حيث يرفق بكل عنصر من S عدد حقيقي x من \mathbb{R} .

ليكن لدينا الآن متغير عشوائي X والذي قيمه الممكنة هي x ، ولنعتبر أن هذا المتغير هو حجر النرد الذي قيمه الممكنة هي

$$x \in \{1, 2, 3, 4, 5, 6\}$$


وسوف نأخذه كمثال يرافقنا في مجموعة التعريفات التالية.

• تعرف كثافة الاحتمال $\mathcal{W}(x)$ كالتالي:

$$\boxed{\int_{-\infty}^{+\infty} \mathcal{W}(x) dx = 1, \quad \mathcal{W}(x) \geq 0} \quad (1.2)$$

واحتمال تواجد $a \leq X \leq b$ هو

$$P(a \leq X \leq b) = \int_a^b \mathcal{W}(x) dx$$

نأخذ مثالنا السابق ذكره حيث تعطى كثافة الاحتمال كما يلي:

$$\mathcal{W}(x) = \frac{1}{6} \sum_{m=1}^6 \delta(x - m)$$

حيث دالة توزيع ديراك $\delta(x)$ تضمن أخذ قيمة واحدة لإمكانية حدوث حالة واحدة وهي ظهور أحد الأرقام على وجه النرد. نعوض الآن $\mathcal{W}(x)$ في العبارة (1.2) و باستعمال الخاصية $\int_{-\infty}^{+\infty} f(x) \delta(x - y) dx = f(y)$ حيث هنا $f(x) = 1$ ، نجد

$$\begin{aligned} \int_{-\infty}^{+\infty} \left[\frac{1}{6} \sum_{m=1}^6 \delta(x - m) \right] dx &= \frac{1}{6} \sum_{m=1}^6 \int_{-\infty}^{+\infty} \delta(x - m) dx, \\ &= \frac{1}{6} \sum_{m=1}^6 1 = \frac{6}{6} = 1. \end{aligned}$$

• القيمة المتوسطة أو القيمة المتوقعة للمتغير X تعطى بـ:

$$\boxed{\langle X \rangle = \int_{-\infty}^{+\infty} x \mathcal{W}(x) dx,} \quad (2.2)$$

في حالة المثال السابق فإن القيمة المتوسطة هي:

$$\begin{aligned}\langle X \rangle &= \int_{-\infty}^{+\infty} x \left[\frac{1}{6} \sum_{m=1}^6 \delta(x-m) \right] dx \\ &= \frac{1}{6} \sum_{m=1}^6 \int_{-\infty}^{+\infty} x \delta(x-m) dx, \\ &= \frac{1}{6} \sum_{m=1}^6 m = \frac{21}{6} = 3.5.\end{aligned}$$

وهي ليست بالضرورة أن تكون إحدى القيم التي يأخذها x .

• نعرف العزم ذو الرتبة n ، μ_n ، على النحو الآتي:

$$\langle X^n \rangle = \mu_n = \int_{-\infty}^{+\infty} x^n \mathcal{W}(x) dx, \quad (3.2)$$

لنقم بحساب العزم ذو الرتبة 2 في حالة المثال السابق

$$\begin{aligned}\langle X^2 \rangle &= \int_{-\infty}^{+\infty} x^2 \left[\frac{1}{6} \sum_{m=1}^6 \delta(x-m) \right] dx \\ &= \frac{1}{6} \sum_{m=1}^6 \int_{-\infty}^{+\infty} x^2 \delta(x-m) dx, \\ &= \frac{1}{6} \sum_{m=1}^6 m^2 = \frac{91}{6} \\ &\simeq 15.17 \neq \langle X \rangle^2\end{aligned}$$

وهي تختلف عن مربع القيمة المتوسطة.

• نعرف الآن التغير أو الانحراف التربيعي والذي هو القيمة المتوسطة لمربع انحراف القيمة عن متوسطها كما يلي:

$$(\Delta x)^2 = \langle (X - \langle X \rangle)^2 \rangle = \langle X^2 \rangle - \langle X \rangle^2, \quad (4.2)$$

بالنسبة لمثالنا فإن الانحراف التربيعي يساوي

$$(\Delta x)^2 = \frac{91}{6} - \frac{49}{4} = \frac{32}{12} \simeq 2.9$$

• نعرف الدالة المميزة $\chi(k)$ كالتالي:

$$\chi(k) = \int_{-\infty}^{+\infty} e^{-ikx} \mathcal{W}(x) dx, \quad (5.2)$$

حالة مثالنا نجد،

$$\begin{aligned} \chi(k) &= \int_{-\infty}^{+\infty} e^{-ikx} \left[\frac{1}{6} \sum_{m=1}^6 \delta(x-m) \right] dx \\ &= \frac{1}{6} \sum_{m=1}^6 \int_{-\infty}^{+\infty} e^{-ikx} \delta(x-m) dx, \\ &= \frac{1}{6} \sum_{m=1}^6 e^{-ikm} \end{aligned}$$

إذا كان $k=0$ فإن

$$\chi(0) = \frac{1}{6} \sum_{m=1}^6 1 = 1$$

إذا كان $k=\pi$ فإن

$$\begin{aligned} \chi(\pi) &= \frac{1}{6} \sum_{m=1}^6 e^{-i\pi m} \\ &= \frac{1}{6} \sum_{m=1}^6 (\cos(\pi m) - i \sin(\pi m)) \\ &= \frac{1}{6} (-1 + 1 - 1 + 1 - 1 + 1) = 0 \end{aligned}$$

• من خلال تحويل فوريي Fourier العكسي للدالة المميزة $\chi(k)$ ، فإننا بالإمكان أن نستنبط عبارة ثانية لكثافة الاحتمال $\mathcal{W}(x)$

$$\mathcal{W}(x) = \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{+\infty} \chi(k) e^{ikx} dk, \quad (6.2)$$

• إذا قمنا بتعويض نشر تايلور لـ $e^{-ikx} = \sum_{n=0}^{\infty} [(-ik)^n / n!] x^n$ في عبارة (5.2) فإننا نستطيع أن نكتب حسب العبارة (3.2) ما يلي:

$$\chi(k) = \sum_{n=0}^{+\infty} \frac{(-ik)^n}{n!} \langle X^n \rangle. \quad (7.2)$$

3.2.2 تعميم

ليكن لدينا عدة متغيرات عشوائية X_i والتي ترافقها القيم الممكنة x_i حيث

$$X = (X_1, X_2, X_3, \dots)$$

$$x = (x_1, x_2, x_3, \dots)$$

ولتكن $F(X_i)$ هي دالة لهذه المتغيرات العشوائية، فإن:

$$\langle F \rangle = \int_{-\infty}^{+\infty} f(x) \mathcal{W}(x) dx, \quad (8.2)$$

بحيث

$$dx = dx_1 dx_2 \dots$$

بالنسبة لمثالنا السابق فإننا بالإمكان أخذ حجر نرد ثاني بحيث تصبح القيم الممكنة $x = (x_1, x_2)$ حيث

$$x_1, x_2 \in \{1, 2, 3, 4, 5, 6\}$$

وكثافة الاحتمال في حالة الأحداث المستقلة تكتب كمايلي:

$$\mathcal{W}(x) = \mathcal{W}(x_1) \mathcal{W}(x_2)$$

• نأخذ الآن F هي نفسها المتغير العشوائي و f هي القيم الممكنة لها والموزعة وفقا لكثافة الاحتمال $\mathcal{W}_F(f)$ بحيث القيمة المتوسطة ل $\langle F \rangle$ تصبح:

$$\langle F \rangle = \int_{-\infty}^{+\infty} f \mathcal{W}_F(f) df, \quad (9.2)$$

لكي يبقى التعريف في العلاقة (8.2) و (9.2) صحيحا، يجب على كثافة الاحتمال أن تأخذ التعريف التالي:

$$\mathcal{W}_F(f) = \langle \delta(F(X) - f) \rangle = \int_{-\infty}^{+\infty} \delta(f(x) - f) \mathcal{W}(x) dx. \quad (10.2)$$

نأخذ كمثال الآن حجر نرد بحيث نعرف الدالة $F(X) = X_1 + X_2$ على أنها مجموع الرقنين الظاهرين على وجهي النرد، حيث القيم الممكنة هي كذلك المجموع $f(x) = x_1 + x_2$

وبالتالي القيم الممكنة هي كالتالي:

$$f \in \left\{ \underbrace{2, 3, \dots, 12}_{\substack{\text{أصغر} \\ \text{عدد} \\ \text{ممكن}}} \right\}$$

يمكن إيجاد كثافة الاحتمال لنتيجة الجمع على النحو التالي:

$$\begin{aligned} W_F(f) &= \frac{1}{36} \sum_{m=1}^6 \sum_{q=1}^6 \delta(m+q-f) \\ &= \frac{1}{36} \delta(2-f) + \frac{2}{36} \delta(3-f) + \frac{3}{36} \delta(4-f) + \dots \\ &\quad \frac{6}{36} \delta(7-f) + \frac{5}{36} \delta(8-f) + \dots + \frac{1}{36} \delta(12-f). \end{aligned}$$

• يعرف الترابط C_{ij} لمتغيرين عشوائيين X_i, X_j على أنه القيمة المتوسطة لجداء تأرجح كل منها عن قيمته المتوسطة،

$$C_{ij} = \langle (X_i - \langle X_i \rangle)(X_j - \langle X_j \rangle) \rangle \quad (11.2)$$

أحسب C_{12} ، C_{11} و C_{22} لمجر نرد حالة متغيرين عشوائيين X_1, X_2 .

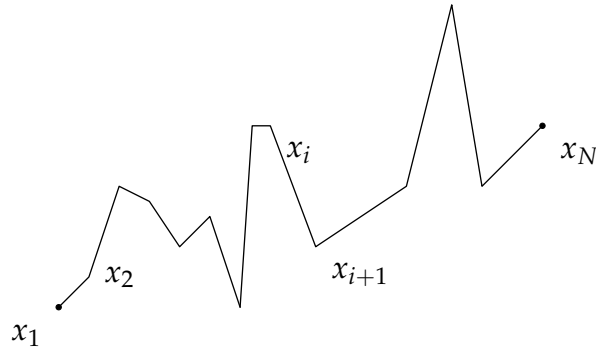
3.2 نظرية النهاية المركزية

ليكن لدينا المتغير العشوائي

$$F = X_1 + X_2 + X_3 + \dots + X_N = \sum_{i=1}^N X_i \quad (12.2)$$

حيث يمكن أن نعتبر المجموع يمثل حالة N حجر نرد أو على نطاق أوسع يمكن أن نعتبره نظام مكون من N جسيم بحيث تكون F على سبيل المثال الطاقة الإجمالية لمجموع طاقات الجسيم الواحد X_i ، أو على سبيل المثال المشاء العشوائي حيث X_i هي الزيادة في المسافة عند بلوغ الخطوة i و F هي إجمالي المسافة المقطوعة. يمكن أن تحلل دالة التوزيع الكلية $W_{tot}(x_1, x_2, \dots, x_N) = W_F(f)$ إلى جداء توزيعات مستقلة $W_{tot}(x_i)$ ، بمعنى:

$$W_{tot}(x_1, x_2, \dots, x_N) = W(x_1)W(x_2) \dots W(x_N) \quad (13.2)$$



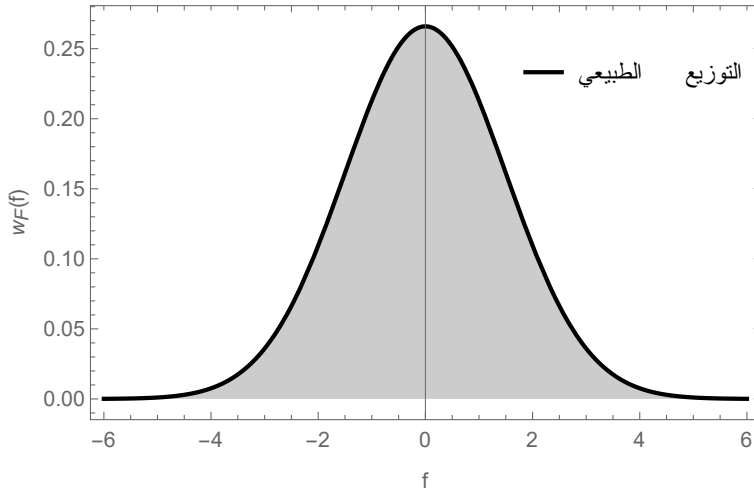
شكل 2.2: المشاء العشوائي

وبالتالي نخلص لـ:

إذا كان لدينا N متغير عشوائي وكانت متشابهة ومستقلة وتحدث وفقاً لنفس التوزيع \mathcal{W} ، وبالتالي لها نفس القيمة المتوسطة $\langle X_i \rangle = \langle X \rangle$ ونفس التغير $(\Delta x)^2$ ، فإن دالة التوزيع الكلية $\mathcal{W}_F(f)$ للمجموع $F = \sum_{i=1}^N X_i$ سوف تؤول إلى التوزيع الطبيعي (الغوسي) لما $N \rightarrow \infty$

$$\mathcal{W}_F(f) = \frac{1}{\sqrt{2\pi N(\Delta x)^2}} \exp \left[-\frac{(f - N\langle X \rangle)^2}{2N(\Delta x)^2} \right] \quad (14.2)$$

بحيث $\langle f \rangle = N\langle X \rangle$ و $\Delta f = \sqrt{N}\Delta x$.



شكل 3.2: منحنى التوزيع الطبيعي لدالة التوزيع الكلي $\mathcal{W}_F(f)$ عند قيمة متوسطة $\langle f \rangle = 0$ وانحراف $(\Delta f)^2 = 1.5$.

برهان العلاقة (14.2):

نعتبر المتغير العشوائي التالي :

$$G = \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_{i=1}^N (X_i - \langle X \rangle) = \frac{F - N\langle X \rangle}{\sqrt{N}}$$

حسب العلاقة (10.2) فإن دالة التوزيع $W_G(g)$ المرتبطة بالمتغير العشوائي G تعطى كما يلي:

$$W_G(g) = \langle \delta\left(\frac{\sum_{i=1}^N X_i - N\langle X \rangle}{\sqrt{N}} - g\right) \rangle \quad (15.2)$$

نعوض تعريف كل من القيمة المتوسطة ودالة التوزيع دلتا

$$\delta(x) = \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{+\infty} e^{-ikx} dk.$$

ف نجد:

$$\begin{aligned} W_G(g) &= \int_{-\infty}^{+\infty} \underbrace{dx}_{dx_1 dx_2 \dots dx_N} W(x_1) W(x_2) \dots W(x_N) \int_{-\infty}^{+\infty} \frac{dk}{2\pi} e^{ikg - ik([x_1 + x_2 + \dots + x_N - N\langle X \rangle]/\sqrt{N})} \\ &= \int_{-\infty}^{+\infty} \frac{dk}{2\pi} e^{ikg + ik\sqrt{N}\langle X \rangle} \underbrace{\left[\int_{-\infty}^{+\infty} dx W(x) e^{-ikx/\sqrt{N}} \right]^N}_{\chi(k/\sqrt{N})} \end{aligned} \quad (16.2)$$

نأخذ لوغاريتم الدالة المميزة $\chi(k/\sqrt{N})$ بحيث نكتب:

$$\chi(q) = \exp \left[\sum_{n=1}^{\infty} \frac{(-iq)^n}{n!} C_n \right], \quad q = \frac{k}{\sqrt{N}} \quad (17.2)$$

حيث يدعى C_n معامل التراكم ذو الرتبة n . بحيث يصبح من السهل انزال الأس N كعامل في عبارة $W_G(g)$:

$$W_G(g) = \int_{-\infty}^{+\infty} \frac{dk}{2\pi} e^{ikg + ik\sqrt{N}\langle X \rangle} \exp \left[N \sum_{n=1}^{\infty} \frac{(-iq)^n}{n!} C_n \right] \quad (18.2)$$

لإيجاد عبارة معاملات التراكم (C_1, C_2, \dots) علينا أن ننشر كل من العبارة (17.2) وعبارة تعريف $\chi(q)$ المعطاة بالعلاقة (7.2) ثم نقوم بتحديد هذه المعاملات من خلال مقارنة الحدود ذات نفس الرتبة للمتغير q ,

$$\begin{aligned} \chi(q) &= \exp \left[\sum_{n=1}^{\infty} \frac{(-iq)^n}{n!} C_n \right] = \sum_{m=0}^{\infty} \frac{1}{m!} \left(\sum_{n=1}^{\infty} \frac{(-iq)^n}{n!} C_n \right)^m \\ &= \underbrace{1}_{m=0} - \underbrace{(iqC_1)}_{m=1, n=1} - \frac{q^2}{2} \left(\underbrace{C_2}_{m=1, n=2} + \underbrace{C_1^2}_{m=2, n=1} \right) + \dots \end{aligned}$$

$$\chi(q) = \sum_{n=0}^{\infty} \frac{(-iq)^n}{n!} \langle X^n \rangle = \underbrace{1}_{n=0} - \underbrace{iq \langle X \rangle}_{n=1} - \underbrace{q^2 \langle X^2 \rangle / 2 + \dots}_{n=2}$$

ومنه لأجل الرتب الثلاثة الأولى لـ q نجد:

$$\begin{aligned} C_1 &= \langle X \rangle \\ C_2 &= \langle X^2 \rangle - \langle X \rangle^2 = (\Delta x)^2 \\ C_3 &= \langle X^3 \rangle - 3\langle X^2 \rangle \langle X \rangle + 2\langle X \rangle^3. \end{aligned} \quad (19.2)$$

إن التراكمات ذات الرتب الأعلى سوف تؤول حدودها إلى الصفر بسرعة في العبارة (17.2) وذلك بسبب وجود المعامل $1/(\sqrt{N})^n$ مع $N \rightarrow \infty$ ، وهذا يعني أنه يمكن الحصول على تقريب جيد للدالة المميزة من خلال أخذ الحدين الأول والثاني فقط، حيث الحد الأول C_1 هو القيمة المتوسطة والحد الثاني C_2 هو الانحراف التربيعي. تصبح الآن دالة التوزيع كالتالي:

$$\begin{aligned} \mathcal{W}_G(g) &= \int_{-\infty}^{+\infty} \frac{dk}{2\pi} e^{ikg + ik\sqrt{N}\langle X \rangle} \exp \left[\underbrace{N}_{\sqrt{N}\sqrt{N}} \left(-i \frac{k\langle X \rangle}{\sqrt{N}} - \frac{k^2(\Delta x)^2}{2N} \right) \right] \\ &= \int_{-\infty}^{+\infty} \frac{dk}{2\pi} e^{ikg + ik\sqrt{N}\langle X \rangle} e^{-ik\sqrt{N}\langle X \rangle - k^2(\Delta x)^2/2} \\ &= \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{+\infty} dk e^{ikg - k^2(\Delta x)^2/2} \\ &= \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{+\infty} dk e^{-\frac{(\Delta x)^2}{2} \left(k^2 - \frac{2ig}{(\Delta x)^2} k \right)} \end{aligned} \quad (20.2)$$

للتمكن من إيجاد نتيجة التكامل الأخير ينبغي علينا إضافة وطرح الحد $(g/(\Delta x)^2)^2$ وبالتالي الحد الموجود في الأس يعطي

$$k^2 - \frac{2ig}{(\Delta x)^2} k + (g/(\Delta x)^2)^2 - (g/(\Delta x)^2)^2 = (k - ig/(\Delta x)^2)^2 + (g/(\Delta x)^2)^2 \quad (*)$$

نعوض النتيجة (*) في التكامل (20.2) مع تغيير $k - ig/(\Delta x)^2 = y$ ، $dk = dy$ ، فيصبح على النحو التالي:

$$\mathcal{W}_G(g) = \frac{1}{2\pi} e^{[-(\Delta x)^2/2][(g/(\Delta x)^2)^2]} \int_{-\infty}^{+\infty} dy e^{-\frac{(\Delta x)^2}{2} y^2}$$

الآن نقوم بإستعمال نتيجة التكامل الغوسي المعروفة $\int_{-\infty}^{+\infty} dy e^{-\alpha y^2} = \sqrt{\pi/\alpha}$ ومنه نجد عبارة دالة التوزيع التي تخص المتغير g كمايلي:

$$\mathcal{W}_G(g) = \frac{1}{\sqrt{2\pi(\Delta x)^2}} \exp \left[-\frac{g^2}{2(\Delta x)^2} \right] \quad (21.2)$$

لإيجاد عبارة $\mathcal{W}_F(f)$ فإن الشرط التالي محقق بين المتغيرين f و g :

$$\mathcal{W}_F(f)df = \mathcal{W}_G(g)dg$$

ومنه

$$\Rightarrow \mathcal{W}_F(f) = \mathcal{W}_G(g) \frac{dg}{df}$$

بحيث

$$g(f) = \frac{f - N\langle X \rangle}{\sqrt{N}}$$

وبالتالي

$$\frac{dg}{df} = \frac{1}{\sqrt{N}}$$

إذن

$$\mathcal{W}_F(f) = \frac{1}{\sqrt{N}} \mathcal{W}_G(g) = \frac{1}{\sqrt{2\pi N(\Delta x)^2}} \exp \left[-\frac{(f - N\langle X \rangle)^2}{2N(\Delta x)^2} \right]$$

و ه م .

ملاحظات

◀ مهما كانت كثافة احتمال التوزيع $\mathcal{W}(x)$ التي نفرضها في البداية فإن نظرية النهاية المركزية تؤدي إلى التوزيع الغوسي.

◀ إن نظرية النهاية المركزية توفر أساسا رياضيا لحقيقة أنه في حالة N كبير فإن التنبؤات حول F تصبح حادة.

◀ يؤول الإنحراف النسبي

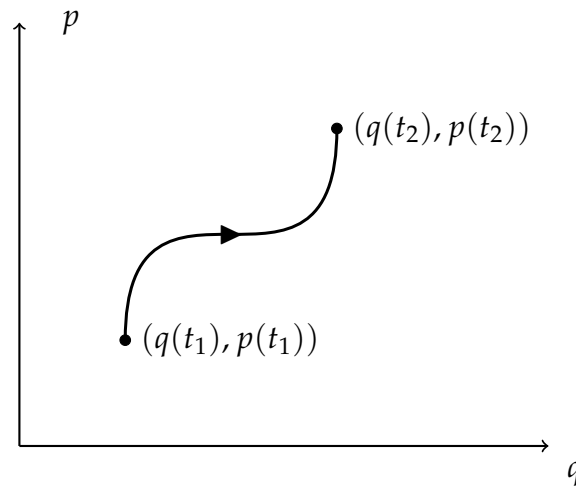
$$\frac{\Delta f}{\langle f \rangle} = \frac{\sqrt{N}\Delta x}{N\langle X \rangle} = \frac{\Delta x}{\sqrt{N}\langle X \rangle} \quad (22.2)$$

الى الصفر كلما كبر العدد N .

4.2 ميكانيك الإحصاء الكلاسيكي

• يمكن وصف الحالة المجهرية لنظام مكون من N جسيم في فضاء ثلاثي الأبعاد عند زمن محدد t بنقطة في فضاء الطور Γ .

- فضاء الطور Γ هو فضاء مكون من $3N$ إحداثي موضع $\vec{q}(t) = (q_1(t), q_2(t), \dots, q_{3N}(t))^T$ و $3N$ إحداثي دفع خطي $\vec{p}(t) = (p_1(t), p_2(t), \dots, p_{3N}(t))^T$ (تعني المنقولة) ، أي $6N$ مركبة.
- تعطى الحالة الميكروسكوبية عند زمن t بـ $(\vec{q}(t), \vec{p}(t))$ ويتم وصف حركة (ديناميكية) النظام بمسار في فضاء الطور (أنظر الشكل (4.2)).
- كما ذكرنا سابقا بأنه يمكن توليد الحالة الماكروسكوبية، والتي تتميز بالقيم العيانية مثل E ، V ، ... إلخ، من خلال عدد كبير من الحالات المجهرية وبالتالي يمكن تمثيلها بمجموعة من النقاط في فضاء الطور Γ .



شكل 4.2: يمثل مسار تطور الحالة المجهرية في فضاء الطور Γ

- كثافة احتمال وجود النظام المدروس في النقطة $(\vec{q}(t), \vec{p}(t))$ من فضاء الطور Γ تعطى بـ:

$$\rho(\vec{q}, \vec{p}, t) \geq 0, \quad \int \int_{\Gamma} d^{(3N)}q d^{(3N)}p \rho(\vec{q}, \vec{p}, t) = 1 \quad (23.2)$$

حيث تسمى $\rho(\vec{q}, \vec{p}, t)$ بدالة التوزيع أو كثافة الاحتمال.

- يمكن للحالة المجهرية $(\vec{q}(t), \vec{p}(t))$ أن تتغير خلال الزمن حتى لو كانت الحالة الماكروسكوبية لا تتغير، فمثلا الكميات مثل الضغط أو درجة الحرارة أو الحجم ... إلخ لهواء في غرفة هي ثابتة ولكن هذا لا يعني أن جزيئات الهواء لا تتحرك.

1.4.2 معادلة ليوفيل Liouville

- نود تحديد دالة التوزيع المتعلقة بالزمن $\rho(\vec{q}, \vec{p}, t)$.
- لتكن $\rho_0(\vec{q}_0, \vec{p}_0)$ دالة التوزيع الابتدائية التي تصف النظام عند اللحظة $t = 0$ ، حيث $(\vec{q}_0, \vec{p}_0) \in \Gamma$ إحداثيات النظام في فضاء الطور Γ .
- بعد فترة زمنية t ، تصبح إحداثيات الموضع والدفع الخطي كما يلي:

$$\vec{q}(t, \vec{q}_0, \vec{p}_0), \vec{p}(t, \vec{q}_0, \vec{p}_0) \quad t > 0$$

- يمكن وصف التطور اللحظي للحالة المجهرية على الشكل التالي:

$$\delta^{3N}(\vec{q} - \vec{q}(t, \vec{q}_0, \vec{p}_0)) \delta^{3N}(\vec{p} - \vec{p}(t, \vec{q}_0, \vec{p}_0)). \quad (24.2)$$

- حيث $\delta^3(\vec{q} - \vec{q}(t, \vec{q}_0, \vec{p}_0))$ تعني دالة دلتا في ثلاثة أبعاد أي:

$$\delta^3(\vec{r}) = \delta(x)\delta(y)\delta(z)$$

- وصف التطور اللحظي بالعلاقة (24.2) يضمن وجود النظام عند تلك اللحظة دون سواها.

- نحصل على دالة التوزيع أو كثافة الاحتمال في فضاء الطور عند اللحظة t عن طريق ضرب العبارة (24.2) بدالة التوزيع الابتدائية $\rho_0(\vec{q}_0, \vec{p}_0)$ مع المكاملة على القيم الابتدائية:

$$\rho(\vec{q}, \vec{p}, t) = \int d^{(3N)} \vec{q}_0 \int d^{(3N)} \vec{p}_0 \rho_0(\vec{q}_0, \vec{p}_0) \delta^{3N}(\vec{q} - \vec{q}(t, \vec{q}_0, \vec{p}_0)) \delta^{3N}(\vec{p} - \vec{p}(t, \vec{q}_0, \vec{p}_0)) \quad (25.2)$$

- نبحث الآن عن معادلة الحركة لـ $\rho(\vec{q}, \vec{p}, t)$.
- نعتبر الهاملتون $H(\vec{q}, \vec{p})$ (غير متعلق صراحة بالزمن) لنظام، حيث معادلات الحركة للهاملتون هي:

$$\dot{p}_i = -\frac{\partial H}{\partial q_i}, \quad \dot{q}_i = \frac{\partial H}{\partial p_i}, \quad i = 1, 2, 3 \dots 3N \quad (26.2)$$

- نعرف $6N$ مركبة لشعاع السرعة في فضاء الطور كما يلي:

$$\vec{v} = \begin{pmatrix} \dot{\vec{q}} \\ \dot{\vec{p}} \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \nabla_{\vec{p}} H \\ -\nabla_{\vec{q}} H \end{pmatrix} \quad (27.2)$$

حيث

$$\nabla = \underbrace{\left(\sum_i \partial / \partial q_i\right)}_{\nabla_{\vec{q}}} \underbrace{\left(\sum_i \partial / \partial p_i\right)}_{\nabla_{\vec{p}}}$$

وتيار الكثافة المرافق لها هو:

$$\vec{j} = \rho \vec{v}$$

• من أجل أي منطقة كيفية من فضاء الطور نكتب معادلة التوازن التالية:

$$\underbrace{\int_S d\vec{S} \cdot \vec{j}}_{=\int_V dV \nabla \cdot \vec{j}} = -\frac{\partial}{\partial t} \int_V d\vec{q} d\vec{p} \rho(\vec{q}, \vec{p}, t) \quad (28.2)$$

$$\Rightarrow \int_V d\vec{q} d\vec{p} \left[\frac{\partial \rho}{\partial t} + \nabla \cdot \vec{j} \right] = 0 \quad (29.2)$$

نظرية غوص

$$\Rightarrow \boxed{\frac{\partial \rho}{\partial t} + \nabla \cdot (\rho \vec{v}) = 0} \quad \text{وهي معادلة الإستمرار}$$

\Rightarrow كيني

وبالتالي يتطور النظام مثل نظام مائي hydrodynamic system له إحتمال تدفق عبر الفضاء. نستخدم الآن معادلات الهاملتون (26.2) لإظهار ذلك

$$\begin{aligned} 0 &= \frac{\partial \rho}{\partial t} + \nabla \cdot (\rho \vec{v}) \\ 0 &= \frac{\partial \rho}{\partial t} + \left[\nabla_{\vec{q}}(\rho \dot{\vec{q}}) + \nabla_{\vec{p}}(\rho \dot{\vec{p}}) \right] \\ 0 &= \frac{\partial \rho}{\partial t} + \sum_{i=1}^{3N} \left[\frac{\partial}{\partial q_i} (\rho \dot{q}_i) + \frac{\partial}{\partial p_i} (\rho \dot{p}_i) \right] \\ 0 &= \frac{\partial \rho}{\partial t} + \sum_{i=1}^{3N} \left[\frac{\partial \rho}{\partial q_i} \dot{q}_i + \frac{\partial \rho}{\partial p_i} \dot{p}_i \right] + \rho \underbrace{\sum_{i=1}^{3N} \left[\frac{\partial \dot{q}_i}{\partial q_i} + \frac{\partial \dot{p}_i}{\partial p_i} \right]}_{\frac{\partial^2 H}{\partial q_i \partial p_i} - \frac{\partial^2 H}{\partial p_i \partial q_i} = 0} \end{aligned} \quad (30.2)$$

• نحصل على معادلة ليوفيل بأخذ الطرف الثاني في المعادلة (30.2) إلى الجهة الأخرى مع إستخدام تعريف أقواس بواسون التالية

$$\{a, b\} = \sum_i \left[\frac{\partial a}{\partial p_i} \frac{\partial b}{\partial q_i} - \frac{\partial a}{\partial q_i} \frac{\partial b}{\partial p_i} \right]$$

$$\begin{aligned}\frac{\partial \rho}{\partial t} &= - \sum_{i=1}^{3N} \left[\frac{\partial \rho}{\partial q_i} \dot{q}_i + \frac{\partial \rho}{\partial p_i} \dot{p}_i \right] \\ \frac{\partial \rho}{\partial t} &= - \sum_{i=1}^{3N} \left[\frac{\partial \rho}{\partial q_i} \frac{\partial H}{\partial p_i} - \frac{\partial \rho}{\partial p_i} \frac{\partial H}{\partial q_i} \right] \\ \Rightarrow \boxed{\frac{\partial \rho}{\partial t} = -\{H, \rho\}} & \text{ معادلة ليوفيل} \quad (31.2)\end{aligned}$$

وهي تمثل معادلة الحركة الأساسية لدالة التوزيع الكلاسيكية $\rho(\vec{q}, \vec{p}, t)$

• إذا أخذنا المشتق الكلي لدالة التوزيع

$$d\rho(\vec{q}, \vec{p}, t) = \sum_{i=1}^{3N} \left[\frac{\partial \rho}{\partial q_i} dq_i + \frac{\partial \rho}{\partial p_i} dp_i \right] + \frac{\partial \rho}{\partial t} dt$$

بحيث:

$$\frac{d\rho}{dt} = \sum_{i=1}^{3N} \left[\frac{\partial \rho}{\partial q_i} \dot{q}_i + \frac{\partial \rho}{\partial p_i} \dot{p}_i \right] + \frac{\partial \rho}{\partial t} = -\{H, \rho\} + \frac{\partial \rho}{\partial t}$$

وبالتالي يمكن أن نكتب معادلة ليوفيل على الشكل التالي:

$$\boxed{\frac{d\rho}{dt} = 0} \quad (32.2)$$

• إن معادلة ليوفيل تنص على أن $\rho(\vec{q}, \vec{p}, t)$ تبقى ثابتة على طول المسار في فضاء الطور، أي أن كثافة الإحتمال تبقى ثابتة كتدفق مائع غير قابل للانضغاط.

• إذا مثلنا الكثافة $\rho(t_0) = \Delta N / \Delta \Gamma_0$ بـ ΔN نقطة في حجم فضاء الطور $\Delta \Gamma_0$ ثم تتبعنا هذه

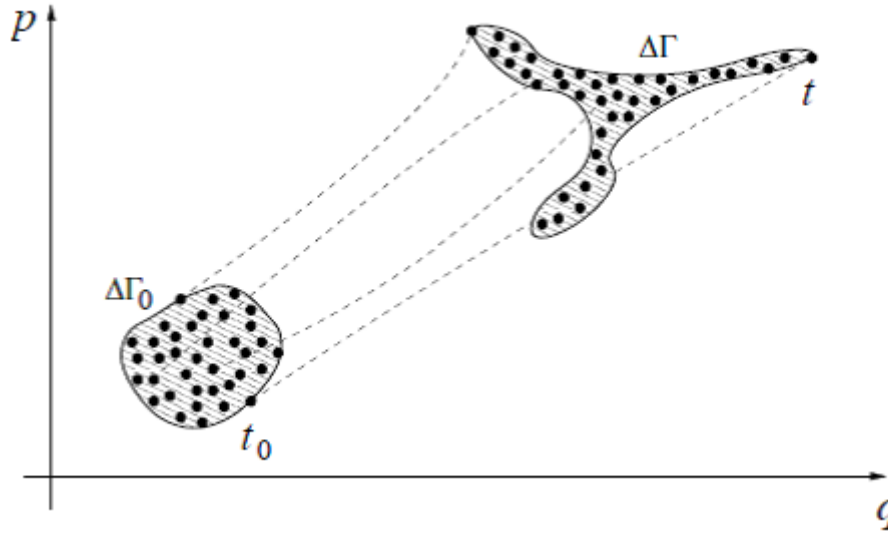
النقاط خلال الزمن فإنها ستشغل حجما $\Delta \Gamma$ عند الزمن t (أنظر الشكل (5.2)).
• بمأن العدد ΔN يظل ثابتا ويحقق معادلة ليوفيل (32.2) فإن

$$\rho(t_0) = \frac{\Delta N}{\Delta \Gamma_0} = \rho(t) = \frac{\Delta N}{\Delta \Gamma}$$

وبالتالي فإن الحجم يبقى ثابتا

$$\boxed{\Delta \Gamma_0 = \Delta \Gamma}$$

ويغير فقط من شكله.



شكل 5.2: حجم فضاء الطور يبقى ثابتاً $\Delta\Gamma = \Delta\Gamma_0$ على الرغم من أن شكله يتغير.

5.2 تمارين

التمرين الأول :

لدينا جرة تحتوي على 50 كرة حمراء و 80 كرة بيضاء، نخلط الكرات ثم نلتقط كرة بشكل عشوائي.

1. ماهو احتمال التقاط كرة حمراء و ما احتمال التقاط كرة بيضاء.

2. ماهو احتمال التقاط كرة حمراء أو بيضاء.

التمرين الثاني :

لدينا تجربتي قذف العملة نقدية ورمي حجر النرد.

1. أكتب فضاء العينة ل: قذف العملة، رمي النرد، الجمع بين التجربتين.

2. لنفترض أن الحدث A هو الحصول على الصورة والحدث B هو الظهور رقم فردي.

أحسب $P(A \cup B)$ و $P(A \cap B)$.

التمرين الثالث :

نقذف عملة نقدية ثلاث مرات.

ماهو احتمال أن تظهر على الأقل الصورة مرتين؟

نعتبر المتغير العشوائي X المرافق لظهور الصورة. حدد القيم الممكنة لـ X ثم عين قانون الاحتمال لـ X .

التمرين الرابع :

نفترض أن لدينا متغير عشوائي X لديه كثافة الاحتمال التالية:

$$w(x) = ax + b, \quad 0 \leq x \leq 1$$

وقيمته المتوسطة $\langle X \rangle = 1/6$. أوجد قيمة a و b .

التمرين الخامس :

لدينا كثافة الاحتمال التالية:

$$w(x) = kx^2, \quad -1 \leq x \leq 2$$

حدد قيمة k ، ثم أحسب القيمة المتوسطة.

التمرين السادس :

تعطى كثافة الاحتمال للمتغير العشوائي X كالتالي:

$$w(x) = axe^{-x/x_0}, \quad 0 < x < \infty$$

حيث a و x_0 ثابتان موجبان.

(1) حدد قيمة a بدلالة x_0 .

(2) أحسب القيمة المتوسطة $\langle X \rangle$.

(3) ماهي القيمة الأكثر احتمالاً (القيمة التي تأخذ عندها كثافة الاحتمال قيمة أعظمية).

التمرين السابع :

تعطى كثافة الاحتمال للمتغير العشوائي X كالتالي:

$$w(x) = e^{-x}, \quad 0 < x < \infty$$

(1) أوجد القيمة المتوسطة $\langle X \rangle$.

(2) نعتبر الآن متغيرين عشوائيين مستقلين X_1, X_2 . أوجد $\langle X_1 X_2 \rangle$ و $\langle X_1 + X_2 \rangle$.

(3) ماهي كثافة الاحتمال للمتغير العشوائي $Y = X_1/X_2$.

التمرين الثامن :

نعتبر متغيرين عشوائيين X و Y مستقلين ولهما توزيع غوسي، بحيث قيمتهما المتوسطتين وانحرافيهما التربيعين يساويان على التوالي

$$\langle X \rangle = \langle Y \rangle = 0, \quad (\Delta x)^2 = (\Delta y)^2 = 1$$

(1) أوجد الدالة المميزة للمتغير $Z = X^2 + Y^2$.

(2) أحسب العزوم $\langle Z \rangle$, $\langle Z^2 \rangle$ و $\langle Z^3 \rangle$.

(3) أحسب معاملات التراكم الى غاية الرتبة الثالثة C_1 و C_2 و C_3 .

التمرين التاسع :

نعتبر مشاء عشوائي في بعد واحد. تعطى كثافة الإحتمال للانتقال من x الى $x + dx$ للخطوة الواحدة بـ:

$$w(x)dx = \frac{1}{\sqrt{2\pi\sigma^2}} \exp\left(-\frac{(x-a)^2}{2\sigma^2}\right) dx$$

بعد N خطوة يكون انتقال المشاء هو $S = X_1 + X_2 + \dots + X_N$. حيث X_i هو الانتقال بعد i خطوة.

(1) أوجد كثافة الاحتمال بعد انتقال N خطوة.

(2) أحسب كلا من قيمته المتوسطة و انحرافه التربيعي.

التمرين العاشر :

لناخذ متغيرات احصائية X والتي تمتلك الخاصية $\text{Log}(x)$ تخضع للتوزيع الغوسي مع

$$\langle \text{Log}(X) \rangle = \text{Log}(x_0)$$

(1) بين بواسطة تحويل التوزيع الغوسي ان كثافة الاحتمال لاجل X لها الشكل التالي

$$w(x) = \frac{1}{\sqrt{2\pi\sigma^2}} \frac{1}{x} \exp\left(-\frac{(\text{Log}(x/x_0))^2}{2\sigma^2}\right), \quad 0 < x < \infty.$$

(2) بين ان

$$\langle X \rangle = x_0 e^{\sigma^2/2}$$

و

$$\langle \text{Log}(X) \rangle = \text{Log}(x_0)$$

التمرين الحادي عشر:

أرسم المسار في فضاء الطور في الحالتين التاليتين:

(1) جسيم حر طاقته E محصور في بئر كموني لا نهائي أحادي البعد.

(2) هزاز توافقي أحادي البعد طاقته

$$E = \frac{p^2}{2m} + \frac{1}{2}m\omega^2q^2$$

التمرين الثاني عشر:

يعرف تدرج الهاملتون كالتالي $\vec{\nabla}H(q, p) = (\frac{\partial H}{\partial q}, \frac{\partial H}{\partial p})$. إذا علمت أن شعاع السرعة في فضاء

الطور هو $\vec{v} = (\dot{q}, \dot{p})$ ، بين أن $|\vec{v}| = |\vec{\nabla}H(q, p)|$ و $\vec{v} \perp \vec{\nabla}H(q, p)$.

التمرين الثالث عشر:

ليكن لدينا غاز عند توازن ومكون من جسيم واحد محصور في بعد واحد بحيث دالة التوزيع الابتدائية التي تصفه تكتب على الشكل التالي:

$$\rho(q, p, t = 0) = \delta(q)f(p), \quad f(p) = \exp(-p^2/2mkT) / \sqrt{2\pi mkT}.$$

(1) إنطلاقاً من معادلة ليوفيل أوجد $\rho(q, p, t)$ ثم أرسمها في فضاء الطور.

(2) أحسب كلا من $\langle q^2 \rangle$ و $\langle p^2 \rangle$ عند $t > 0$.

التمرين الرابع عشر:

إنطلاقاً من دالة غاما والمعرفة كمايلي

$$\Gamma(n+1) = \int_0^\infty x^n e^{-x} dx \quad (1)$$

(1) بين أنه لأجل القيم الكبيرة لـ n فإن العبارة (1) تؤدي الى عبارة ستيرلينغ (Stirling formula) التالية

$$\Gamma(n+1) = n! \approx \sqrt{2\pi n} n^n e^{-n}$$

(2) تأكد من أن $\Gamma(n+1) = n\Gamma(n)$.

(3) أحسب $\Gamma(\frac{1}{2})$ ثم استنتج قيم $\Gamma(\frac{3}{2})$ و $\Gamma(\frac{5}{2})$.

الفصل 3

المجموعات الإحصائية

1.3 مقدمة

- كما أشرنا في الفصل السابق فإن العديد من الحالات الميكروسكوبية (المجهريّة) تشكل نفس الحالة الماكروسكوبية (العيانية) التي نتعلق عند التوازن ببعض الكميات المحفوظة.

$$\frac{\partial \rho}{\partial t} = -\{H, \rho\} = 0 \quad (1.3)$$

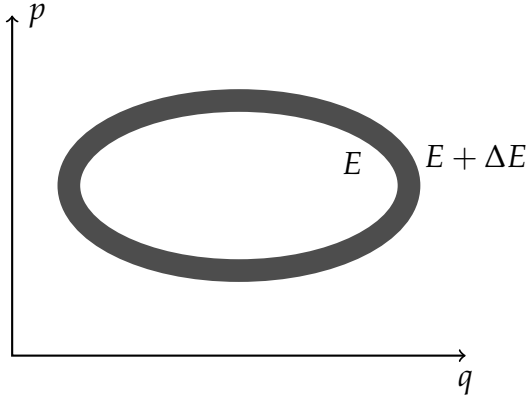
- بشكل عام فإن الحالة المجهريّة في حالة التوازن تتغير بإستمرار لكن توزيع الحالات المجهريّة والذي يحدد الحالة العيانية لا يتغير (مستقل عن الزمن).
- يدعى توزيع الحالات المجهريّة بالمجموعة الإحصائية.
- هناك مجموعات مختلفة تستخدم لوصف النظام وهذا يعتمد على ما هو معلوم عن حالة النظام العيانية فمثلا نظام معزول لا يتبادل طاقة ولا جسيمات مع الوسط الخارجي فإنه يدرس ضمن المجموعة القانونية الصغرى، أما في حالة نظام مغلق الذي يتبادل طاقة ولا يتبادل جسيمات فإنه يستوجب مجموعة أخرى تدعى بالمجموعة القانونية وهكذا.
- على حسب المعلومات المتاحة عن الحالة العيانية للنظام، فإنه ينصح بإستعمال مجموعات مختلفة لوصفه.

2.3 المجموعة القانونية الصغرى

- نعتبر نظام معزول به عدد ثابت من الجسيمات N وحجم ثابت V وطاقة E ضمن المجال $[E, E + \Delta E]$ ، حيث $|\Delta E/E| \ll 1$.

- من خلال المعادلة (1.3) يمكن أخذ دالة التوزيع $\rho(q, p)$ كدالة لطاقة النظام $E = H(q, p) = \rho(H(q, p)) = \text{cst}$ أي

- نفترض أن جميع الحالات المجهرية تتحرك ضمن طبقة طاقة رقيقة $[E, E + \Delta E]$ ، بمعنى :



جميع النقاط في فضاء الطور هي متواجدة في المجال

$$E \leq H(q, p) \leq E + \Delta E$$

وبالإحتمالات متساوية.

- تعرف دالة التوزيع التي ترتبط بالمجموعة القانونية الصغرى على النحو التالي:

$$\rho_{MC} = \begin{cases} \frac{1}{\Omega(E)\Delta E} & E \leq H(q, p) \leq E + \Delta E \\ 0 & \text{ما عدا ذلك} \end{cases} \quad (2.3)$$

حيث $\Omega(E)$ هو ثابت النظم وهو يتعلق فقط بالطاقة E ولا يتعلق بـ q و p ، كما يمثل $\Omega(E)\Delta E = \bar{\Omega}(E)$ الحجم المحدد بطبقة الطاقة في فضاء الطور.

- بأخذ $\Delta E \rightarrow 0$ فإن ρ_{MC} تصبح:

$$\rho_{MC} = \frac{1}{\Omega(E)} \delta(E - H(q, p)) \quad (3.3)$$

- يحدد $\Omega(E)$ من خلال نظم كثافة الإحتمال:

$$\int \frac{d^{3N}q d^{3N}p}{h^{3N}N!} \rho_{MC} = 1. \quad (4.3)$$

سنرى لاحقاً أن h هو كمية بلانك بالفعل، وبمأن بعده $[h] = [q][p]$ فإن h^{3N} يمثل أصغر حجم في فضاء الطور وله معنى كمي، أما $N!$ فهو معامل ضروري إذا كانت الجسيمات غير متميزة. لاحظ أن دالة التوزيع ρ_{MC} هي بدون بعد.

• نقوم بإستعمال $d\Gamma$ لإختصار الحجم العنصري في فضاء الطور

$$d\Gamma = \frac{d^{3N}q d^{3N}p}{h^{3N} N!} \quad (5.3)$$

وعليه فإن عبارة (4.3) تحقق:

$$\begin{aligned} \int d\Gamma \rho_{MC} &= 1 \\ \int d\Gamma \frac{1}{\Omega(E)} \delta(E - H(q, p)) &= 1 \\ \Rightarrow \Omega(E) &= \int d\Gamma \delta(E - H(q, p)) \end{aligned} \quad (6.3)$$

• الحجم الذي تشغله طبقة الطاقة هو

$$\bar{\Omega}(E) = \int d\Gamma \Theta(E - H(q, p)) \quad (7.3)$$

حيث Θ هي دالة العتبة:

$$\Theta(x) = \begin{cases} 1 & x \geq 0, \\ 0 & x < 0 \end{cases} \quad (8.3)$$

بحيث لدينا $\frac{d\Theta(E-H(q,p))}{dE} = \delta(E - H(q, p))$ ومنه يتحقق

$$\Omega(E) = \frac{d\bar{\Omega}(E)}{dE} \quad (9.3)$$

• القيمة المتوسطة (المتوقعة) للكمية A تعطى بـ:

$$\langle A \rangle = \int d\Gamma \rho_{MC} A \quad (10.3)$$

1.2.3 الأنتروبي

• يتناسب الأنتروبي، حسب بولتزمان، مع لوغاريتم عدد الحالات الميكروسكوبية المتاحة، والتي تمثل قياساً للمنطقة المتاحة من فضاء الطور $d\Gamma$:

$$S = k \ln(\bar{\Omega}(E)) = k \ln(\Omega(E)\Delta E) \quad (11.3)$$

حيث k ثابت بولتزمان.

• يتمتع أنتروبي المجموعة القانونية الصغرى ρ_{MC} بخاصية الأعضمية وذلك راجع إلى أن عدد الحالات الميكروسكوبية المتاحة داخل الحجم $\bar{\Omega}(E)$ تمتلك توزيع احتمال متساوي في المجال $[E, E + \Delta E]$ ، بمعنى آخر أن أنتروبي ρ_{MC} أكبر من أي أنتروبي أخرى تتعلق بـ ρ أي:

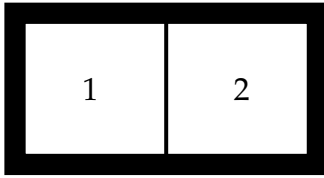
$$S(\rho) \leq k \ln(\Omega(E)\Delta E) = S_{MC}$$

ومنه حالة التوازن الترموديناميكي للنظام توافق أقصى قيمة للأنتروبي (أو أنتروبي أعظمي).

2.2.3 درجة الحرارة

• نعتبر نظام معزول مقسم إلى نظامين فرعيين يفصلهما جدار يسمح بتبادل الطاقة ولكن لا يسمح بتبادل الجسيمات، الهاملتون الذي يصف هذا النظام يعطى بـ:

$$H = H_1 + H_2 + H_{int}$$



حيث حد التفاعل H_{int} صغير جدا مقارنة بـ H_1 و H_2 فقط يعمل على إنشاء التوازن غير أنه يمكن إهماله، وبالتالي الطاقة الكلية للنظام هي:

$$E = E_1 + E_2$$

الحجم العنصري في فضاء الطور هو

$$d\Gamma_{1+2} = d\Gamma_1 d\Gamma_2 = \frac{d^{3N_1} q_1 d^{3N_1} p_1}{h^{3N_1} N_1!} \frac{d^{3N_2} q_2 d^{3N_2} p_2}{h^{3N_2} N_2!}$$

لأن الجسيمات في نظام 1 تكون متميزة عن تلك الموجودة في النظام 2، كثافة الإحتمال للمجموعة القانونية الصغرى

$$\begin{aligned} \rho_{MC_{1+2}} &= \frac{1}{\Omega_{1+2}(E)} \delta(H_1 + H_2 + H_{int} - E) \\ &\simeq \frac{1}{\Omega_{1+2}(E)} \delta(H_1 + H_2 - E) \end{aligned} \quad (12.3)$$

حيث $\Omega_{1+2}(E)$ هي مساحة فضاء الطور للنظام الكلي. من خلال العلاقة (6.3) فإن $\Omega_{1+2}(E)$ هي كالتالي:

$$\begin{aligned}
 \Omega_{1+2}(E) &= \int d\Gamma \delta(H - E) \\
 &= \int d\Gamma_1 \int d\Gamma_2 \delta(H_1 + H_2 - E) \\
 &= \int d\Gamma_1 \int d\Gamma_2 \int dE_1 \delta(H_1 + H_2 - E) \delta(H_1 - E_1) \\
 &= \int dE_1 \int d\Gamma_1 \int d\Gamma_2 \delta[H_2 - \underbrace{(E - E_1)}_{E_2}] \delta(H_1 - E_1) \\
 &= \int dE_1 \int d\Gamma_1 \delta(H_1 - E_1) \int d\Gamma_2 \delta[H_2 - (E - E_1)] \\
 \boxed{\Omega_{1+2}(E) = \int dE_1 \Omega_1(E_1) \Omega_2(E - E_1)} & \quad (13.3)
 \end{aligned}$$

حيث

$$\Omega_i(E_i) = \int d\Gamma_i \delta(H_i - E_i). \quad (14.3)$$

إن العلاقة (13.3) هي مساحة طبقة الطاقة لكامل النظام والتي تعطى من خلال ضرب إلتفافي convolution $(h(u) = f * g = \int_{-\infty}^{+\infty} f(x)g(u-x)dx)$ كل من مساحة طبقتي النظامين 1 و 2 حول توزيع الطاقة E_1 و E_2 و $E = E_1 + E_2$ لأجل E معطى. مثال: نعتبر أن الطاقة E هي مجموع نتيجة وجهي مكعبي النرد بحيث نأخذ على سبيل المثال المجموع هو رقم $E = 7$ ، وبالتالي يعوض التكامل على E_1 بالمجموع على جميع القيم الممكنة لوجه المكعب الأول $(E_1 = 1, 2, \dots, 6)$ ، أي أن $\Omega_i(E_i)$ سوف توافق عدد الحالات الممكنة للرقم E_i للمكعب حيث $i = 1, 2$ ، ونظرا لوجود طريقة واحدة لتدوير حجر النرد بين القيم من 1 إلى 6 مع كل رمية، فإن $\Omega_i(E_i)$ سوف تأخذ القيم التالية:

$$\Omega_i(E_i) = \begin{cases} 1 & E_i \in \{1, 2, \dots, 6\}, \\ 0 & \text{ماعدا ذلك} \end{cases} \quad (15.3)$$

ومنه لأجل $E = 7$ فإن المساحة $\Omega_{1+2}(E = 7)$ تساوي:

$$\begin{aligned}\Omega_{1+2}(E = 7) &= \sum_{E_1=1}^6 \Omega_1(E_1)\Omega_2(E - E_1) \\ &= \Omega_1(1)\Omega_2(6) + \Omega_1(2)\Omega_2(5) + \Omega_1(3)\Omega_2(4) + \Omega_1(4)\Omega_2(3) \\ &\quad + \Omega_1(5)\Omega_2(2) + \Omega_1(6)\Omega_2(1) \\ &= 1 + 1 + 1 + 1 + 1 + 1 = 6\end{aligned}$$

ومنه في هذا المثال $\Omega_{1+2}(E = 7) = 6$.

• نحسب الآن كثافة احتمال وجود النظام الفرعي 1 عند طاقة E_1

$$\begin{aligned}\mathcal{W}(E_1) &= \langle \delta(H_1 - E_1) \rangle \\ &= \int d\Gamma \rho_{MC_{1+2}} \delta(H_1 - E_1) \\ &= \int d\Gamma_1 \int d\Gamma_2 \frac{1}{\Omega_{1+2}} \delta(H_1 + H_2 - E) \delta(H_1 - E_1) \\ &= \frac{1}{\Omega_{1+2}} \int d\Gamma_1 \int d\Gamma_2 \delta(H_2 - (E - E_1)) \delta(H_1 - E_1) \\ &= \frac{1}{\Omega_{1+2}} \int d\Gamma_1 \delta(H_1 - E_1) \int d\Gamma_2 \delta(H_2 - (E - E_1)) \\ &= \frac{\Omega_2(E - E_1)\Omega_1(E_1)}{\Omega_{1+2}}\end{aligned}\quad (16.3)$$

ومنه في حالة المثال السابق نجد $\mathcal{W}(E_i) = 1/6$. تحقق العلاقة (16.3) مع (13.3) $\int dE_1 \mathcal{W}(E_1) = 1$

• طاقة E_1 الأكثر احتمالاً يمكن إيجادها من خلال الشرط:

$$\begin{aligned}\left. \frac{d\mathcal{W}(E_1)}{dE_1} \right|_{E_1=\bar{E}_1} &= 0 \\ -\Omega'_2(E - E_1)\Omega_1(E_1) + \Omega_2(E - E_1)\Omega'_1(E_1) &= 0\end{aligned}\quad (17.3)$$

من جهة أخرى نشق عبارة الأنتروبي (11.3) بالنسبة للطاقة E فنحصل على

$$\begin{aligned}\frac{\partial S_{MC}}{\partial E} &= \frac{\partial k \ln[\Omega(E)\Delta E]}{\partial E} \\ &= k \frac{\Omega'(E)\Delta E}{\Omega(E)\Delta E} \\ &= k \frac{\Omega'(E)}{\Omega(E)} \Rightarrow \Omega'_i(E_i) = \frac{\Omega_i(E_i)}{k} \left. \frac{\partial S_i}{\partial E_i} \right|_{E_i=\bar{E}_i}\end{aligned}\quad (18.3)$$

نعوض الآن كل مشتق في العبارة (17.3) بالنتيجة (18.3) فنجد

$$-\frac{\Omega_2(E-E_1)}{k} \frac{\partial S_2}{\partial E_2} \Big|_{E-E_1} + \frac{\Omega_1(E_1)}{k} \frac{\partial S_1}{\partial E_1} \Big|_{E_1} = 0$$

$$\Rightarrow -\frac{\partial S_2}{\partial E_2} \Big|_{E-E_1} + \frac{\partial S_1}{\partial E_1} \Big|_{E_1} = 0$$

ومنه نجد

$$\frac{\partial S_2}{\partial E_2} \Big|_{E-E_1} = \frac{\partial S_1}{\partial E_1} \Big|_{E_1} \quad (19.3)$$

نعرف الآن درجة الحرارة على النحو التالي

$$\boxed{\frac{1}{T} = \left(\frac{\partial S}{\partial E} \right)_{V,N}} \quad (20.3)$$

إذا كان توزيع الطاقة للنظامين هو الأكثر احتمالاً فإن درجة حرارتهما سوف تكون متساوية حسب (19.3) ومنه

$$\frac{1}{T_2} = \frac{\partial S_2}{\partial E_2} \Big|_{E-E_1} = \frac{\partial S_1}{\partial E_1} \Big|_{E_1} = \frac{1}{T_1} \quad (21.3)$$

وبالتالي عند التوازن الحراري تكون $T_1 = T_2$.

3.2.3 الضغط

• نعتبر دالة الهاملتون للنظام الذي هو قيد الدراسة متعلقة بوسيط خارجي a أي

$$H = H(a).$$

• نطلق من عبارة حجم فضاء الطور والمعرف كما يلي

$$\bar{\Omega}(E, a) = \int d\Gamma \Theta(E - H(a)) \quad (22.3)$$

ثم نأخذ المشتق الكلي لهذا الحجم

$$\begin{aligned} d\bar{\Omega}(E, a) &= \frac{\partial \bar{\Omega}(E, a)}{\partial E} dE + \frac{\partial \bar{\Omega}(E, a)}{\partial a} da \\ &= \int d\Gamma \left[\frac{\partial \Theta(E - H(a))}{\partial E} dE + \frac{\partial \Theta(E - H(a))}{\partial a} da \right] \end{aligned}$$

حيث مشتق دالة العتبة هو

$$\frac{d\Theta(x)}{dx} = \delta(x), \quad \frac{d\Theta(1-f(x))}{dx} = -\delta(1-f(x)) \frac{\partial f(x)}{\partial x}$$

ومنه يصبح مشتق الحجم

$$d\bar{\Omega}(E, a) = \int d\Gamma \left[\delta(E - H(a)) dE - \delta(E - H(a)) \frac{\partial H(a)}{\partial a} da \right]$$

• نضرب في Ω/Ω فنجد

$$\begin{aligned} d\bar{\Omega}(E, a) &= \Omega \int d\Gamma \underbrace{\frac{1}{\Omega} \delta(E - H(a)) dE}_{\rho_{MC}} - \Omega \int d\Gamma \underbrace{\frac{1}{\Omega} \delta(E - H(a)) \frac{\partial H(a)}{\partial a} da}_{\rho_{MC}} \\ &= \Omega(E, a) \left[dE - \left\langle \frac{\partial H(a)}{\partial a} \right\rangle da \right] \end{aligned} \quad (23.3)$$

حيث

$$\left\langle \frac{\partial H(a)}{\partial a} \right\rangle = \int d\Gamma \rho_{MC} \frac{\partial H(a)}{\partial a}$$

و $\Omega(E, a)$ تتعلق بالوسيط a إلى جانب الطاقة E . يمكن أن نكتب العلاقة الأخيرة للحجم (23.3) كمايلي:

$$d(\ln \bar{\Omega}(E, a)) = \frac{d\bar{\Omega}(E, a)}{\bar{\Omega}(E, a)} = \frac{\Omega(E, a)}{\bar{\Omega}(E, a)} \left[dE - \left\langle \frac{\partial H(a)}{\partial a} \right\rangle da \right] \quad (24.3)$$

• نستحضر الآن عبارة الأنتروبي

$$S(E, a) = k \ln \bar{\Omega}(E, a) \quad (25.3)$$

وباستخدام النتيجة الأخيرة نكتب المشتق الكلي للأنتروبي كمايلي:

$$dS(E, a) = k \frac{\Omega(E, a)}{\bar{\Omega}(E, a)} dE - k \frac{\Omega(E, a)}{\bar{\Omega}(E, a)} \left\langle \frac{\partial H(a)}{\partial a} \right\rangle da. \quad (26.3)$$

من جهة أخرى لدينا:

$$dS(E, a) = \underbrace{\left(\frac{\partial S}{\partial E} \right)_a}_{1/T} dE + \left(\frac{\partial S}{\partial a} \right)_E da \quad (27.3)$$

بمطابقة العلاقة (26.3) مع (27.3) نجد:

$$\left(\frac{\partial S}{\partial E}\right)_a = k \frac{\Omega(E, a)}{\bar{\Omega}(E, a)} = \frac{1}{T}$$

و

$$\left(\frac{\partial S}{\partial a}\right)_E = -k \frac{\Omega(E, a)}{\bar{\Omega}(E, a)} \left\langle \frac{\partial H(a)}{\partial a} \right\rangle = -\frac{1}{T} \left\langle \frac{\partial H(a)}{\partial a} \right\rangle$$

• نعتبر الآن أن الوسيط $a = V$ ونعرف الضغط كيلي:

$$P = - \left\langle \frac{\partial H}{\partial V} \right\rangle \quad (28.3)$$

تدل الإشارة سالبة على أنه كلما زاد الضغط نقص الحجم.

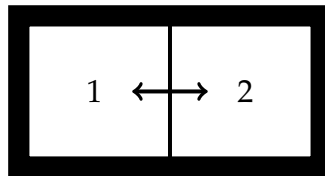
• نستنتج أن الأنتروبي $S = S(E, V)$ هو دالة للطاقة والحجم كما هو معروف في الديناميكا الحرارية:

$$dS = \frac{dE}{T} + \frac{P}{T} dV$$

حيث

$$\frac{1}{T} = \left(\frac{\partial S}{\partial E}\right)_V, \quad \frac{P}{T} = \left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_E \quad (29.3)$$

• نعتبر الآن أن الحاجز الفاصل بين النظامين بإمكانه الحركة بحيث يظل الحجم الكلي $V = V_1 + V_2$ ثابتا مع إمكانية تبادل الطاقة بينهما $E = E_1 + E_2$ ، بينما عدد الجسيمات N_1 و N_2 لا يتغيران.



• احتمال أن يكون النظام الفرعي 1 عند طاقة E_1 والحجم V_1 يعطى بشكل مماثل للعلاقة

$$(16.3)$$

$$(30.3)$$

$$\mathcal{W}(E_1, V_1) = \int d\Gamma_1 \int d\Gamma_2 \frac{\delta(H_1 + H_2 - E) \delta(H_1 - E_1)}{\Omega_{1+2}(E, V)} \Theta(\vec{q}_1 \in V_1) \Theta(\vec{q}_2 \in V_2)$$

تعني هنا دالة العتبة $\Theta(\bar{q}_1 \in V_1)$ أن إحدائيات الموضع للنظام الفرعي الأول محدودة بالمجموع V_1 ونفس شيء لنظام الثاني بحيث مساحة فضاء الطور

$$\Omega_i(E_i, V_i) = \int d\Gamma_i \delta(H_i - E_i) \Theta(\bar{q}_i \in V_i)$$

ومنه

$$\mathcal{W}(E_1, V_1) = \frac{\Omega_2(E - E_1, V - V_1) \Omega_1(E_1, V_1)}{\Omega_{1+2}(E, V)} \quad (31.3)$$

نكتب المساحة الكلية Ω_{1+2} على نفس شكل العلاقة (13.3) كمايلي:

$$\Omega_{1+2}(E, V) = \int dE_1 \int dV_1 \Omega_1(E_1, V_1) \Omega_2(E - E_1, V - V_1) \quad (32.3)$$

• تعطى الطاقة والمجموع الأكثر احتمالاً للنظام الفرعي 1 كالتالي:

$$\frac{\partial \mathcal{W}(E_1, V_1)}{\partial E_1} = 0, \quad \frac{\partial \mathcal{W}(E_1, V_1)}{\partial V_1} = 0$$

وهذا يؤدي كما رأينا سابقاً إلى

$$\left(\frac{\partial S_1}{\partial E_1} \right)_{V_1} = \left(\frac{\partial S_2}{\partial E_2} \right)_{V_2} \Rightarrow T_1 = T_2$$

بالإضافة إلى

$$\left(\frac{\partial S_1}{\partial V_1} \right)_{E_1} = \frac{P_1}{T_1} = \left(\frac{\partial S_2}{\partial V_2} \right)_{E_2} = \frac{P_2}{T_2} \Rightarrow P_1 = P_2$$

في حالة نظامين مفصولين بحاجز متحرك ويسمح بتبادل الطاقة فإنه عند التوازن تكون درجة الحرارة والضغط لكليهما متساويتين.

4.2.3 الكون الكيميائي

• إن دالة التوزيع للمجموعة القانونية الصغرى لا تتعلق فقط بالطاقة E والمجموع V بل تتعلق كذلك بعدد الجسيمات N ، وإذا أخذنا جميع هذه المتغيرات في الحسبان فإن الأنتروبي يجب أن يكون كالتالي:

$$dS = \frac{dE}{T} + \frac{P}{T} dV - \frac{\mu}{T} dN$$

بمبحث نعرف هنا الكمون الكيميائي μ على النحو التالي:

$$\frac{\mu}{T} = -k \frac{\partial}{\partial N} \ln \bar{\Omega}(E, V, N) = - \left(\frac{\partial S}{\partial N} \right)_{E, V} \quad (33.3)$$

- يتعلق الكمون الكيميائي بالتغير الجزئي في عدد الحالات المتاحة بالنسبة لتغير في عدد الجسيمات. فيزيائيا فهو يمثل تغير في الطاقة لكل جسيم مضاف إلى النظام كما هو مبين في عبارة الطاقة

$$dE = TdS - pdV + \mu dN$$

- نفترض الآن أن تبادل الجسيمات بين النظامين الفرعين 1 و 2 ممكن، بمبحث يبقى العدد الكلي $N = N_1 + N_2$ ثابت إلى جانب كل من $V = V_1 + V_2$ و $E = E_1 + E_2$. يعطى احتمال أن يكون النظام الفرعي 1 عند طاقة E_1 والحجم V_1 و عدد جسيمات N_1 كمايلي

$$\mathcal{W}(E_1, V_1, N_1) = \frac{\Omega_2(E - E_1, V - V_1, N - N_1) \Omega_1(E_1, V_1, N_1)}{\Omega_{1+2}(E, V, N)} \quad (34.3)$$

حيث المساحة الكلية Ω_{1+2} تكتب كمايلي:

$$\Omega_{1+2}(E, V, N) = \sum_{N_1=1}^N \int dE_1 \int dV_1 \Omega_1(E_1, V_1, N_1) \Omega_2(E - E_1, V - V_1, N - N_1)$$

- من خلال أخذ الطاقة والحجم والعدد الأكثر احتمالا للنظام الفرعي 1 :

$$\frac{\partial \mathcal{W}(E_1, V_1, N_1)}{\partial E_1} = 0, \quad \frac{\partial \mathcal{W}(E_1, V_1, N_1)}{\partial V_1} = 0, \quad \frac{\partial \mathcal{W}(E_1, V_1, N_1)}{\partial N_1} = 0$$

نحصل على التوازنات التالية:

$$T_1 = T_2, \quad \text{توازن حراري}$$

$$P_1 = P_2, \quad \text{توازن ميكانيكي}$$

$$\mu_1 = \mu_2, \quad \text{توازن كيميائي}$$

ومنه إذا تحققت التوازنات الثلاثة فإننا نقول عندئذ أن النظامين في حالة توازن ترموديناميكي.

ملخص الحساب في المجموعة القانونية الصغرى

1. أكتب هاملتون النظام.
2. أحسب الحجم $\bar{\Omega}(E)$ أو المساحة $\Omega(E)$.
3. أكتب الأنتروبي $S = k \ln \bar{\Omega}(E)$
4. الإشتقاق الجزئية للأنتروبي بالنسبة لـ E ، V و N تؤدي إلى درجة الحرارة والضغط والكمون الكيميائي، وبالتالي يدعى الأنتروبي بالكمون الترموديناميكي للمجموعة القانونية الصغرى.
5. العلاقة التي تربط بين هذه المتغيرات العيانية تسمى بمعادلة الحالة.

5.2.3 الغاز المثالي الكلاسيكي

نأخذ كمثال بسيط في حساب عبارة $\bar{\Omega}(E, V, N)$ وذلك لأجل غاز مثالي كلاسيكي مكون من N ذرة بحيث نهمل التفاعل البيني، حيث يحجز هذا الغاز حجما مغلقا V .

• تكتب عبارة هاملتون غاز مثالي في ثلاث أبعاد كالتالي:

$$H = \sum_{i=1}^N \frac{\vec{p}_i^2}{2m} + V_{\text{wall}}. \quad (36.3)$$

حيث تمثل \vec{p}_i الدفع الخطية الكارترية للجسيمات و V_{wall} هو الكمون الممثل لجدران الحاوية.

• نكتب عبارة $\bar{\Omega}(E, V, N)$ في هذه الحالة كالتالي:

$$\bar{\Omega}(E) = \frac{1}{h^{3N} N!} \int_V d^3 \vec{q}_1 \cdots \int_V d^3 \vec{q}_N \int d^3 \vec{p}_1 \cdots \int d^3 \vec{p}_N \Theta \left(E - \sum_{i=1}^N \frac{\vec{p}_i^2}{2m} \right) \quad (37.3)$$

حيث التكاملات على \vec{q} محدودة بالحجم V المشكل بالجدران ومنه

$$\bar{\Omega}(E) = \frac{V^N}{h^{3N} N!} \int d^3 \vec{p}_1 \cdots \int d^3 \vec{p}_N \Theta \left(E - \sum_{i=1}^N \frac{\vec{p}_i^2}{2m} \right). \quad (38.3)$$

• لدينا قيد على الحركة والمعطى بمعادلة الكرة،

$$\begin{aligned} p^2 &= \sum_{i=1}^N \vec{p}_i^2 = 2mE = R^2 \\ &= \vec{p}_x^2 + \vec{p}_y^2 + \vec{p}_z^2 = (\sqrt{2mE})^2. \end{aligned} \quad (39.3)$$

وبالتالي عدد درجات الحرية هو $3N - 1$

• من المناسب أن نستعمل الإحداثيات الكروية في فضاء الدفوع الخطية، حيث يوجد $3N - 1$ زاوية ونصف قطر p ،

$$\int d^3\vec{p}_1 \cdots \int d^3\vec{p}_N \Theta\left(E - \sum_{i=1}^N \frac{\vec{p}_i^2}{2m}\right) = \int d\Omega_{3N-1} \int dp p^{3N-1} \Theta\left(E - \frac{p^2}{2m}\right).$$

حسب التعريف (8.3) فإن دالة العتبة تساوي إلى 1 لما يكون ما بداخلها موجبا أي

$$E - \frac{p^2}{2m} \geq 0 \Rightarrow p \leq \sqrt{2mE}$$

وتساوي الصفر إذا كان ما بداخلها سالبا، ومنه نجد

$$\begin{aligned} \bar{\Omega}(E) &= \frac{V^N}{h^{3N}N!} \int d\Omega_{3N-1} \int dp p^{3N-1} \Theta\left(E - \frac{p^2}{2m}\right) \\ &= \frac{V^N}{h^{3N}N!} \int d\Omega_{3N-1} \int_0^{\sqrt{2mE}} dp p^{3N-1} \\ &= \frac{V^N}{h^{3N}N!} \frac{1}{3N} (2mE)^{3N/2} \int d\Omega_{3N-1}. \end{aligned}$$

• يمكن التحقق أن سطح كرة نصف قطرها واحد في d بعد هو

$$\int d\Omega_{d-1} = \frac{2\pi^{d/2}}{\Gamma(d/2)}, \quad (40.3)$$

حيث $\Gamma(z) = \int_0^\infty dt t^{z-1} e^{-t}$ هي الدالة غاما. من أجل $n \geq 1$ فإن $\Gamma(n) = (n-1)!$.
لما $n = 0, 1, 2, \dots$ يتحقق $\Gamma(n+1/2) = \frac{(2n)!}{n!4^n} \sqrt{\pi}$. أيضا نجد من أجل $d = 2$ محيط الدائرة التي نصف قطرها واحد: $\int d\Omega_1 = \frac{2\pi}{\Gamma(1)} = 2\pi$ ، ومن أجل $d = 3$ سطح الكرة التي نصف قطرها واحد: $\int d\Omega_2 = \frac{2\pi^{3/2}}{\Gamma(3/2)} = \frac{2\pi^{3/2}}{\sqrt{\pi}/2} = 4\pi$. يمكن أن نبرهن العلاقة (40.3) من خلال كتابة تكامل غوص في بعد d

$$I = \int_{-\infty}^{\infty} dp_1 \cdots \int_{-\infty}^{\infty} dp_d e^{-(p_1^2 + \cdots + p_d^2)} = \left[\int_{-\infty}^{\infty} dp e^{-p^2} \right]^d = (\sqrt{\pi})^d \quad (41.3)$$

ونفس التكامل في الإحداثيات الكروية

$$I = \int_0^\infty dp p^{d-1} e^{-p^2} \int d\Omega_{d-1} = \frac{1}{2} \int dt t^{\frac{d}{2}-1} e^{-t} \int d\Omega_{d-1} = \frac{1}{2} \Gamma\left(\frac{d}{2}\right) \int d\Omega_d \quad (42.3)$$

بمقارنة (41.3) مع (42.3) نحصل على العلاقة (40.3).

• بالإستعانة بما سبق نحصل على النتيجة التالية

$$\begin{aligned} \bar{\Omega}(E) &= \frac{V^N}{h^{3N} N!} \frac{1}{3N} (2mE)^{3N/2} \frac{2\pi^{3N/2}}{\Gamma\left(\frac{3N}{2}\right)} \\ &= \frac{V^N (2\pi mE)^{3N/2}}{h^{3N} N! \frac{3N}{2} \Gamma\left(\frac{3N}{2}\right)} = \frac{V^N (2\pi mE)^{3N/2}}{h^{3N} N! \Gamma\left(\frac{3N}{2} + 1\right)} \\ &= \frac{V^N (2\pi mE)^{3N/2}}{h^{3N} N! \left(\frac{3N}{2}\right)!}. \end{aligned}$$

إستعملنا في الخطوة الأخيرة العلاقة $z\Gamma(z) = \Gamma(z+1)$ ، وبفرض أن عدد الجسيمات N عدد زوجي وبالتالي يمكن أن نضع $(3N/2)!$ محل $\Gamma(3N/2+1)$

• من أجل N كبير، يمكن تبسيط النتيجة الأخيرة بإستعمال عبارة ستيرلينغ

$$N! \approx N^N e^{-N} (2\pi N)^{1/2} \approx N^N e^{-N} \quad (43.3)$$

ونكتب

$$\begin{aligned} \bar{\Omega}(E) &= \frac{V^N (2\pi mE)^{3N/2}}{h^{3N} N^N e^{-N} (3N/2)^{3N/2} e^{-3N/2}} \\ &= \left(\frac{V}{N}\right)^N \left(\frac{4\pi mE}{3h^2 N}\right)^{3N/2} e^{5N/2} \\ &= \bar{\Omega}(E, V, N). \end{aligned}$$

• نستخلص مما سبق أن

$$\Omega(E) = \frac{d\bar{\Omega}(E)}{dE} = \bar{\Omega}(E) \frac{1}{E} \frac{3N}{2}. \quad (44.3)$$

• نزيد الآن أن نقارن بين الحجم المحدد بطبقة الطاقة، $\bar{\Omega}(E)$ ، وحجم طبقة كروية سمكها Δ ، $\log(\Omega(E)\Delta)$ ، من خلال أخذ اللوغاريتم

$$\begin{aligned} \log(\Omega(E)\Delta) &= \log \bar{\Omega}(E) + \log \left(\frac{1}{E} \frac{3N}{2}\right) + \log \Delta \\ &= \log \bar{\Omega}(E) + \mathcal{O}\left(\frac{\Delta}{E/N}\right). \end{aligned} \quad (45.3)$$

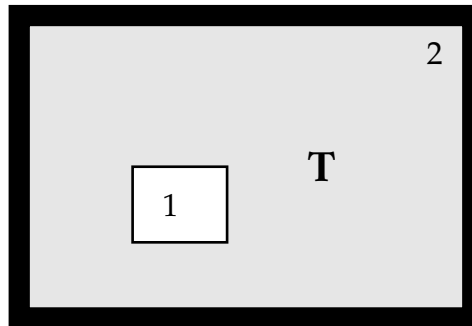
- يزداد $\log(\bar{\Omega})$ بشدة عند زيادة عدد الجسيمات N ، في حين يزداد $\mathcal{O}(\frac{\Delta}{E/N})$ بضعف أو بالكاد لا يتأثر إطلاقاً بالعدد N ، بالتالي يمكن إهمال باقي الحدود في حالة N كبير، ومنه

$$\log(\Omega(E)\Delta) \approx \log \bar{\Omega}(E), \quad (46.3)$$

أي بالتقريب كامل حجم فضاء الطور للكرة $H(p, q) \leq E$ موجود على سطحه بدقة لوغاريتمية.

3.3 المجموعة القانونية

- نعتبر نظام 1 على إتصال مع حمام حراري (أو خزان حراري وهو عبارة عن نظام كبير بحيث إذا أضفنا أو أنقصنا منه كمية محدودة من الطاقة فإن درجة حرارته لا تتغير) الذي هو النظام 2 بحيث يبقى النظام الكلي معزول كما هو موضح في الشكل أدناه.



الهاملتون الذي يصف هذا النظام يعطى بـ:

$$H \simeq H_1 + H_2$$

حيث نهمل التفاعل بين النظامين.

- بمأن النظام الكلي معزول فهذا يعني أنه يمكن وصفه بواسطة كثافة الاحتمال للمجموعة القانونية الصغرى ρ_{MC} ، لكن هدفنا هنا هو إيجاد كثافة الاحتمال التي تصف النظام 1 لوحده بمعنى أننا نود أن نسلط الضوء فقط على نظام 1.

- يتم الحصول على كثافة الاحتمال التي تصف النظام الفرعي الأول عن طريق التخلص

من إحدائيات فضاء الطور للنظام الثاني في عبارة كثافة الإحتمال لنظام الكلي أي

$$\begin{aligned}\rho_1 &= \int d\Gamma_2 \rho_{MC} \\ &= \int d\Gamma_2 \frac{\delta(H_1 + H_2 - E)}{\Omega_{1+2}(E)} \\ &= \frac{1}{\Omega_{1+2}(E)} \int d\Gamma_2 \delta[H_2 - (E - H_1)] \\ &\Rightarrow \rho_1 = \frac{\Omega_2(E - H_1)}{\Omega_{1+2}(E)} = \frac{\Omega_2(E - \overbrace{\tilde{E}_1 + \tilde{E}_1}^0 - H_1)}{\Omega_{1+2}(E)}\end{aligned}\quad (47.3)$$

• بمأن $(E - \tilde{E}_1) \gg (\tilde{E}_1 - H_1)$ فإنه يمكن نشر الدالة $\ln \Omega_2(E - H_1)$ بجوار القيمة $(E - \tilde{E}_1)$

$$\begin{aligned}\ln \Omega_2(E - H_1) &= \ln \Omega_2([E - \tilde{E}_1] + [\tilde{E}_1 - H_1]) \\ &= \ln \Omega_2(E - \tilde{E}_1) + (\tilde{E}_1 - H_1) \frac{\Omega'_2(E - \tilde{E}_1)}{\Omega_2(E - \tilde{E}_1)}\end{aligned}\quad (48.3)$$

حسب العلاقة (18.3) فإن

$$\frac{\Omega'}{\Omega} = \frac{1}{k} \frac{\partial S}{\partial E} = \frac{1}{kT}$$

وبالتالي الحد الثاني في العبارة (48.3) يصبح

$$\frac{\Omega'_2(E - \tilde{E}_1)}{\Omega_2(E - \tilde{E}_1)} = \frac{1}{k} \frac{\partial S_2}{\partial E_2} \Big|_{E_2=E-\tilde{E}_1} = \frac{1}{kT_2} = \frac{1}{kT}$$

• إذا كانت \tilde{E}_1 هي قيمة الطاقة الأكثر إحتمالا للنظام 1 فإنه عند التوازن الحراري

تكون $T_1 = T_2 = T$ ، ومنه يمكن أن نكتب العبارة (48.3) كالتالي:

$$\ln \Omega_2(E - H_1) = \ln \Omega_2([E - \tilde{E}_1] + [\tilde{E}_1 - H_1]) \simeq \ln \Omega_2(E - \tilde{E}_1) + \frac{(\tilde{E}_1 - H_1)}{kT}$$

بإدخال الدالة الأسية نجد عبارة $\Omega_2(E - H_1)$ كمايلي:

$$\Omega_2(E - H_1) \simeq \Omega_2(E - \tilde{E}_1) e^{(\tilde{E}_1 - H_1)/kT}\quad (50.3)$$

بتعويض العبارة الأخيرة في العلاقة (47.3) نجد

$$\rho_1 = \underbrace{\frac{\Omega_2(E - \tilde{E}_1)}{\Omega_{1+2}(E)}}_{1/Z} e^{\tilde{E}_1/kT} e^{-H_1/kT}\quad (51.3)$$

حيث Z هو ثابت التنظيم

$$Z = \frac{\Omega_{1+2}(E)}{\Omega_2(E - \bar{E}_1)} e^{-\bar{E}_1/kT} \quad (52.3)$$

الآن نعرف كثافة الإحتمال للمجموعة القانونية $\rho_C = \rho_1$

$$\rho_C(\vec{q}_1, \vec{p}_1) = \rho_1(\vec{q}_1, \vec{p}_1) = \frac{1}{Z} e^{-H_1(\vec{q}_1, \vec{p}_1)/kT} \quad (53.3)$$

بأن كثافة الإحتمال تحقق شرط التنظيم $\int d\Gamma_1 \rho_C = 1$ فإن

$$\begin{aligned} \int d\Gamma_1 \rho_C &= \int d\Gamma_1 \frac{1}{Z} e^{-H_1(\vec{q}_1, \vec{p}_1)/kT} \\ &= \frac{1}{Z} \int d\Gamma_1 e^{-H_1(\vec{q}_1, \vec{p}_1)/kT} = 1 \\ \Rightarrow &\boxed{Z = \int d\Gamma_1 e^{-H_1(\vec{q}_1, \vec{p}_1)/kT}} \quad (54.3) \end{aligned}$$

ملاحظات:

- يظهر في العبارة (52.3) عدد الحالات Ω_2 للنظام 2 والتي هي ليست محط إهتمامنا على خلاف العبارة (54.3) أين تظهر فقط درجة الحرارة T وبالتالي النظام 2 دوره فقط أن يحافظ على درجة حرارة النظام 1 عند T .
- كما رأينا سابقا في المجموعة القانونية الصغرى فإن جميع الخصائص الترموديناميكية تستخرج من معرفة $\Omega(E)$ أو $\bar{\Omega}(E)$ ، أما في المجموعة القانونية فإن الخصائص الترموديناميكية للنظام 1 تستخرج من إيجاد دالة التجزئة Z .
- في المجموعة القانونية الصغرى كانت الثوابت هي (E, V, N) . الآن في المجموعة القانونية الثوابت هي (T, V, N) بحيث درجة الحرارة T دورها هو التحكم في توزيع الطاقة الأكثر احتمالا $\bar{E}_1 + \bar{E}_2 = E$.

1.3.3 تطبيق: توزيع ماكسويل وعلاقة الضغط الباروميترى (الجوي)

سوف نعتبر أن النظام 1 هو جسيم كلاسيكي موجود في كمن خارجي $V(r)$ والنظام 2 هو الوسط الذي يتواجد فيه النظام 1 تحت درجة حرارة T (أو من خلال $\beta = 1/kT$). دالة

التوزيع للمجموعة القانونية هي:

$$\begin{aligned}\rho_c(\vec{r}, \vec{p}) &= \frac{1}{Z} \exp(-\beta H_1) \\ &= \frac{1}{Z} \exp(-\beta [\frac{\vec{p}^2}{2m} + V(\vec{r})])\end{aligned}\quad (55.3)$$

• بمكاملة العبارة (55.3) على كامل فضاء الموضع \vec{r} نحصل على دالة توزيع للدفع الخطي فقط

$$\mathcal{W}(\vec{p}) = \int d^3r \rho_c(\vec{r}, \vec{p}) = C e^{-\beta \vec{p}^2 / 2m} \quad (56.3)$$

حيث C هو ثابت تنظيم يحدد من خلال:

$$\int d^3p \mathcal{W}(\vec{p}) = 1 \Rightarrow C = \left(\frac{\beta}{2\pi m} \right)^{3/2}$$

لدينا

$$\mathcal{W}(\vec{p}) d^3p = \mathcal{W}(\vec{p}) p^2 dp d\Omega$$

حيث $d\Omega = \sin \theta d\theta d\phi$ بإعتبار أن فضاء الدفع الخطي متماثل المناحي بحيث $\mathcal{W}(\vec{p}) = \mathcal{W}(|\vec{p}|)$ فإننا نستطيع أن نكتب

$$\mathcal{W}(\vec{p}) d^3p = 4\pi p^2 C e^{-\beta p^2 / 2m} dp = \bar{w}(p) dp$$

حيث

$$\bar{w}(p) = 4\pi p^2 \left(\frac{\beta}{2\pi m} \right)^{3/2} e^{-\beta p^2 / 2m} \quad (57.3)$$

تسمى بدالة التوزيع لماكسويل وهي تمثل احتمال وجود الجسم ذو الدفع الخطي p في المجال $[p, p + dp]$ •

• إذا قمنا بالمكاملة على كامل فضاء الدفع الخطي فإننا نحصل على:

$$\mathcal{W}(\vec{r}) = \int d^3p \rho_c(\vec{r}, \vec{p}) = C' e^{-\beta V(\vec{r})} \quad (58.3)$$

حيث C' هو ثابت تنظيم يحدد من خلال:

$$\int d^3r \mathcal{W}(\vec{r}) = 1$$

نعتبر الآن أن الجسم على إرتفاع z ويخضع لحقل الجاذبية g فإن طاقة كموه تكتب على الشكل التالي:

$$V(\vec{r}) = V(z) = mgz$$

باعتبار حالة غاز مثالي حيث الضغط يساوي $P = nkT$ ، حيث $n = \frac{N}{V}$ تناسب مع كثافة الإحتمال، أي $n \propto \mathcal{W}(\vec{r})$ ، وبالتالي الضغط البارومتري أو الجوي عند إرتفاع z هو:

$$P(z) = C''kTe^{-mgz/kT}, C'' = \text{const} \quad (59.3)$$

حيث لما $z = 0$ فإن $P_0 = C''kT$ وبالتالي نجد عبارة الضغط البارومتري كالتالي:

$$P(z) = P_0e^{-mgz/kT} \quad (60.3)$$

• هذه النتيجة مبنية على فرضية أن درجة الحرارة تظل ثابتة لأجل جميع قيم z ، وبالتالي هذه العبارة تكون صالحة فقط إذا كانت درجة الحرارة تتغير ببطء كدالة للإرتفاع.

2.3.3 الأنتروبي

يُعطى التعريف العام للأنتروبي بالعلاقة التالية

$$S = -k \int d\Gamma \rho \ln \rho \quad (61.3)$$

لأجل المجموعة القانونية حيث $\rho_C = \exp[-H/kT]/Z$ فإن الأنتروبي يساوي

$$\begin{aligned} S_C &= -k \int d\Gamma \rho_C \ln \rho_C \\ &= -k \int d\Gamma \rho_C \ln \frac{e^{-H/kT}}{Z} \\ &= -k \int d\Gamma \rho_C \left(-\frac{H}{kT} - \ln Z \right) \\ &= k \int d\Gamma \rho_C \frac{H}{kT} + k \int d\Gamma \rho_C \ln Z \\ &= \frac{1}{T} \underbrace{\int d\Gamma \rho_C H}_{\langle H \rangle} + k \ln Z \underbrace{\int d\Gamma \rho_C}_{=1} \end{aligned}$$

حيث

$$\langle H \rangle = \bar{E} = U \quad (62.3)$$

ومنه أنتروبي المجموعة القانونية يكتب على نحو التالي:

$$S_C = \frac{1}{T} \bar{E} + k \ln Z \quad (63.3)$$

3.3.3 طاقة هولمهلنز الحرة F

• إذا قمنا بعويض عبارة الأنتروبي للمجموعة القانونية (63.3) في تعريف طاقة هولمهلنز الحرة فإننا نجد

$$F = \bar{E} - TS_C \Rightarrow F = -kT \ln Z \quad (64.3)$$

• متوسط الطاقة يمكن حسابه من خلال

$$\begin{aligned} \bar{E} &= \langle H \rangle \\ &= \frac{\int d\Gamma H e^{-\beta H}}{\int d\Gamma e^{-\beta H}} \\ &= \frac{\int d\Gamma H e^{-\beta H}}{Z} \\ &= -\frac{1}{Z} \frac{\partial}{\partial \beta} Z \\ \Rightarrow \bar{E} &= -\frac{\partial}{\partial \beta} \ln Z \end{aligned} \quad (65.3)$$

كما يمكن كتابة الإشتقاق $\partial/\partial\beta$ بدلالة درجة الحرارة حيث

$$\frac{\partial}{\partial \beta} = \frac{\partial T}{\partial \beta} \frac{\partial}{\partial T} = -kT^2 \frac{\partial}{\partial T}$$

ومنه

$$\bar{E} = kT^2 \frac{\partial}{\partial T} \ln Z \quad (66.3)$$

• التفاضل الكلي للطاقة الحرة يعطي

$$\begin{aligned}
 dF &= d(-kT \ln Z) \\
 &= -k \ln Z dT - kT \frac{1}{Z} dZ \\
 &= -k \ln Z dT - kT \frac{1}{Z} \left[\int d\Gamma \left(\frac{H}{kT} \right) e^{-\beta H} dT - \int d\Gamma \left(\frac{1}{kT} \frac{\partial H}{\partial V} \right) e^{-\beta H} dV \right] \\
 &= -k \ln Z dT - \frac{1}{T} \frac{1}{Z} \underbrace{\int d\Gamma H e^{-\beta H} dT}_{\langle H \rangle} + \frac{1}{Z} \underbrace{\int d\Gamma \left(\frac{\partial H}{\partial V} \right) e^{-\beta H} dV}_{\langle \frac{\partial H}{\partial V} \rangle} \\
 &= -k \ln Z dT - \frac{1}{T} \langle H \rangle dT + \left\langle \frac{\partial H}{\partial V} \right\rangle dV \\
 &= -\frac{1}{T} \left(kT \ln Z + \langle H \rangle \right) dT + \left\langle \frac{\partial H}{\partial V} \right\rangle dV \quad (67.3)
 \end{aligned}$$

من جهة ثانية لدينا

$$dF = -S_C dT - P dV = \left(\frac{\partial F}{\partial T} \right)_V dT + \left(\frac{\partial F}{\partial V} \right)_T dV \quad (68.3)$$

بمطابقة العبارتين (67.3) و (68.3) نجد:

$$P = - \left(\frac{\partial F}{\partial V} \right)_T = kT \left(\frac{\partial \ln Z}{\partial V} \right)_T \quad (69.3)$$

و

$$S_C = - \left(\frac{\partial F}{\partial T} \right)_V \quad (70.3)$$

• لأجل دالة التجزئة $Z = Z(T, V, N)$ فإن

$$dF = -S_C dT - P dV + \left(\frac{\partial F}{\partial N} \right)_{V,T} dN \quad (71.3)$$

بحيث نعرف الكون الكيميائي بالعلاقة:

$$\mu = \left(\frac{\partial F}{\partial N} \right)_{V,T} = -kT \left(\frac{\partial \ln Z}{\partial N} \right)_{V,T} \quad (72.3)$$

ملخص المجموعة القانونية

• يمكن التعبير عن جميع متغيرات الحالة بواسطة مشتقات لدالة التجزئة للمجموعة القانونية Z حيث تلعب Z في المجموعة القانونية نفس الدور الذي تلعبه $\bar{\Omega}(E)$ أو $\Omega(E)$ في المجموعة القانونية الصغرى.

• تلعب الطاقة الحرة F دور الكون الترموديناميكي بحيث نحصل على جميع المتغيرات الترموديناميكية S, P, N من خلال المشتقات الجزئية لـ $F(T, V, N)$

• طريقة الحساب في المجموعة القانونية يمكن ترتيبها كمايلي:

1. كتابة دالة الهاملتون H للنظام.

2. حساب دالة التجزئة $Z = \int d\Gamma \exp[-H/kT]$

3. كتابة الطاقة الحرة $F = -kT \ln Z$

4. الإشتقاقات الجزئية للطاقة الحرة بالنسبة لـ T و V و N تعطي الأنتروبي والضغط والكون الكيميائي على التوالي.

5. العلاقة التي تربط بين متغيرات الحالة تسمى بمعادلة الحالة.

4.3.3 نظرية فيريال ومبدأ تساوي تقسيم الطاقة

• نعتبر نظام كلاسيكي يصفه الهاملتون H . لحساب القيمة المتوسطة لـ $\langle x_i \partial H / \partial x_j \rangle$ نستعين بدالة التوزيع للمجموعة القانونية بحيث نكتب:

$$\left\langle x_i \frac{\partial H}{\partial x_j} \right\rangle = \frac{1}{Z} \int d\Gamma x_i \frac{\partial H}{\partial x_j} e^{-\beta H}$$

حيث $x_i = q_i, p_i$ تمثل إختصار يجمع بين إحداثيات الموضع والدفع الخطي. يمكن كتابة التكامل كمايلي:

$$\left\langle x_i \frac{\partial H}{\partial x_j} \right\rangle = \frac{1}{Z} \left(\frac{1}{-\beta} \right) \int d\Gamma x_i \left(\frac{\partial}{\partial x_j} e^{-\beta H} \right)$$

باستخدام التكامل بالتجزئة نجد

$$\left\langle x_i \frac{\partial H}{\partial x_j} \right\rangle = \frac{1}{Z} \left(\frac{1}{-\beta} \right) \left[\int d\Gamma \underbrace{\frac{\partial}{\partial x_j} (x_i e^{-\beta H})}_{\text{div} \cdot (x_i e^{-\beta H}) \vec{e}_j} - \int d\Gamma \underbrace{\frac{\partial x_i}{\partial x_j} e^{-\beta H}}_{\delta_{ij}} \right]$$

$$\left\langle x_i \frac{\partial H}{\partial x_j} \right\rangle = \frac{1}{Z} \left(\frac{1}{-\beta} \right) \left[\int_{\partial\Gamma} d\vec{S} \cdot \vec{e}_j x_i e^{-\beta H} - \delta_{ij} \int d\Gamma e^{-\beta H} \right] \quad (73.3)$$

حيث δ_{ij} هو دلتا كرونكر و $\int_{\partial\Gamma} d\vec{S}$ يشير إلى التكامل حول حدود الطبقة الطاقوية (أي المساحة) لفضاء الطور Γ و $d\vec{S}$ هو عنصر السطح أما \vec{e}_j فهو متجه الوحدة في اتجاه x_j . نفترض أن $x_i e^{-\beta H}$ يتحول بسرعة إلى صفر لما q و p يتحولان إلى المالا نهائية وبالتالي يختفي حد التكامل على السطح ويبقى فقط لدينا

$$\left\langle x_i \frac{\partial H}{\partial x_j} \right\rangle = \left(\frac{\delta_{ij}}{\beta} \right) \frac{1}{Z} \underbrace{\int d\Gamma e^{-\beta H}}_Z \quad (74.3)$$

$$\boxed{\left\langle x_i \frac{\partial H}{\partial x_j} \right\rangle = \delta_{ij} kT} \quad (75.3)$$

• لأجل $x_i = q_i$ و $H = E_c(\vec{p}) + V(\vec{q})$ فإننا نجد نظرية فريال الكلاسيكية،

$$\boxed{\left\langle q_i \frac{\partial V}{\partial q_j} \right\rangle = \delta_{ij} kT} \quad (76.3)$$

بتعويض القوة $F_j = -\frac{\partial V}{\partial q_j}$ يمكن أن تكتب أيضا

$$\boxed{\left\langle q_i F_j \right\rangle = -\delta_{ij} kT} \quad (77.3)$$

مثال:

ليكن لدينا الطاقة الكامنة V_i لهزاز توافقي في بعد واحد

$$V_i = \frac{1}{2} m \omega^2 q_i^2$$

ومنه نجد

$$\left\langle q_i \frac{1}{2} m \omega^2 \frac{\partial q_i^2}{\partial q_j} \right\rangle = \delta_{ij} kT$$

$$\left\langle q_i \frac{1}{2} m \omega^2 2 q_i \delta_{ij} \right\rangle = \delta_{ij} kT$$

$$\left\langle \underbrace{m \omega^2 q_i^2}_{2V} \right\rangle = kT$$

$$\Rightarrow \boxed{\langle V_i \rangle = \frac{1}{2} kT} \quad (78.3)$$

وبالتالي نحصل على متوسط الطاقة الكامنة يساوي إلى $kT/2$ لأجل كل درجة حرية وفي حال أخذ ثلاث درجات حرية فإننا نحصل على $\langle V_i \rangle = 3kT/2$

• الآن لأجل $x_i = p_i$ فإننا نجد

$$\left\langle p_i \frac{\partial E_c}{\partial p_j} \right\rangle = \delta_{ij} kT \quad (79.3)$$

حيث

$$E_{c_i} = \frac{p_i^2}{2m}$$

وبنفس طريقة العمل مع طاقة الكامنة نحصل على:

$$\left\langle p_i \frac{\partial E_{c_i}}{\partial p_j} \right\rangle = \left\langle p_i \frac{1}{m} p_i \delta_{ij} \right\rangle = \delta_{ij} kT$$

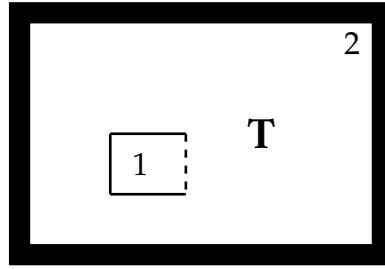
$$\left\langle \frac{p_i^2}{m} \right\rangle = kT$$

$$\Rightarrow \left\langle E_{c_i} \right\rangle = \frac{1}{2} kT \quad (80.3)$$

وهذا يعني متوسط الطاقة الحركية يساوي إلى $kT/2$ لأجل كل درجة حرية وفي حال ثلاث درجات حرية $f = 3$ فإنها تساوي $\langle E_{c_i} \rangle = fkT/2 = 3kT/2$. نستنتج أنه عند التوازن الحراري وعند درجة حرارة T أن متوسط الطاقة والمساوي إلى $kT/2$ يتوزع أو يتقسم بالتساوي لأجل كل درجة حرية f وهذا لأجل طاقة تتناسب بشكل تربيعي مع إحداثيات الموضع أو الدفع الخطي. فمثلا غاز مثالي متوسط طاقته هي $\langle E_c \rangle = 3NkT/2$ وبالتالي سعته الحرارية هي $C_V = 3Nk/2$ أما بالنسبة لنظام هزازت توافقية فإن متوسط طاقته هي $\langle E_c \rangle + \langle V \rangle = 3NkT$ وبالتالي سعته الحرارية هي $C_V = 3Nk$.

4.3 المجموعة القانونية الكبرى

• المجموعة القانونية الكبرى هي تعميم للمجموعة القانونية حيث النظام 1 يمكنه أن يتبادل جسيمات وطاقة مع النظام 2 (الحمام الحراري) بحيث يبقى دائما النظام الكلي معزول وبالتالي:



$$E = E_1 + E_2 = cst, \quad E_1 \ll E_2$$

$$N = N_1 + N_2 = cst, \quad N_1 \ll N_2$$

$$V = V_1 + V_2 = cst, \quad V_1 \ll V_2$$

بمبث نثبت درجة الحرارة T ونقيس متوسط الطاقة $\langle E \rangle$ وكذا نثبت الكمون الكيمياءى μ ونقيس متوسط عدد الجسيمات $\langle N \rangle$ ، بينما كما فى المجموعة القانونية فقد ثبتنا فقط درجة الحرارة T وقسنا متوسط الطاقة $\langle E \rangle$

• لإيجاد عبارة دالة التوزيع للمجموعة القانونية الكبرى فإننا ننطلق من خاصية الأعظمية للأنتروبي حيث التعريف العام للأنتروبي يعطى بـ:

$$S = -k \int d\Gamma \rho \ln \rho$$

هذا يعنى أننا يجب أن نبمبث عن ρ التى تعطى أنتروبي أعظمى مع القيود المشروط تحققها والتي هي:

$$\int d\Gamma \rho = 1, \quad \langle N \rangle = \int d\Gamma N \rho, \quad \langle E \rangle = \int d\Gamma H \rho$$

بمبث E و N قيمها المتوسطة يجب أن تكون ثابتة. سوف نتبع طريقة مضاريب لاغرانج Lagrange multipliers بمبث نعرف دالة جديدة

$$F(\rho) = -k \int d\Gamma \rho \ln \rho + \alpha \int d\Gamma \rho + \lambda \int d\Gamma H \rho - \nu \int d\Gamma N \rho$$

حيث α ، λ و ν تدعى مضاريب لاغرانج أين الإشارة - أمام ν هي إختيارية، الآن نأخذ مشتقة $F(\rho)$ ،

$$\frac{dF(\rho)}{d\rho} = \int d\Gamma \left[-k \ln \rho - k + \alpha + \lambda H - \nu N \right] = 0$$

$$\Rightarrow -k \ln \rho - k + \alpha + \lambda H - \nu N = 0$$

ومنه

$$\ln \rho = - \underbrace{\left(1 - \frac{\alpha}{k}\right)}_{\text{ثابت}} + \frac{\lambda}{k} H - \frac{\nu}{k} N$$

بإدخال الأسية نجد

$$\rho_G = \frac{e^{\frac{\lambda}{k} H - \frac{\nu}{k} N}}{e^{(1 - \frac{\alpha}{k})}} = \frac{e^{\frac{\lambda}{k} H - \frac{\nu}{k} N}}{Z_G}$$

حيث Z_G هي دالة التجزئة الكبرى والتي يتم تحديدها من خلال شرط النظم

$$\int d\Gamma \rho_G = 1 \Rightarrow Z_G = \int d\Gamma \rho_G e^{\frac{\lambda}{k} H - \frac{\nu}{k} N}$$

ومنه ρ التي تحقق أنتروبي أعظمي هي من الشكل:

$$\rho_G = \frac{e^{\frac{\lambda}{k} H - \frac{\nu}{k} N}}{\int d\Gamma \rho_G e^{\frac{\lambda}{k} H - \frac{\nu}{k} N}}$$

• مضاريب لا غرنج يتم تحديدها من عبارة الأنتروبي حيث:

$$\begin{aligned} S_G &= -k \int d\Gamma \rho_G \ln \rho_G \\ &= -k \int d\Gamma \rho_G \left[\frac{\lambda}{k} H - \frac{\nu}{k} N - \ln Z_G \right] \\ &= -\lambda \int d\Gamma \rho_G H + \nu \int d\Gamma \rho_G N + k \ln Z_G \underbrace{\int d\Gamma \rho_G}_{=1} \end{aligned} \quad (81.3)$$

بأخذ $\lambda = -1/T$ نجد

$$S_G = \frac{1}{T} \bar{E} + \nu \bar{N} + k \ln Z_G$$

نعرف الآن $\nu = -\mu/T$ حيث μ هو الكمون الكيميائي و نعرف

$$\boxed{\Phi = -kT \ln Z_G = \bar{E} - TS_G - \mu \bar{N}} \quad (82.3)$$

وهو الكمون الترموديناميكي للمجموعة القانونية الكبرى وهو يحمل نفس شكل عبارة الطاقة الحرة في المجموعة القانونية (64.3) .

• ومنه نكتب دالة توزيع المجموعة القانونية الكبرى كمايلي:

$$\rho_G = \frac{e^{-\beta(H-\mu N)}}{Z_G} \quad (83.3)$$

حيث

$$Z_G = \sum_{N=0}^{\infty} \int d\Gamma e^{-\beta(H-\mu N)} \quad (84.3)$$

• ثوابت المجموعة القانونية الكبرى هم T, μ, V بحيث $Z_G = Z_G(T, \mu, V)$

• نأخذ المشتق الكلي ل $\Phi = \Phi(T, \mu, V)$ ،

$$d\Phi = \left(\frac{\partial\Phi}{\partial T}\right)_{V,N} dT + \left(\frac{\partial\Phi}{\partial\mu}\right)_{T,V} d\mu + \left(\frac{\partial\Phi}{\partial V}\right)_{T,N} dV \quad (85.3)$$

بالمطابقة مع المشتق الكلي للعلاقة (82.3)

$$d\Phi = -S_G dT - PdV - \bar{N}d\mu$$

ومنه نجد:

$$S_G = -\left(\frac{\partial\Phi}{\partial T}\right)_{V,N} \quad \bar{N} = -\left(\frac{\partial\Phi}{\partial\mu}\right)_{V,T} \quad P = -\left(\frac{\partial\Phi}{\partial V}\right)_{T,\mu} \quad (86.3)$$

• ننوه هنا إلى أن دور الحمام الحراري ليس فقط العمل على تثبيت درجة حرارة النظام

المدرّوس و فقط بل هو يعمل أيضا على الحفاظ على الكمون الكيميائي بمعنى توفير

توازن حراري وكيميائي $T_1 = T_2 = T$ و $\mu_1 = \mu_2 = \mu$

• من المهم هنا القول أنه عند النهاية الترموديناميكية $N \rightarrow \infty$ و $V \rightarrow \infty$ فإن $\bar{E} = E = U$

و $S_{MC} = S_C = S_G$ وذلك بسبب أن التقلبات أو التغيرات النسبي

$$\frac{(\Delta f)}{\langle F \rangle} \propto \frac{1}{\sqrt{N}}$$

يؤول إلى الصفر عندما تزداد قيمة N وبالتالي تختفي الفروقات بين المجموعات الثلاثة

عند النهاية الترموديناميكية.

- تمرين : نعتبر غاز مثالي كلاسيكي مكون من N جسيم، بين أن دالة التجزئة الكبرى يمكن كتابتها على النحو التالي:

$$Z_G(T, V, N) = e^{zV/\lambda^3}$$

حيث λ هو الطول الموجة الحراري و $z = e^{\beta\mu}$ هو معامل إنفلات الغاز (Fugacity) والذي يحدده كلا من $\beta = 1/kT$ و μ . أكتب عبارة الكمون الترموديناميكي

- $\Phi = -kT \ln Z_G(T, V, N)$
- أحسب متوسط عدد الجسيمات \bar{N} وأستنتج الكمون الكيميائي.
- أحسب كلا من S و P ، ثم أوجد متوسط الطاقة.

• الحل :

- نسلك نفس الطريقة في حالة المجموعة القانونية ولكن ينبغي الآن أن نعتبر عدد الجسيمات مفتوح،

$$\int d\Gamma = \int \sum_{N=0}^{\infty} \Gamma_N, \quad (87.3)$$

ونحسب

$$\begin{aligned} Z_G &= \sum_{N=0}^{\infty} \frac{1}{h^{3N} N!} \int dq_1 \cdots \int dq_{3N} \int dp_1 \cdots \int dp_{3N} e^{-\beta(H-\mu N)} \\ &= \sum_{N=0}^{\infty} \frac{1}{h^{3N} N!} \underbrace{\int dq_1 \cdots \int dq_{3N}}_{V^N} \times \underbrace{\int dp_1 \cdots \int dp_{3N} \exp\left(-\beta \sum_{i=1}^{3N} \frac{p_i^2}{2m}\right)}_{\left(\frac{2m\pi}{\beta}\right)^{3N/2}} e^{\beta\mu N} \\ &= \sum_{N=0}^{\infty} \frac{e^{\beta\mu N}}{h^{3N} N!} V^N \left(\frac{2m\pi}{\beta}\right)^{3N/2} \\ &= \sum_{N=0}^{\infty} \frac{e^{\beta\mu N}}{N!} \left(\frac{V}{\lambda^3}\right)^N \\ &= \sum_{N=0}^{\infty} e^{\beta\mu N} Z_N. \end{aligned} \quad (88.3)$$

حيث يمثل

$$\lambda = \frac{h}{\sqrt{2\pi mkT}}$$

طول الموجة الحراري و

$$Z_N = \frac{1}{N!} \left(\frac{V}{\lambda^3} \right)^N \quad (89.3)$$

هي دالة التجزئة القانونية للغاز المثالي الكلاسيكي (من أجل عدد ثابت من الجسيمات) التي حُسبت في نفس الوقت.

- نُدخل معامل الإنفلات "Fugacity"

$$z = e^{\beta\mu} \quad (90.3)$$

الذي يتعلق بعدد الحمام الحراري β والكمون الكيميائي μ .

- نكتب إذن

$$Z_G = \sum_{N=0}^{\infty} \frac{1}{N!} \left(\frac{zV}{\lambda^3} \right)^N = e^{zV/\lambda^3}. \quad (91.3)$$

- نكتب

$$\Phi = -kT \ln Z_G = -kT \frac{zV}{\lambda^3}. \quad (92.3)$$

- نحصل بإستعمال المشتقات الجزئية (86.3) على العلاقات الترموديناميكية التالية، عدد الجسيمات

$$\begin{aligned} \bar{N} = N &= - \left(\frac{\partial \Phi}{\partial \mu} \right)_{T,V} \\ &= \frac{kTV}{\lambda^3} \frac{\partial}{\partial \mu} e^{\beta\mu} \\ &= \frac{zV}{\lambda^3}, \end{aligned} \quad (93.3)$$

ومنه يمكن استنتاج الكمون الكيميائي،

$$\begin{aligned} N &= \frac{e^{\beta\mu} V}{\lambda^3} \\ \Rightarrow e^{\beta\mu} &= \frac{N\lambda^3}{V} \\ \Rightarrow \mu &= -kT \ln \frac{V/N}{\lambda^3}. \end{aligned} \quad (94.3)$$

الضغط

$$PV = -V \left(\frac{\partial \Phi}{\partial V} \right)_{T, \mu} = -\Phi = kT \frac{zV}{\lambda^3}, \quad (95.3)$$

بتعويض $z = e^{\beta\mu}$ والكمون الكيميائي بعبارته (94.3) نجد

$$PV = NkT, \quad (96.3)$$

وهي معادلة الحالة للغاز المثالي.

- أيضا نجد $(S_G = S)$

$$\begin{aligned} S(T, \mu, V) &= - \left(\frac{\partial \Phi}{\partial T} \right)_{\mu, V} = \frac{\partial}{\partial T} \left[\frac{kT e^{\mu/kT}}{\left(\frac{1}{2\pi mkT} \right)^{3/2}} V \right] \\ &= \left(k \frac{zV}{\lambda^3} + \frac{3}{2} kT \frac{zV}{\left(\frac{1}{2\pi mk} \right)^{3/2}} T^{1/2} + \frac{kTV}{\lambda^3} \left(- \frac{\mu}{kT^2} e^{\mu/kT} \right) \right) \\ &= \left(\frac{5}{2} k - \frac{\mu}{T} \right) \underbrace{\frac{zV}{\lambda^3}}_N \end{aligned}$$

$$S(N, \mu, V) = kN \left(\frac{5}{2} - \frac{\mu}{kT} \right) \quad (97.3)$$

أو بتعويض قيمة الكمون الكيميائي نجد

$$S(N, V, T) = kN \left(\frac{5}{2} + \ln \frac{V}{N\lambda^3} \right)$$

وبطبيعة الحال من خلال العلاقة $E = \Phi + TS + \mu N$ نحصل على المعادلة الكالورية

$$E = \frac{3}{2} NkT. \quad (98.3)$$

• الجدول أدناه يقدم ملخصا للمجموعات الثلاث.

المجموعة القانونية الكبرى	المجموعة القانونية	المجموعة القانونية الصغرى	الحالة الفيزيائية
نظام مفتوح يتبادل E, N	نظام مغلق يتبادل E	نظام معزول لا يتبادل (E, N, V)	الحالة الفيزيائية
$\rho_G = e^{-(H-\mu N)/kT} / Z_G$	$\rho_C = e^{-H/kT} / Z$	$\rho_{MC} = \delta(H - E) / \Omega$	دالة التوزيع
$Z_G = \sum_{N=0}^{\infty} \int d\Gamma e^{-(H-\mu N)/kT}$	$Z = \int d\Gamma e^{-H/kT}$	$\Omega = \int d\Gamma \delta(H - E)$	ثابت النظم
T, V, μ	T, V, N	E, V, N	المتغيرات
$\Phi = -kT \ln Z_G$	$F = -kT \ln Z$	$S = k \ln \bar{\Omega}$	الكمون الترموديناميكي
$\bar{E} = \left(-\frac{\partial \ln Z_G}{\partial \beta} \right)_{V, \mu} + \mu \bar{N}$	$\bar{E} = \left(-\frac{\partial \ln Z}{\partial \beta} \right)_{V, N}$	$\frac{1}{T} = \left(\frac{\partial S}{\partial E} \right)_{V, N}$	الطاقة والحرارة
$P = -\left(\frac{\partial \Phi}{\partial V} \right)_{T, \mu}$	$P = -\left(\frac{\partial F}{\partial V} \right)_{T, N}$	$P = T \left(\frac{\partial S}{\partial V} \right)_{E, N}$	الضغط

5.3 تمارين

التمرين الأول :

نعتبر غاز مثالي كلاسيكي مكون من N ذرة بحيث نهمل التفاعل البيني. يحجز هذا الغاز حجما مغلقا V . تعطى عبارة الحجم المحدد بطبقة الطاقة كمايلي:

$$\bar{\Omega}(E, V, N) = \left(\frac{V}{N}\right)^N \left(\frac{4\pi m E}{3h^2 N}\right)^{3N/2} e^{5N/2}$$

(1) أحسب الأنتروبي.

(2) أحسب كلا من الضغط ودرجة الحرارة، ثم أوجد الكمون الكيميائي بدلالة الطول الموجي الحراري $\lambda = h/\sqrt{2\pi m k T}$ والكثافة $n = N/V$.

التمرين الثاني :

نعتبر نظام مكون من جسيمات عددها N قابلة للتمييز و متموضعة في مواقع ثابتة، كل جسيم منها يمكن أن يتواجد إما في الحالة الأساسية بطاقة 0 أو في الحالة مثارة بطاقة ε كما هو موضح في الشكل. بفرض أنه لا توجد تفاعلات بين الجسيمات :

1. أحسب عدد الحالات الميكروسكوبية المتاحة $\bar{\Omega}(E, N)$.

2. أكتب عبارة الأنتروبي ثم أحسب درجة الحرارة $1/T = (\partial S_{MC}/\partial E)_N$.

3. إستنتج عبارة الطاقة E وأوجد عبارتها عند النهايتين: $T \rightarrow \infty$ و $T \rightarrow 0$ ثم مثل منحنى تغير الطاقة بدلالة T في الحالتين.

4. أحسب السعة الحرارية $C_V = (\partial E/\partial T)$ التمرين الثالث :

(1) أحسب دالة التجزئة القانونية $Z(T, V, N)$ لغاز مثالي كلاسيكي مكون من N جسيم.

(2) أحسب المقادير الترموديناميكية التالية: S, P, μ إنطلاقا من المشتقات الجزئية للطاقة الحرة
 $F = -kT \ln Z(T, V, N)$

التمرين الرابع :

نعتبر نظام كلاسيكي مكون من N ذرة متموضعة في أماكن ثابتة ولها عزوم ثنائيات أقطاب

مغناطيسية ذات طولية μ ولها فقط حركة في الإتجاهين (θ, φ) (وبالتالي فهي متميزة) وغير متفاعلة فيما بينها .
 عند تطبيق حقل مغناطيسي $\vec{B} = B\vec{e}_z$ فإنها تتفاعل معه من خلال الهاملتون التالي:

$$\mathcal{H} = - \sum_{i=1}^N \vec{\mu}_i \cdot \vec{B}$$

أحسب كلا من

(1) دالة التجزئة Z والطاقة الحرة F .

(1) المغنطة $M(T, B, N) = N\langle \mu_z \rangle$ وقابلية التغط $\chi_T = (\partial M / \partial B)_T$.

التمرين الخامس :

نعتبر غاز مثالي مكون من N جسيم كتلتها مهملة و سرعتها مساوية لسرعة الضوء و يشغل حجما مغلقا V . يعطى هاملتون النظام كآآتي:

$$H = c \sum_{i=1}^N p_i, \quad p_i = \sqrt{p_{x_i}^2 + p_{y_i}^2 + p_{z_i}^2}$$

(1) أحسب دالة التجزئة $Z(T, V, N)$.

(2) أكتب عبارة الطاقة الحرة F . ثم أحسب الضغط P و الأنتروبي S .

التمرين السادس :

نعتبر غاز كلاسيكي مكون من مجموعة من الجسيمات المتماثلة عددها N ومحبوز داخل إسطوانة مساحة قاعدتها $A = \pi R^2$ وإرتفاعها z محصور بين $0 \leq z \leq a$ بحيث عنصر الحجم في الإحداثيات الإسطوانية هو

$$d^3q = r dr d\theta dz = A dz$$

نهمل التفاعلات بين الجسيمات بحيث تخضع حركة كل جسيم منها للهاملتون التالي:

$$H = \frac{\vec{p}^2}{2m} + \gamma z$$

حيث γ ثابت.

1. أحسب دالة التجزئة $Z(T, a, N) = [Z_1]^N / N!$

2. أحسب الطاقة الحرة $F(T, a, N)$

3. أحسب ضغط الغاز $P_a = -\frac{1}{A} \left(\frac{\partial F}{\partial a} \right)_{T, N}$ عند الجدار $z = a$

التمرين السابع :

ليكن لدينا N جسيم نسبوي غير متميزة وتتحرك في بعد واحد بحيث تخضع للهاملتونيان H التالي:

$$H = \sum_{i=1}^N [cp_i + V(q_i)], \quad p_i > 0$$

حيث

$$V(q_i) = \begin{cases} 0 & 0 < q_i < L \\ \infty & \text{ماعدا ذلك} \end{cases}$$

حيث c سرعة الضوء.

(1) أحسب دالة التجزئة Z_1 .

(2) أكتب الطاقة الحرة للنظام F ثم أحسب الأنتروبي S .

(3) أحسب الطاقة الداخلية و $C_L = -(\partial E / \partial T)_L$ السعة الحرارية

التمرين الثامن :

ليكن لدينا دالة توزيع ماكسويل للسرعات

$$f(v) = 4\pi \left(\frac{m}{2\pi kT} \right)^{3/2} v^2 \exp \left[-\frac{m\vec{v}^2}{2kT} \right]$$

(1) أوجد توزيع ماكسويل بدلالة الطاقة $f(E)$

(2) أحسب متوسط الطاقة $\langle E \rangle$ ، ثم أحسب الطاقة الأكثر احتمالاً \bar{E} .

التمرين التاسع :

ليكن لدينا الهاملتون التالي:

$$H = E_c(p) + V(r) = \frac{p^2}{2m} - \frac{Ze^2}{4\pi\epsilon_0 r}$$

أحسب:

$$\left\langle r \frac{\partial H}{\partial r} \right\rangle \text{ و } \left\langle p \frac{\partial H}{\partial p} \right\rangle$$

ثم إستنتج العلاقة بين $\langle E_c \rangle$ و $\langle V \rangle$.

الفصل 4

الإحصاء الكمي

في الفصل السابق تطرقنا إلى المجموعات الإحصائية الكلاسيكية والتي وُظفت لمعالجة أنظمة فيزيائية كلاسيكية أي عند درجات حرارة عالية وكثافة منخفضة بمعنى آخر أن المسافة بين الجسيمات $d \sim 1/n^{1/3}$ تكون أكبر بكثير من الطول الموجة الحراري $\lambda = h/\sqrt{2\pi mkT}$ ($(\frac{\lambda}{d})^3 \ll 1$) ، لكن عندما نهتم بالأنظمة عند درجات حرارة منخفضة أو كثافة عالية والذي معناه أن $(\frac{\lambda}{d})^3 \sim n\lambda^3 \gg 1$ (أنظر الشكل التوضي أدناه) فإن الأفعال الكمية تظهر ويصبح الجسم يوصف بواسطة دالة الموجة وبالتالي يصبح من الضروري أن نذهب إلى ميكانيك الإحصاء الكمي لمعالجتها، مثال غاز الفوتونات أو غاز الإلكترونات في المعادن. يمكن أن تُوصف الجسيمات في الإحصاء الكمي بحالة الكمومية واحدة عكس الإحصاء الكلاسيكي أين تأخذ الجسيمات حالات مختلفة.

1.4 مؤثر مصفوفة الكثافة

- في الإحصاء الكمي تعطى الحالة المجهرية النقية pure microstate بدلالة شعاع الحالة $|\psi\rangle$ حيث $\langle\psi|\psi\rangle = 1$ تكون منظمة.
- تعطى القيمة المتوقعة لقياس مقدار ما (مشاهد) والذي يصفه المؤثر \hat{A} بأخذ القيمة المتوسطة على الحالة النقية $|\psi\rangle$

$$\langle\hat{A}\rangle = \langle\psi|\hat{A}|\psi\rangle \quad (1.4)$$

• بإدراج علاقة الإنغلاق $\sum_n |n\rangle\langle n| = 1$ في العلاقة (1.4) فإنه يمكن كتابة القيمة المتوسطة لأي مؤثر \hat{A} على الحالة النقية $|\psi\rangle$ كما يلي:

$$\begin{aligned}\langle \hat{A} \rangle &= \langle \psi | \hat{A} | \psi \rangle \\ &= \sum_n \langle \psi | \hat{A} | n \rangle \underbrace{\langle n | \psi \rangle}_{\text{قيمة سلمية}} \\ &= \sum_n \langle n | \psi \rangle \underbrace{\langle \psi | \hat{A} | n \rangle}_{\hat{\rho}} \\ &= \sum_n \langle n | \hat{\rho} \hat{A} | n \rangle\end{aligned}$$

حيث

$$\hat{\rho} = |\psi\rangle\langle\psi|$$

هي مؤثر مصفوفة الكثافة للحالة النقية وتمثل مؤثر الإسقاط.

• نعرف الآن أثر مصفوفة \hat{X} على أنه مجموع العناصر القطرية كما يلي:

$$\text{Tr}\{\hat{X}\} = \sum_n X_{nn} = \sum_n \langle n | \hat{X} | n \rangle$$

ومنه نكتب القيمة المتوسطة للمؤثر \hat{A} على النحو التالي:

$$\boxed{\langle \hat{A} \rangle = \text{Tr}\{\hat{\rho} \hat{A}\}} \quad (2.4)$$

مثال:

نأخذ الحالة النقية التالية

$$|\psi\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}}(|+\rangle + e^{i\phi} |-\rangle)$$

ونقوم بحساب القيمة المتوسطة من خلال إستعمال العلاقة (1.4) فنجد:

$$\begin{aligned}\langle \hat{A} \rangle &= \langle \psi | \hat{A} | \psi \rangle \\ &= \frac{1}{2} (\langle + | + e^{-i\phi} \langle - | \hat{A} (| + \rangle + e^{i\phi} | - \rangle)) \\ &= \frac{1}{2} (\langle + | \hat{A} | + \rangle + e^{-i\phi} \langle - | \hat{A} | + \rangle + e^{i\phi} \langle + | \hat{A} | - \rangle + \langle - | \hat{A} | - \rangle) \\ &= \frac{1}{2} (\langle + | \hat{A} | + \rangle + 2\text{Re}[e^{i\phi} \langle + | \hat{A} | - \rangle] + \langle - | \hat{A} | - \rangle) \quad (3.4)\end{aligned}$$

حيث $\text{Re}[\dots]$ يمثل حد التداخل.

• نحسب الآن القيمة المتوسطة بالإستعانة بالعلاقة (2.4) حيث نكتب مصفوفة الكثافة أولاً

$$\hat{\rho} = \frac{1}{2}(|+\rangle + e^{i\phi}|-\rangle)(\langle+| + e^{-i\phi}\langle-|) = \frac{1}{2}(|+\rangle\langle+| + e^{-i\phi}|+\rangle\langle-| + e^{i\phi}|-\rangle\langle+| + |-\rangle\langle-|)$$

ثم نقوم بحساب الأثر

$$\begin{aligned} \text{Tr}\{\hat{\rho}\hat{A}\} &= \sum_n \langle n | \hat{\rho}\hat{A} | n \rangle \\ &= \frac{1}{2} \sum_n \langle n | (|+\rangle\langle+| + e^{-i\phi}|+\rangle\langle-| + e^{i\phi}|-\rangle\langle+| + |-\rangle\langle-|) \hat{A} | n \rangle \end{aligned} \quad (4.4)$$

من المناسب أن نختار الأساس $\{|n\rangle\}$ كالتالي $\{|+\rangle, |-\rangle\}$ بحيث يصبح المجموع كيلي:

$$\begin{aligned} \text{Tr}\{\hat{\rho}\hat{A}\} &= \frac{1}{2} \left[\langle+|+\rangle \langle+| \hat{A} |+\rangle + e^{-i\phi} \langle+|+\rangle \langle-| \hat{A} |+\rangle + e^{i\phi} \langle+|-\rangle \langle+| \hat{A} |+\rangle + \right. \\ &\quad \left. \langle+|-\rangle \langle-| \hat{A} |+\rangle \right] + \frac{1}{2} \left[\langle-|+\rangle \langle+| \hat{A} |-\rangle + e^{-i\phi} \langle-|+\rangle \langle-| \hat{A} |-\rangle + \right. \\ &\quad \left. e^{i\phi} \langle-|-\rangle \langle+| \hat{A} |-\rangle + \langle-|-\rangle \langle-| \hat{A} |-\rangle \right] \\ &= \frac{1}{2} \left[\langle+| \hat{A} |+\rangle + e^{-i\phi} \langle-| \hat{A} |+\rangle + e^{i\phi} \langle+| \hat{A} |-\rangle + \langle-| \hat{A} |-\rangle \right] \\ &= \frac{1}{2} \left[\langle+| \hat{A} |+\rangle + 2\text{Re}[e^{i\phi} \langle+| \hat{A} |-\rangle] + \langle-| \hat{A} |-\rangle \right] \end{aligned} \quad (5.4)$$

وهي نفس النتيجة المتحصل عليها بالحساب بالعلاقة (1.4).

• خصائص مؤثر مصفوفة الكثافة للحالة النقية :

1. مجموع العناصر القطرية لمؤثر مصفوفة الكثافة للحالة النقية يساوي إلى 1 لأن،

$$\begin{aligned} \text{Tr}\hat{\rho} &= \sum_n \langle n | \psi \rangle \langle \psi | n \rangle \\ &= \langle \psi | \underbrace{\sum_n | n \rangle \langle n |}_{=1} | \psi \rangle \\ &= \langle \psi | \psi \rangle = 1 \end{aligned}$$

$$\Rightarrow \boxed{\text{Tr}\hat{\rho} = 1} \quad (6.4)$$

2. مؤثر مصفوفة الكثافة هو مؤثر متساوي القوة بحيث:

$$\hat{\rho}^2 = (|\psi\rangle\langle\psi|) \underbrace{(|\psi\rangle\langle\psi|)}_{=1} = |\psi\rangle\langle\psi| = \hat{\rho}$$

$$\boxed{\hat{\rho}^2 = \hat{\rho}} \text{ ومنه}$$

3. مؤثر مصفوفة الكثافة هو مؤثر هرميتي

$$\boxed{\hat{\rho}^+ = \hat{\rho}}$$

$$(|\psi\rangle\langle\psi|)^+ = |\psi\rangle\langle\psi| \text{ لأن}$$

• في حالة عدم توفر معرفة دقيقة عن الحالة المجهرية الكمية للنظام فإننا نقول عن النظام أنه في حالة غير نقية وتسمى بالحالة المختلطة mixed state ، ولا تُحدد هذه الحالة بواسطة شعاع حالة واحد من فضاء هيلبرت وإنما تُحدد بواسطة مجموعة من أشعة الحالة $\{|\psi_i\rangle\}$ كل حالة منها مرفقة بإحتمال $\{P_i\}$ بحيث نكتب مؤثر مصفوفة الكثافة كما يلي:

$$\boxed{\hat{\rho} = \sum_{i=1}^N P_i |\psi_i\rangle\langle\psi_i|} \quad (7.4)$$

حيث

$$\boxed{\sum_i P_i = 1} \quad (8.4)$$

• تكتب القيمة المتوسطة لمؤثر \hat{A} في حالة الحالة المختلطة كالتالي:

$$\boxed{\langle\hat{A}\rangle = \sum_i P_i \langle\psi_i|\hat{A}|\psi_i\rangle} \quad (9.4)$$

كما يمكن كتابتها بدلالة مؤثر مصفوفة الكثافة للحالة المختلطة كمايلي:

$$\begin{aligned}
 \text{Tr}\{\hat{\rho}\hat{A}\} &= \sum_n \langle n | \hat{\rho}\hat{A} | n \rangle \\
 &= \sum_n \langle n | \sum_i P_i | \psi_i \rangle \langle \psi_i | \hat{A} | n \rangle \\
 &= \sum_n \sum_i P_i \langle \psi_i | \hat{A} | n \rangle \langle n | \psi_i \rangle \\
 &= \sum_i P_i \langle \psi_i | \hat{A} \underbrace{\sum_n | n \rangle \langle n |}_{=1} | \psi_i \rangle \\
 &= \sum_i P_i \langle \psi_i | \hat{A} | \psi_i \rangle \\
 &= \langle \hat{A} \rangle \\
 &\Rightarrow \boxed{\langle \hat{A} \rangle = \text{Tr}\{\hat{\rho}\hat{A}\}} \quad (10.4)
 \end{aligned}$$

• خصائص مؤثر مصفوفة الكثافة للحالة المختلطة :

1. مجموع العناصر القطرية لمؤثر مصفوفة الكثافة للحالة المختلطة يساوي إلى 1 لأن،

$$\begin{aligned}
 \text{Tr}\hat{\rho} &= \sum_n \sum_i P_i \langle n | \psi_i \rangle \langle \psi_i | n \rangle \\
 &= \sum_i P_i \langle \psi_i | \underbrace{\sum_n | n \rangle \langle n |}_{=1} | \psi_i \rangle \\
 &= \sum_i P_i \langle \psi_i | \psi_i \rangle \stackrel{1}{=} 1 \\
 &\Rightarrow \boxed{\text{Tr}\hat{\rho} = \sum_i P_i = 1} \quad (11.4)
 \end{aligned}$$

2. مؤثر مصفوفة الكثافة للحالة المختلطة هو مؤثر غير متساوي القوة بحيث:

$$\begin{aligned}
 \hat{\rho}^2 &= \left(\sum_i P_i | \psi_i \rangle \langle \psi_i | \right) \left(\sum_j P_j | \psi_j \rangle \langle \psi_j | \right) \\
 &= \sum_j P_j \sum_i P_i | \psi_i \rangle \underbrace{\langle \psi_i | \psi_j \rangle}_{=\delta_{ij}} \langle \psi_j | \\
 &= \sum_i P_i^2 | \psi_i \rangle \langle \psi_i | \neq \hat{\rho} \quad (12.4)
 \end{aligned}$$

ومنه $\hat{\rho}^2 \neq \hat{\rho}$ ، بالإضافة إلى أن أثر مربع مؤثر المصفوفة يُحقق

$$\boxed{\text{Tr}\{\hat{\rho}^2\} = \sum_i P_i^2 < 1}$$

وبالتالي يمكن أن نستفيد من هذه الخاصية في التمييز بين الحالة النقية والحالة المختلطة.

3. مؤثر مصفوفة الكثافة للحالة المختلطة هو مؤثر هرميتي

$$\boxed{\hat{\rho}^\dagger = \hat{\rho}}$$

مثال: ليكن لدينا مؤثر مصفوفة الكثافة للحالة المختلطة،

$$\hat{\rho} = \frac{1}{2}(|+\rangle\langle+| + |-\rangle\langle-|)$$

حيث $P_1 = P_2 = 1/2$ ، القيمة المتوسطة للمؤثر \hat{A} هي

$$\begin{aligned} \text{Tr}\{\hat{\rho}\hat{A}\} &= \sum_n \langle n | \hat{\rho}\hat{A} | n \rangle \\ &= \frac{1}{2} \sum_n \langle n | (|+\rangle\langle+| + |-\rangle\langle-|) \hat{A} | n \rangle \\ &= \frac{1}{2} \left[\langle + | \hat{A} | + \rangle + \langle - | \hat{A} | - \rangle \right] \\ &= \frac{1}{2} \left[\langle + | \hat{A} | + \rangle + \langle - | \hat{A} | - \rangle \right] \end{aligned} \quad (13.4)$$

1.1.4 معادلة فون نيومان von Neumann

• كما قد تطرقنا إلى معادلة ليوفيل والتي تمثل معادلة الحركة لكثافة الاحتمال، الآن في ميكانيك الكم يقابل هذه المعادلة معادلة فون نيومان كما يقابل كثافة الاحتمال مؤثر مصفوفة الكثافة ولإيجاد معادلة الحركة لمؤثر الكثافة فإننا سوف ننطلق من معادلة شرودينغر المتعلقة بالزمن:

$$i\hbar \frac{\partial}{\partial t} | \psi(t) \rangle = \hat{H} | \psi(t) \rangle \quad (14.4)$$

ومرافقتها

$$-i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \langle \psi(t) | = \langle \psi(t) | \hat{H} \quad (15.4)$$

وهذا يقودنا إلى:

$$\begin{aligned} i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \hat{\rho}(t) &= i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \sum_i P_i |\psi(t)\rangle \langle \psi(t)| \\ &= i\hbar \sum_i P_i \left(\frac{\partial}{\partial t} |\psi(t)\rangle \langle \psi(t)| \right) \\ &= i\hbar \sum_i P_i \left(\frac{\partial}{\partial t} \{ |\psi(t)\rangle \} \langle \psi(t)| + |\psi(t)\rangle \frac{\partial}{\partial t} \langle \psi(t)| \right) \end{aligned}$$

بتعويض (14.4) و (15.4) نجد

$$\begin{aligned} &= \sum_i P_i \left(\hat{H} |\psi(t)\rangle \langle \psi(t)| - |\psi(t)\rangle \langle \psi(t)| \hat{H} \right) \\ &= \hat{H} \sum_i P_i |\psi(t)\rangle \langle \psi(t)| - \sum_i P_i |\psi(t)\rangle \langle \psi(t)| \hat{H} \\ &= (\hat{H} \hat{\rho} - \hat{\rho} \hat{H}) \\ &= [\hat{H}, \hat{\rho}] \\ &\Rightarrow \boxed{i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \hat{\rho}(t) = [\hat{H}, \hat{\rho}]} \quad (16.4) \end{aligned}$$

وهي معادلة فون نيومان.

• في حالة التوازن فإن:

$$\frac{\partial}{\partial t} \hat{\rho} = 0 \Rightarrow -\frac{i}{\hbar} [\hat{H}, \hat{\rho}] = 0 \quad (17.4)$$

نلاحظ أن مؤثر الكثافة $\hat{\rho}$ يتبادل مع مؤثر الهاملتون وبالتالي $\hat{\rho}$ هي كمية محفوظة.

2.1.4 مؤثر مصفوفة الكثافة لنظام فرعي

نعتبر نظام يتكون من نظامين فرعيين $|1k\rangle$ و $|2l\rangle$ بحيث الحالة التي تصف النظام هي الحالة

نظام	نظام
$ 1k\rangle$	$ 2l\rangle$

النقية بحيث نكتب:

$$|\psi\rangle = |2l\rangle |1k\rangle$$

ليكن لدينا المشاهد \hat{A}_1 والذي يؤثر على النظام 1 ، وبالتالي قياس المشاهد \hat{A}_1 على النظام

الأول يعرف كالآتي:

$$\begin{aligned}
 \langle \hat{A}_1 \rangle &= \text{Tr}\{\hat{\rho}\hat{A}_1\} \\
 &= \sum_k \sum_l \langle 1k | \langle 2l | \hat{\rho}\hat{A}_1 | 2l \rangle | 1k \rangle \\
 &= \sum_k \langle 1k | \underbrace{\sum_l \langle 2l | \hat{\rho} | 2l \rangle}_{\text{Tr}_2 \hat{\rho} = \hat{\rho}_1} \hat{A}_1 | 1k \rangle \\
 &= \sum_k \langle 1k | \hat{\rho}_1 \hat{A}_1 | 1k \rangle \\
 &= \text{Tr}_1\{\hat{\rho}_1 \hat{A}_1\}
 \end{aligned}$$

حيث Tr_i تدل على الأثر على النظام الفرعي $i = 1, 2$. يتم القياس على النظام الأول عن طريق التخلص من مؤثر الكثافة الكلي بأخذ الأثر على النظام الفرعي الثاني ومن ثم نحصل على مؤثر الكثافة لنظام الأول، حيث نعرف:

$$\hat{\rho} = \hat{\rho}_1 \hat{\rho}_2 \quad (18.4)$$

وعليه

$$\text{Tr}_2 \hat{\rho} = \hat{\rho}_1 \underbrace{\text{Tr}_2\{\hat{\rho}_2\}}_{=1} = \hat{\rho}_1 \quad (19.4)$$

2.4 المجموعات القانونية

1. المجموعة القانونية الصغرى

• ليكن لدينا نظام معزول يصفه الهاملتون \hat{H} والذي قيمه الذاتية E_n وأشعته الذاتية $|n\rangle$ بحيث

$$\hat{H} |n\rangle = E_n |n\rangle$$

• كما يشكل مؤثر مصفوفة الكثافة للمجموعة القانونية الصغرى من خلال العبارة التالية:

$$\hat{\rho}_{MC} = \sum_n P(E_n) |n\rangle \langle n| \quad (20.4)$$

حيث نكتب الإحتمالات $P(E_n)$ على نفس شكل العلاقة (2.3) كالتالي:

$$P(E_n) = \begin{cases} \frac{1}{\Omega(E)\Delta E} & E \leq E_n \leq E + \Delta E \\ 0 & \text{ما عدا ذلك} \end{cases} \quad (21.4)$$

من خلال شرط النظم نجد أن:

$$\text{Tr} \hat{\rho}_{MC} = 1 \Rightarrow \Omega(E) = \frac{1}{\Delta E} \sum_{E_n \in [E, E + \Delta E]} 1 \quad (22.4)$$

- حيث نجمع على عدد الحالات n التي طاقاتها ضمن المجال $E_n \in [E, E + \Delta E]$
- إنطلاقاً من نفس العبارة الكلاسيكية (3.3) نكتب مؤثر مصفوفة الكثافة للمجموعة القانونية الصغرى بإعتبار مؤثر الهاملتون كمايلي:

$$\hat{\rho}_{MC} = \frac{\delta(E - \hat{H})}{\Omega(E)} \quad (23.4)$$

بحيث ثابت النظم يأخذ شكل مشابه للعلاقة (6.3):

$$\Omega(E) = \text{Tr} \delta(E - \hat{H}) \quad (24.4)$$

يُعرف الأنتروبي كمايلي :

$$S = -k \text{Tr} \{ \hat{\rho} \ln \hat{\rho} \} = -k \sum_m P_m \ln P_m \quad (25.4)$$

حيث P_m هي القيم الذاتية لـ $\hat{\rho} = \sum_{m=1}^M P_m |m\rangle \langle m|$ بحيث

$$\hat{\rho} |m\rangle = P_m |m\rangle = \frac{1}{M} |m\rangle$$

و M هو عدد الحالات ، وبمأن $0 \leq P_m \leq 1$ فإن:

$$S \geq 0$$

لأن $\ln P_m$ سالب في المجال $[0, 1]$.

يمكن أن نكتب عبارة الأنتروبي (25.4) على النحو التالي:

$$\begin{aligned} S &= -k \sum_{m=1}^M P_m \ln P_m \\ &= -k \sum_{m=1}^M \frac{1}{M} \ln \frac{1}{M} \\ &= -k \sum_{m=1}^M \frac{1}{M} [\ln 1 - \ln M] \end{aligned}$$

$$S = k \frac{1}{M} \ln M \sum_{m=1}^M 1 \Rightarrow \boxed{S = k \ln M} \quad (26.4)$$

نستنتج من العلاقة الأخيرة للأنتروبي مايلي:

- ◀ الأنتروبي يتناسب مع لوغاريتم عدد الحالات M في حالة الحالة المختلطة.
- ◀ في حالة الحالة النقية فإن $M = 1$ وبالتالي يأخذ الأنتروبي أقل قيمة $S = 0$ وهذا يوافق الحد الأقصى من المعلومات حول النظام.
- ◀ كلما زاد عدد الحالات التي نحتاجها لبناء مؤثر الكثافة قلت المعرفة التي لدينا حول النظام.

2. المجموعة القانونية

• يكتب مؤثر مصفوفة الكثافة للمجموعة القانونية كالاتي:

$$\boxed{\hat{\rho}_C = \frac{e^{-\beta \hat{H}}}{Z}, \quad Z = \text{Tr}\{e^{-\beta \hat{H}}\} = \sum_n e^{-\beta E_n}} \quad (27.4)$$

تعطى القيمة المتوسطة لمشاهد \hat{A} كمايلي:

$$\boxed{\langle \hat{A} \rangle = \text{Tr}\{\hat{\rho}_C \hat{A}\} = \frac{\text{Tr}\{e^{-\beta \hat{H}} \hat{A}\}}{Z}} \quad (28.4)$$

على سبيل المثال نأخذ متوسط الطاقة الذي يساوي إلى:

$$\begin{aligned} \bar{E} = \langle \hat{H} \rangle &= \text{Tr}\{\hat{\rho}_C \hat{H}\} \\ &= \frac{\text{Tr}\{e^{-\beta \hat{H}} \hat{H}\}}{\text{Tr}\{e^{-\beta \hat{H}}\}} \\ &= -\frac{\partial}{\partial \beta} \ln \text{Tr}\{e^{-\beta \hat{H}}\} \\ &= -\frac{\partial}{\partial \beta} \ln Z \end{aligned} \quad (29.4)$$

وهي نفس النتيجة في الحالة الكلاسيكية.

• أنتروبي المجموعة القانونية هو

$$S = -k \text{Tr}\{\hat{\rho}_C \ln \hat{\rho}_C\} \quad (30.4)$$

3. المجموعة القانونية الكبرى

• يكتب مؤثر مصفوفة الكثافة للمجموعة القانونية الكبرى كما يلي:

$$\hat{\rho}_G = \frac{e^{-\beta(\hat{H}-\mu\hat{N})}}{Z}, \quad Z = \text{Tr}\{e^{-\beta(\hat{H}-\mu\hat{N})}\} \quad (31.4)$$

حيث

$$\text{Tr} = \sum_{N=0}^{\infty} \text{Tr}_N.$$

تمرين:

ليكن لدينا نظام مكون من N هزاز توافقي متماثل غير مرتبط أو مرتبط ترابطا ضعيفا بحيث نهمل التفاعلات فيما بينها. يكتب الهاملتون الموافق لهزاز واحد كما يلي:

$$\hat{H} = \hbar\omega(\hat{n} + \frac{1}{2})$$

\hat{n} هو مؤثر عدد الجسيمات التي تشغل حالة $|n\rangle$ ، بحيث

$$\hat{n}|n\rangle = n|n\rangle, \quad n = 0, 1, 2, 3, \dots$$

(1) أحسب دالة التجزئة القانونية $Z_1(T)$.

(2) أحسب متوسط الطاقة للنظام $\bar{E} = -\partial \ln Z / \partial \beta$ حيث $Z = [Z_1]^N$.

الحل:

$$\begin{aligned} Z_1(T) &= \text{Tr}\{e^{-\beta\hat{H}}\} \\ &= \sum_{n=0}^{\infty} \langle n | e^{-\beta\hbar\omega(\hat{n}+\frac{1}{2})} | n \rangle \\ &= e^{-\beta\frac{\hbar\omega}{2}} \sum_{n=0}^{\infty} e^{-\beta\hbar\omega n} \underbrace{\langle n | n \rangle}_{=1} \\ &= e^{-\beta\frac{\hbar\omega}{2}} \sum_{n=0}^{\infty} (e^{-\beta\hbar\omega})^n \end{aligned}$$

يمثل المجموع الأخير مجموع متتالية هندسية والذي يعطي:

$$\sum_{j=0}^{\infty} r^j = \frac{1}{1-r}$$

وبالتالي دالة التجزئة لهزاز توافقي واحد تصبح:

$$Z_1(T) = \frac{e^{-\beta \frac{\hbar\omega}{2}}}{1 - e^{-\beta\hbar\omega}} \quad (32.4)$$

إذن دالة التجزئة القانونية للنظام هي

$$Z(T, N) = [Z_1(T)]^N = \left[\frac{e^{-\beta \frac{\hbar\omega}{2}}}{1 - e^{-\beta\hbar\omega}} \right]^N$$

نحسب الآن متوسط الطاقة للنظام

$$\begin{aligned} \bar{E} &= -\frac{\partial \ln Z}{\partial \beta} \\ &= -N \frac{\partial}{\partial \beta} \ln \left[\frac{e^{-\beta \frac{\hbar\omega}{2}}}{1 - e^{-\beta\hbar\omega}} \right] \\ &= -N \frac{\partial}{\partial \beta} \left[-\beta \frac{\hbar\omega}{2} - \ln(1 - e^{-\beta\hbar\omega}) \right] \\ &= \frac{N\hbar\omega}{2} + N \frac{\partial}{\partial \beta} \ln(1 - e^{-\beta\hbar\omega}) \\ &= \frac{N\hbar\omega}{2} + \frac{N\hbar\omega e^{-\beta\hbar\omega}}{(1 - e^{-\beta\hbar\omega})} \\ &= N\hbar\omega \left(\frac{1}{2} + \frac{e^{-\beta\hbar\omega}}{e^{-\beta\hbar\omega}(e^{\beta\hbar\omega} - 1)} \right) \\ &= N\hbar\omega \left(\frac{1}{2} + \frac{1}{e^{\beta\hbar\omega} - 1} \right). \end{aligned}$$

3.4 الأنظمة الكمية المثالية

1.3.4 بعض أساسيات ميكانيك الكم للأنظمة متعددة الجسيمات

• نعتبر جسيمات متماثلة عددها N وكتلتها m وغير متفاعلة فيما بينها وتشغل حجماً $V = L^3$ ، نكتب الهاملتون كإيلي:

$$\hat{H} = \sum_{i=1}^N \frac{\hat{p}_i^2}{2m}$$

• بإعتبار الشروط الحدية فإن الأشعة الذاتية لدفع الخطي $|\vec{p}\rangle$ لهاملتون جسيم واحد

تكتب في فضاء الموضع \vec{r} كما يلي:

$$\varphi_{\vec{p}}(\vec{r}) = \langle \vec{r} | \vec{p} \rangle = \frac{1}{\sqrt{V}} e^{i\vec{p} \cdot \vec{r} / \hbar} \quad (33.4)$$

حيث يأخذ الدفع الخطي القيم المكممة التالية:

$$\vec{p} = \frac{2\pi\hbar}{L} (n_x, n_y, n_z), \quad n_x, n_y, n_z \in \mathbb{Z}$$

والقيم الذاتية لطاقة جسيم واحد تعطى بـ:

$$\frac{\hat{p}^2}{2m} \varphi_{\vec{p}}(\vec{r}) = \varepsilon_{\vec{p}} \varphi_{\vec{p}}(\vec{r}), \quad \varepsilon_{\vec{p}} = \frac{\vec{p}^2}{2m}$$

بأن الهاملتون الكلي هو مجموع هاملتون جسيم واحد وبالتالي الطاقة الكلية لنظام N جسيم هي مجموع طاقات الجسيمات.

• نأخذ الآن أيضا درجات الحرية لف جسيم واحد (على سبيل المثال $s = 1/2$ للإلكترونات) وبالتالي لدينا $2s + 1$ قيم ممكنة للعدد الكمي المغناطيسي

$$m_s = -s, -s + 1, \dots, s$$

• كإختصار لشعاع حالة جسيم واحد نكتب:

$$|p\rangle = |\vec{p}\rangle |m_s\rangle$$

وبالتالي حالة N جسيم تكتب على شكل جداءات:

$$|p_1\rangle |p_2\rangle \cdots |p_N\rangle$$

في هذا الترميز فإننا نمشي من اليسار إلى اليمين بحيث الجسيم 1 في الحالة $|p_1\rangle$ والجسيم 2 في الحالة $|p_2\rangle$ وهكذا.

• إذا كانت الجسيمات غير قابلة للتمييز فإن دالة الموجة الكلية يجب أن تكون إما متناظرة أو متناظرة عكسيا تحت تبديل الجسيمات. نكتب دالة الموجة المتناظرة (المتناظرة عكسيا):

$$|p_1 p_2 \cdots p_N\rangle^{\pm} = \mathcal{N} \sum_P (\pm 1)^{\sigma(P)} \hat{P}_P |p_1\rangle |p_2\rangle \cdots |p_N\rangle \quad (34.4)$$

حيث \mathcal{N} يمثل معامل النظم و \sum_P هو جمع على كل التبديلات P ، \hat{P}_P هو مؤثر التبديل أما $\sigma(P)$ هو عدد التبديلات الثنوية الممكنة.

- تشير الإشارة (+) في العبارة (34.4) إلى أن دالة الموجة هي متناظرة وتُدعى الجسيمات المتماثلة التي تصفها بالبوزونات.
- وتشير الإشارة (-) في نفس العبارة (34.4) إلى أن دالة الموجة هي متناظرة عكسيا بحيث تُدعى الجسيمات المتماثلة التي تصفها بالفرميونات.
- الجسيمات التي تمتلك لف عدد صحيح $s = 0, 1, 2, \dots$ هي البوزونات، على سبيل المثال الفوتونات، بينما الجسيمات التي لها لف نصف عدد صحيح $s = 1/2, 3/2, \dots$ فهي الفرميونات مثلا الإلكترونات والبروتونات.

مثال:

نأخذ حالة ثلاث جسيمات $|c\rangle |b\rangle |a\rangle$ بحيث الجسيم 1 في الحالة $|a\rangle$ والجسيم 2 في الحالة $|b\rangle$ وأخيرا الجسيم 3 في الحالة $|c\rangle$. نكتب رمز التبديل كالتالي:

$$\hat{P}_{1\leftrightarrow 2} = \begin{pmatrix} 1 & 2 & 3 \\ 2 & 1 & 3 \end{pmatrix}$$

حيث السطر الأول يمثل الترتيب الأصلي والثاني يمثل الترتيب الجديد بعد قلب 1 بـ 2. عدد التبديلات الممكنة هو 6 والتي نمثلها في الجدول أدناه:

$(\pm 1)^{\sigma(p)}$	$\sigma(p)$	التبديلات الممكنة	\hat{P}_p	الترتيب
1	0	$\hat{1}$	$\begin{pmatrix} 1 & 2 & 3 \\ 1 & 2 & 3 \end{pmatrix}$	$ a\rangle b\rangle c\rangle$
± 1	1	$\hat{P}_{2\leftrightarrow 3}$	$\begin{pmatrix} 1 & 2 & 3 \\ 1 & 3 & 2 \end{pmatrix}$	$ a\rangle c\rangle b\rangle$
± 1	1	$\hat{P}_{1\leftrightarrow 2}$	$\begin{pmatrix} 1 & 2 & 3 \\ 2 & 1 & 3 \end{pmatrix}$	$ b\rangle a\rangle c\rangle$
± 1	1	$\hat{P}_{1\leftrightarrow 3}$	$\begin{pmatrix} 1 & 2 & 3 \\ 3 & 2 & 1 \end{pmatrix}$	$ c\rangle b\rangle a\rangle$
1	2	$\hat{P}_{2\leftrightarrow 3}\hat{P}_{1\leftrightarrow 3}$	$\begin{pmatrix} 1 & 2 & 3 \\ 3 & 1 & 2 \end{pmatrix}$	$ c\rangle a\rangle b\rangle$
1	2	$\hat{P}_{2\leftrightarrow 3}\hat{P}_{1\leftrightarrow 2}$	$\begin{pmatrix} 1 & 2 & 3 \\ 2 & 3 & 1 \end{pmatrix}$	$ b\rangle c\rangle a\rangle$

تأثير مؤثرات التبديل يكون من اليمين نحو اليسار. الآن نميز دالة الموجة المتناظرة ونكتب:

$$|abc\rangle^+ = \mathcal{N} \left(|a\rangle |b\rangle |c\rangle + |a\rangle |c\rangle |b\rangle + |b\rangle |a\rangle |c\rangle + |c\rangle |b\rangle |a\rangle + |c\rangle |a\rangle |b\rangle + |b\rangle |c\rangle |a\rangle \right),$$

ودالة الموجة المتناظرة عكسيا:

$$|abc\rangle^- = \mathcal{N} \left(|a\rangle |b\rangle |c\rangle - |a\rangle |c\rangle |b\rangle - |b\rangle |a\rangle |c\rangle - |c\rangle |b\rangle |a\rangle + |c\rangle |a\rangle |b\rangle + |b\rangle |c\rangle |a\rangle \right).$$

بالنسبة لدالة الموجة المتناظرة فإن أي تبديل نقوم به بين جسيمين لا يحدث أي تغيير في الإشارة، بينما في حالة دالة الموجة المتناظرة عكسيا فإن التبديل $\hat{P}_{1\leftrightarrow 2}$ يعطي:

$$\begin{aligned} \hat{P}_{1\leftrightarrow 2} |abc\rangle^- &= \mathcal{N} \left(|b\rangle |a\rangle |c\rangle - |c\rangle |a\rangle |b\rangle - |a\rangle |b\rangle |c\rangle - |b\rangle |c\rangle |a\rangle \right. \\ &\quad \left. + |a\rangle |c\rangle |b\rangle + |c\rangle |b\rangle |a\rangle \right) \\ &= - |abc\rangle^-. \end{aligned}$$

نلاحظ هنا أنه عند قياس القيمة المتوسطة لمشاهد ما فإن الإشارة الظاهرة هنا لا تؤثر وذلك لكوننا نقوم بالحساب بين الحالتين $|\psi\rangle$ و $\langle\psi|$.
إذا قمنا بأخذ جسيمين في نفس الحالة الكمومية أي $|a\rangle = |b\rangle$ فإن دالة الموجة المتناظرة تصبح:

$$|abc\rangle^+ = \mathcal{N}' \left(|a\rangle |a\rangle |c\rangle + |a\rangle |c\rangle |a\rangle + |c\rangle |a\rangle |a\rangle \right),$$

أما دالة الموجة المتناظرة عكسيا فتعطي:

$$\begin{aligned} |abc\rangle^- &= \mathcal{N}' \left(|a\rangle |a\rangle |c\rangle - |a\rangle |c\rangle |a\rangle - |a\rangle |a\rangle |c\rangle \right. \\ &\quad \left. - |c\rangle |a\rangle |a\rangle + |c\rangle |a\rangle |a\rangle + |a\rangle |c\rangle |a\rangle \right) = 0 \end{aligned}$$

وبالتالي لا يمكن أن يتواجد فرميونان في نفس الحالة الكمومية (مبدأ الاستبعاد لباولي).

2.3.4 تمثيل عدد الجسيمات التي تحجز حالة ما

- بدلا من أن نقوم بالتعامل مع جداءات حالات كل جسيم منفرد $|p_i\rangle$ فإنه من المناسب التعامل مع عدد الجسيمات n_{p_i} التي تحتل أو تشغل الحالة $|p_i\rangle$.
- نكتب الحالة $|\psi\rangle^\pm$ لنظام متعدد الجسيمات في تمثيل عدد الجسيمات كمايلي:

$$|\psi\rangle^\pm = |n_{p_1} n_{p_2} \cdots n_{p_\infty}\rangle^\pm$$

في ما سيأتي سوف نلغي \pm بحيث سيكون واضح من السياق ما إذا كنا نتعامل مع بوزونات أو فرميونات.

• بينما المثال الذي تطرقنا إليه سابقاً أنه في حالة الفرميونات لا يمكن للحالة الكمومية أن تحتل أكثر من جسيم واحد فقط وبالتالي عدد الفرميونات التي تحتجز الحالة يساوي:

$$\boxed{n_{p_i} = 0, 1 \text{ لأجل الفرميونات}} \quad (35.4)$$

• بالنسبة للبوزونات فلا يوجد أي قيود أي:

$$\boxed{n_{p_i} = 0, 1, 2, 3, \dots \text{ لأجل البوزونات}} \quad (36.4)$$

• مجموع عدد الجسيمات في مختلف حالات يجب أن يعطي العدد الإجمالي للجسيمات ،

$$\boxed{N = \sum_{i=1}^{\infty} n_{p_i}} \quad (37.4)$$

إذا كان العدد الكلي للجسيمات غير ثابت وبالتالي فإن $\langle n_{p_i} \rangle$ و $\bar{N} = N$ غير ثابتين كذلك.

• إذا كان الهاملتون هو مجموع مؤثرات الهاملتون لجسيم واحد فإن طاقة الإجمالية للنظام هي :

$$\boxed{E = \sum_{i=1}^{\infty} \varepsilon_{p_i} n_{p_i}} \quad (38.4)$$

3.3.4 الدراسة العامة لنظام فرمي أو بوز المثالي بإستعمال المجموعة القانونية الكبرى

• نبقى على عدد الجسيمات متغير أي نظام مفتوح حيث نكتب مؤثري الهاملتون وعدد الجسيمات كمايلي:

$$\boxed{\hat{H} = \sum_{i=1}^{\infty} \varepsilon_{p_i} \hat{n}_{p_i}} \quad (39.4)$$

و

$$\hat{N} = \sum_{i=1}^{\infty} \hat{n}_{p_i} \quad (40.4)$$

حيث \hat{n}_{p_i} هو مؤثر عدد الجسيمات التي تحتجز الحالة $|n_{p_i}\rangle$ بحيث

$$\hat{n}_{p_i} |n_{p_1} \cdots n_{p_i} \cdots n_{p_{\infty}}\rangle = n_{p_i} |n_{p_1} \cdots n_{p_i} \cdots n_{p_{\infty}}\rangle, \quad n_{p_i} = 0, 1, 2, 3, \dots$$

حيث n_{p_i} هو عدد الجسيمات التي تشغل الحالة $|p_i\rangle$ (مثلا عدد الجسيمات في الحالة المثارة) وهذا ينطبق على كل من الفرميونات والبوزونات.

• ملاحظة: بالمقارنة بين عبارة مؤثر الهاملتون (39.4) وعبارة مؤثر هاملتون الهزاز التوافقي لـ N جسيم والتي تكتب على الشكل التالي:

$$\hat{H} = \sum_{i=1}^N \hbar\omega \left(\hat{n}_{p_i} + \frac{1}{2} \right) \quad (41.4)$$

فإننا نلاحظ تشابه بين العبارتين ماعدا:

- الجمع في عبارة الهزاز التوافقي (41.4) معطى بـ $i = 1, 2, \dots, N$ مما يعني أن عدد

الجسيمات ثابت بينما في العبارة (39.4) لا يظهر عدد الجسيمات N أي أن عدد الجسيمات غير ثابت (نظام مفتوح) ويظهر فقط الجمع على عدد غير منتهي من الحالات التي تصف النظام $(p_1, p_2, \dots, p_{\infty})$.

- الحد $\sum_{i=1}^N \hbar\omega/2$ والذي لا يظهر في العبارة (39.4) والذي يمكن التخلص منه بإزاحة طاقة النظام عن طاقة الفراغ.

• بوجود عبارتي مؤثري الهاملتون والعدد فإنه بالإمكان الآن حساب دالة التجزئة الكبرى

$$\begin{aligned} Z_G &= \text{Tr}\{e^{-\beta(\hat{H}-\mu\hat{N})}\} \\ &= \sum_{n_{p_1}} \sum_{n_{p_2}} \cdots \sum_{n_{p_{\infty}}} \langle n_{p_1} n_{p_2} \cdots n_{p_{\infty}} | e^{-\beta(\hat{H}-\mu\hat{N})} | n_{p_1} n_{p_2} \cdots n_{p_{\infty}} \rangle \\ &= \sum_{n_{p_1}} \sum_{n_{p_2}} \cdots \sum_{n_{p_{\infty}}} e^{-\beta \sum_{i=1}^{\infty} (\epsilon_{p_i} - \mu) n_{p_i}} \\ &= \prod_{i=1}^{\infty} \sum_{n_{p_i}} e^{-\beta(\epsilon_{p_i} - \mu) n_{p_i}} \end{aligned} \quad (42.4)$$

نُفصل الآن بين دالة التجزئة الكبرى للفرميونات والبوزونات على حسب المجموع على قيم العدد n_{p_i} :

- بالنسبة للبوزونات وحسب العلاقة (36.4) نجد

$$Z_G^B = \prod_{i=1}^{\infty} \sum_{n_{p_i}=0}^{\infty} e^{-\beta(\epsilon_{p_i}-\mu)n_{p_i}} = \prod_{i=1}^{\infty} \underbrace{\sum_{n_{p_i}=0}^{\infty} (e^{-\beta(\epsilon_{p_i}-\mu)})^{n_{p_i}}}_{\text{بمجموع متتالية هندسية}}$$

$$\therefore Z_G^B = \prod_{i=1}^{\infty} \frac{1}{1 - e^{-\beta(\epsilon_{p_i}-\mu)}} = \prod_{i=1}^{\infty} \left[1 - e^{-\beta(\epsilon_{p_i}-\mu)} \right]^{-1} \quad (43.4)$$

- بالنسبة للفرميونات وحسب العلاقة (35.4) نحصل على

$$Z_G^F = \prod_{i=1}^{\infty} \sum_{n_{p_i}=0}^1 e^{-\beta(\epsilon_{p_i}-\mu)n_{p_i}}$$

$$= \prod_{i=1}^{\infty} \left[1 + e^{-\beta(\epsilon_{p_i}-\mu)} \right] \quad (44.4)$$

ومنه الكون الترموديناميكي الأكبر يساوي في حالة البوزونات

$$\Phi^B = -kT \ln Z_G^B$$

$$= -kT \ln \left(\prod_{i=1}^{\infty} \left[1 - e^{-\beta(\epsilon_{p_i}-\mu)} \right]^{-1} \right)$$

$$= +kT \sum_{i=1}^{\infty} \ln \left[1 - e^{-\beta(\epsilon_{p_i}-\mu)} \right], \quad (45.4)$$

وفي حالة الفرميونات

$$\Phi^F = -kT \ln Z_G^F$$

$$= -kT \ln \left(\prod_{i=1}^{\infty} \left[1 + e^{-\beta(\epsilon_{p_i}-\mu)} \right] \right)$$

$$= -kT \sum_{i=1}^{\infty} \ln \left[1 + e^{-\beta(\epsilon_{p_i}-\mu)} \right], \quad (46.4)$$

حيث إستعملنا $\ln \prod_i a_i = \sum_i \ln a_i$ يمكن ضم النتيجةين معا ونكتب

$$\boxed{\Phi = \pm kT \sum_{i=1}^{\infty} \ln \left[1 \mp e^{-\beta(\epsilon_{p_i}-\mu)} \right]} \quad (47.4)$$

حيث تدلُّ الإشارة التي في الأعلى لحالة البوزونات والإشارة التي في الأسفل إلى حالة الفرميونات.

• نكتب القيمة المتوسطة لعدد الجسيمات $\bar{N} = N$ للفرميونات
للوزونات

$$\begin{aligned}
 N^F &= -\left(\frac{\partial \Phi^F}{\partial \mu}\right)_{T,V} & N^B &= -\left(\frac{\partial \Phi^B}{\partial \mu}\right)_{T,V} \\
 &= +kT \sum_{i=1}^{\infty} \frac{\partial}{\partial \mu} \ln \left[1 + e^{-\beta(\epsilon_{p_i} - \mu)}\right] & &= -kT \sum_{i=1}^{\infty} \frac{\partial}{\partial \mu} \ln \left[1 - e^{-\beta(\epsilon_{p_i} - \mu)}\right] \\
 &= +kT \sum_{i=1}^{\infty} \frac{(+\beta)e^{-\beta(\epsilon_{p_i} - \mu)}}{1 + e^{-\beta(\epsilon_{p_i} - \mu)}} & &= -kT \sum_{i=1}^{\infty} \frac{-(+\beta)e^{-\beta(\epsilon_{p_i} - \mu)}}{1 - e^{-\beta(\epsilon_{p_i} - \mu)}} \\
 &= + \sum_{i=1}^{\infty} \frac{1}{e^{+\beta(\epsilon_{p_i} + \mu)} + 1} & &= + \sum_{i=1}^{\infty} \frac{1}{e^{+\beta(\epsilon_{p_i} - \mu)} - 1}
 \end{aligned}$$

ومن جهة ثانية بالمقارنة مع العلاقة (37.4) نجد أن

$$N = \sum_{i=1}^{\infty} n_{p_i}$$

ومنه نحصل على

$$n_{p_i} = \frac{1}{e^{+\beta(\epsilon_{p_i} - \mu)} \mp 1} \quad (48.4)$$

حيث ندعو عدد الجسيمات التي تحتجز الحالة $|p_i\rangle$ بتوزيع بوز (حالة الإشارة السالبة) و توزيع فرمي (حالة الإشارة الموجبة).

تمرين:

بين أن متوسط الإسكان $\langle n_q \rangle$ للحالة $|q\rangle$ في حالة البوزونات يعطي

$$\langle n_q \rangle = \frac{1}{e^{+\beta(\epsilon_q - \mu)} - 1}$$

وذلك إنطلاقاً من حساب

$$\langle n_q \rangle = \text{Tr}\{\hat{\rho}_G \hat{n}_q\}$$

أعد الحساب من أجل الفرميونات.
الحل:

$$\begin{aligned}
 \langle n_q \rangle &= \text{Tr}\{\hat{\rho}_G \hat{n}_q\} \\
 &= \sum_{n_{p_1}} \cdots \sum_{n_q} \cdots \sum_{n_{p_\infty}} \langle n_{p_1} \cdots n_q \cdots n_{p_\infty} | \frac{e^{-\beta(\hat{H}-\mu\hat{N})} \hat{n}_q}{Z_G} | n_{p_1} \cdots n_q \cdots n_{p_\infty} \rangle \\
 &= \frac{1}{Z_G} \sum_{n_{p_1}} \cdots \sum_{n_q} \cdots \sum_{n_{p_\infty}} e^{-\beta \sum_{i=1}^{\infty} (\varepsilon_{p_i} - \mu) n_{p_i}} n_q \\
 &= \frac{\sum_{n_{p_1}} e^{-\beta(\varepsilon_{p_1} - \mu) n_{p_1}} \sum_{n_{p_2}} e^{-\beta(\varepsilon_{p_2} - \mu) n_{p_2}} \cdots \sum_{n_q} e^{-\beta(\varepsilon_q - \mu) n_q} n_q \cdots \sum_{n_{p_\infty}} e^{-\beta(\varepsilon_{p_\infty} - \mu) n_{p_\infty}}}{\sum_{n_{p_1}} e^{-\beta(\varepsilon_{p_1} - \mu) n_{p_1}} \sum_{n_{p_2}} e^{-\beta(\varepsilon_{p_2} - \mu) n_{p_2}} \cdots \sum_{n_q} e^{-\beta(\varepsilon_q - \mu) n_q} \cdots \sum_{n_{p_\infty}} e^{-\beta(\varepsilon_{p_\infty} - \mu) n_{p_\infty}}}
 \end{aligned}$$

بإختزال جميع الحدود ما عدا الحد المرافق لـ n_q نجد:

$$\langle n_q \rangle = \frac{\sum_{n_q} e^{-\beta(\varepsilon_q - \mu) n_q} n_q}{\sum_{n_q} e^{-\beta(\varepsilon_q - \mu) n_q}}.$$

بوضع $x = \beta(\varepsilon_q - \mu)$ وأخذ $n_q = 0, 1, 2, \dots, \infty$ نجد في حالة البوزونات

$$\begin{aligned}
 \langle n_q \rangle &= -\frac{\partial}{\partial x} \ln \sum_{n_q=0}^{\infty} e^{-x n_q} \\
 &= -\frac{\partial}{\partial x} \ln \sum_{n_q=0}^{\infty} (e^{-x})^{n_q} \\
 &= -\frac{\partial}{\partial x} \ln \frac{1}{1 - e^{-x}} \\
 &= +\frac{\partial}{\partial x} \ln(1 - e^{-x}) \\
 &= \frac{e^{-x}}{1 - e^{-x}} \\
 &= \frac{1}{e^x - 1} = n_q \tag{49.4}
 \end{aligned}$$

• يمكن كذلك الوصول إلى نتيجة الطاقة الداخلية $E = \sum_{i=1}^{\infty} \varepsilon_{p_i} n_{p_i}$ وذلك إنطلاقاً من العبارة التالية

$$E = \bar{E} = -\frac{\partial}{\partial \beta} \ln Z_G + \mu N$$

نقوم بالحساب لأجل الفرميونات ،

$$\begin{aligned}
 E &= -\frac{\partial}{\partial \beta} \ln Z_G^F + \mu N^F \quad (50.4) \\
 &= -\frac{\partial}{\partial \beta} \sum_{i=1}^{\infty} \ln \left[1 + e^{-\beta(\varepsilon_{p_i} - \mu)} \right] + \mu N^F \\
 &= -\sum_{i=1}^{\infty} \frac{-(\varepsilon_{p_i} - \mu) e^{-\beta(\varepsilon_{p_i} - \mu)}}{1 + e^{-\beta(\varepsilon_{p_i} - \mu)}} + \mu \sum_{i=1}^{\infty} \frac{1}{e^{+\beta(\varepsilon_{p_i} - \mu)} + 1} \\
 &= \sum_{i=1}^{\infty} \frac{\varepsilon_{p_i} - \mu + \mu}{e^{+\beta(\varepsilon_{p_i} - \mu)} + 1} \\
 &= \sum_{i=1}^{\infty} \varepsilon_{p_i} \underbrace{\frac{1}{e^{+\beta(\varepsilon_{p_i} - \mu)} + 1}}_{n_{p_i}} = \sum_{i=1}^{\infty} \varepsilon_{p_i} n_{p_i}
 \end{aligned}$$

• إذن $n_{p_i} = n_{p_i}(\varepsilon_{p_i}, T, \mu)$ هي دالة توزيع تشير إلى عدد الجسيمات في الحالة $|p_i\rangle$ عند درجة حرارة T وكمون كيميائي μ .

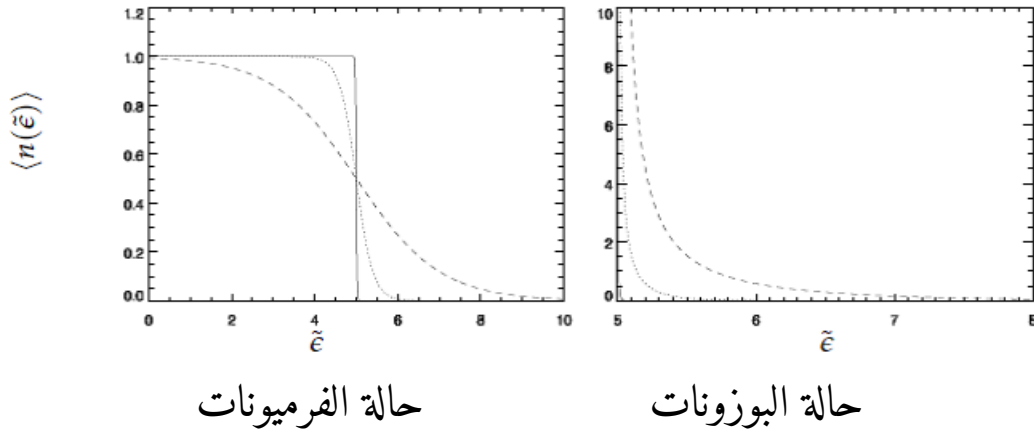
• يمثل الشكل (1.4) دالة التوزيع $\langle n(\tilde{\varepsilon}) \rangle$ لكل من حالة الفرميونات والبوزونات على التوالي:

$$\langle n(\tilde{\varepsilon}) \rangle = \frac{1}{e^{(\tilde{\varepsilon} - \bar{\mu})/kT} \mp 1}$$

- في حالة الفرميونات ولأجل $kT = 0.01$ أي عند درجات حرارة منخفضة حيث تأخذ دالة التوزيع شكل دالة العتبة بحيث تقفز من 1 إلى 0 عند $\tilde{\varepsilon} = \bar{\mu}$ ، وبالتالي لأجل $T \rightarrow 0$ فإن جميع الحالات $\tilde{\varepsilon} < \bar{\mu}$ تكون مملوءة بجسيم واحد في كل حالة حسب مبدأ الإقصاء لباولي ولا يوجد حالات مشغولة عند قيم أعلى من $\tilde{\varepsilon} = \bar{\mu}$. عند رفع درجة الحرارة (طاقة حرارية) فإن حدة دالة العتبة تنقص شيئاً فشيئاً مما يسمح بإثارة الجسيمات التي لها $\tilde{\varepsilon} > \bar{\mu}$.

- في حالة البوزونات، إذا كانت $\tilde{\varepsilon} < \bar{\mu}$ فإن هذا يعني أن $e^{(\tilde{\varepsilon} - \bar{\mu})/kT} < 1$ وبالتالي $\langle n(\tilde{\varepsilon}) \rangle$ تصبح سالبة!، نترك هذه النقطة والتي سوف نتعلم المزيد حولها عند التطرق إلى تكثيف بوز-أنشتاين. لما $\tilde{\varepsilon} = \bar{\mu}$ فإن $\langle n(\tilde{\varepsilon}) \rangle$ تتوّل إلى مالانهاية. أما إذا كانت $\tilde{\varepsilon} > \bar{\mu}$ فإن $\langle n(\tilde{\varepsilon}) \rangle$ تضحّل أسرع كلما إنخفضت درجة الحرارة أكثر.

• يتوّل كل من توزيع فرمي وبوز عند درجات حرارة معتبرة ($\tilde{\varepsilon} \gg \bar{\mu}$) إلى توزيع



شكل 1.4: منحنى دالة التوزيع $\langle n(\tilde{\epsilon}) \rangle$ بدلالة $\tilde{\epsilon}$ لأجل كمون كيميائي $\tilde{\mu} = 5$ وقيم مختلفة لـ kT حيث منحنى الخط المتصل هو لأجل $kT = 0.01$ و الخط المنقط هو لأجل $kT = 0.2$ أما الخط المتقطع فهو لأجل $kT = 1$.

بولتزمان - ماكسويل الكلاسيكي

$$\langle n(\tilde{\epsilon}) \rangle = \frac{1}{\underbrace{e^{\tilde{\epsilon}/kT}}_{\gg 1} e^{-\tilde{\mu}/kT} \mp 1}$$

$$\Rightarrow \langle n(\tilde{\epsilon}) \rangle^{BM} = e^{-(\tilde{\epsilon}-\tilde{\mu})/kT} \quad (51.4)$$

4.3.4 النهاية الكلاسيكية

• نعود إلى عبارة الكمون الترموديناميكي الأكبر

$$\Phi = \pm kT \sum_{i=1}^{\infty} \ln[1 \mp e^{-\beta(\epsilon_{p_i} - \mu)}]$$

حيث نذكر أن الإشارة التي في الأعلى هي للبوزونات والإشارة التي في الأسفل للفرميونات.

• نوضع $y = e^{-\beta(\epsilon_{p_i} - \mu)}$ ثم نقوم بنشر اللوغاريتم لأجل $y \ll 1$ (لأجل درجات حرارة

معتبرة $\bar{\epsilon} > \bar{\mu}$ ومنه $\bar{\epsilon} - \bar{\mu}$ كبير):

$$\begin{aligned} \ln(1 \mp y) &= \ln(1) + \left. \frac{\partial \ln(1 \mp y)}{\partial y} \right|_{y=0} y + \dots \\ &= 0 + \left. \frac{\mp 1}{1 \mp y} \right|_{y=0} y + \dots \\ &= \mp y = \mp e^{-\beta(\epsilon_{p_i} - \mu)} \\ \Rightarrow \Phi &= \pm kT \sum_{i=1}^{\infty} [\mp e^{-\beta(\epsilon_{p_i} - \mu)}] = -kT \sum_{i=1}^{\infty} [e^{-\beta(\epsilon_{p_i} - \mu)}] \quad (52.4) \end{aligned}$$

نلاحظ أن الفرق بين الفرميونات والبوزونات يختفي عند النهاية الكلاسيكية.

• النتيجة (52.4) هي بالفعل النتيجة المعروفة لغاز مثالي كلاسيكي وذلك إذا عوضنا $\epsilon_{p_i} = \bar{p}_i^2/2m$ وقاربنا الجمع على الحالات الممكنة إلى التكامل التالي:

$$\boxed{\sum_i F(\bar{p}_i) \rightarrow \frac{g_s V}{(2\pi\hbar)^3} \int d^3 p F(\bar{p}_i)} \quad (53.4)$$

حيث $g_s = 2s + 1$ هي درجة إنحلال الف . .

• بأخذ معامل الإنفلات $z = e^{\beta\mu}$ فإن العبارة (52.4) تصبح

$$\begin{aligned} \Phi &= -kT \frac{g_s V}{(2\pi\hbar)^3} \int d^3 p z e^{-\beta \bar{p}^2/2m} \\ &= -\frac{z}{\beta} \frac{g_s V}{(2\pi\hbar)^3} 4\pi \int_0^{\infty} p^2 e^{-\beta \bar{p}^2/2m} dp \\ &= -\frac{z}{\beta} \frac{g_s V}{(2\pi\hbar)^3} 4\pi \left[-\frac{1}{2} \frac{\partial}{\partial \alpha} \int_{-\infty}^{\infty} e^{-\alpha \bar{p}^2} dp \right] \\ &= -\frac{z}{\beta} \frac{g_s V}{(2\pi\hbar)^3} 4\pi \left[-\frac{1}{2} \pi^{1/2} \left(-\frac{1}{2} \underbrace{\alpha^{-3/2}}_{(2mkT)^{3/2}} \right) \right] \\ &= -\frac{z}{\beta} g_s V \underbrace{\frac{(2\pi mkT)^{3/2}}{h^3}}_{1/\lambda^3} = -\frac{z g_s V}{\beta \lambda^3} \quad (54.4) \end{aligned}$$

حيث $\lambda = h/\sqrt{2\pi mkT}$ هو الطول الموجي الحراري. لأجل $s = 0$ وبالتالي $g_s = 1$ نجد نفس النتيجة الكلاسيكية التي تحصلنا عليها في حالة غاز مثالي.

5.3.4 النهاية المستمرة

- نعتبر الآن النهاية المستمرة والمعطاة بالعلاقة (53.4) - بالرغم من أننا في ميكانيك الكم لكن قد تستدعي الظروف إستعمال النهاية المستمرة - ولا شروط تفرضها على $y = e^{-\beta(\epsilon_{p_i} - \mu)}$ بالإضافة إلى تعويض $\epsilon_{p_i} = \bar{p}_i^2/2m$
- بأخذ هذه الإعتبارات فإن القيمة المتوسطة لعدد الجسيمات $\bar{N} = N$ حيث العلاقة (37.4) تصبح:

$$N = \sum_{i=1}^{\infty} n_{p_i} \rightarrow N = \frac{g_s V}{(2\pi\hbar)^3} \int d^3 p n(\epsilon)$$

$$\Rightarrow N = \frac{g_s V}{(2\pi\hbar)^3} 4\pi \int_0^{\infty} p^2 n(\epsilon) dp.$$

نعبر بدلالة الطاقة ونكتب

$$\epsilon = \frac{p^2}{2m} \Rightarrow p = \sqrt{2m\epsilon}, \quad d\epsilon = \frac{p}{m} dp \Rightarrow p dp = m d\epsilon$$

ومنه

$$N = \frac{g_s V}{2^{\frac{1}{2}} \pi^{\frac{3}{2}} \hbar^3} 4\pi \int_0^{\infty} \sqrt{2m\epsilon} n(\epsilon) m d\epsilon$$

$$= \frac{g_s V m^{3/2}}{2^{1/2} \pi^2 \hbar^3} \int_0^{\infty} \frac{\epsilon^{1/2}}{e^{\beta(\epsilon - \mu)} \mp 1} d\epsilon$$

- بوضع $x = \beta\epsilon$ وأخذ معامل الإنفلات $z = e^{\beta\mu}$ وطول الموجي الحراري $\lambda = h/\sqrt{2\pi m k T}$ والحجم النوعي $v = V/N$ نجد:

$$\frac{N}{V} = \frac{1}{v} = \frac{g_s m^{3/2}}{2^{1/2} \pi^2 \hbar^3} \int_0^{\infty} \sqrt{x} \frac{dx}{\beta} \frac{1}{e^{xz-1} \mp 1}$$

$$= \frac{g_s m^{3/2}}{2^{1/2} \pi^2} \frac{(2\pi)^3}{h^3} \frac{1}{\beta^{3/2}} \int_0^{\infty} \frac{x^{1/2} dx}{e^{xz-1} \mp 1}$$

$$= \frac{2g_s}{\pi^{1/2}} \frac{1}{\lambda^3} \int_0^{\infty} \frac{x^{1/2} dx}{e^{xz-1} \mp 1}$$

$$= \frac{g_s}{\lambda^3} \begin{cases} g_{3/2}(z) & \text{لأجل البوزونات} \\ f_{3/2}(z) & \text{لأجل الفرميونات} \end{cases} \quad (55.4)$$

حيث

$$\left. \begin{matrix} g_\nu(z) \\ f_\nu(z) \end{matrix} \right\} = \frac{1}{\Gamma(\nu)} \int_0^{\infty} \frac{x^{\nu-1} dx}{e^{xz-1} \mp 1} \quad (56.4)$$

$\Gamma(\nu)$ هي دالة غاما (تعرفنا عليها في الأعمال الموجهة) حيث $\Gamma(3/2) = \sqrt{\pi}/2$.

• يمكن التعبير عن الكمون الترموديناميكي الأكبر بدلالة الدوال $g_\nu(z)$ و $f_\nu(z)$ كما يلي:

$$\Phi = -\frac{g_s V k T}{\lambda^3} \begin{cases} g_{5/2}(z) & \text{لأجل البوزونات} \\ f_{5/2}(z) & \text{لأجل الفرميونات} \end{cases} \quad (57.4)$$

• نستنبط معادلة الحالة من العلاقة

$$-PV = V \left(\frac{\partial \Phi}{\partial V} \right)_{T, \mu} \Rightarrow PV = -\Phi$$

ومنه معادلة الحالة لنظام بوز أو فرمي المثالي عند النهاية المستمرة

$$PV = -\Phi = \underbrace{\frac{g_s V / N}{\lambda^3} \begin{cases} g_{5/2}(z) & \text{لأجل البوزونات} \\ f_{5/2}(z) & \text{لأجل الفرميونات} \end{cases}}_{\text{التأثير الكمي} \rightarrow \neq 1} \times NkT \quad (58.4)$$

وهي تختلف عن عبارة الغاز المثالي الكلاسيكي $PV = NkT$ بمعامل التأثير الكمي والذي يختلف عن الواحد وهو يعتمد على طبيعة الجسيمات (فرميونات أو بوزونات). هذا التأثير الكمي هو الذي يؤدي إلى ظهور خصائص جديدة للمادة.

• يمكن إيجاد عبارة الطاقة الكلية $\sum_i \varepsilon_{p_i} n_{p_i}$ عند نهاية المستمرة كما يلي :

$$\begin{aligned} E(T, \mu, V) &= \frac{g_s V m^{3/2}}{\sqrt{2} \pi^2 \hbar^3} \int_0^\infty \frac{\varepsilon^{3/2} d\varepsilon}{e^{\beta(\varepsilon - \mu)} \mp 1} \\ &= \frac{3g_s V k T}{2\lambda^3} \begin{cases} g_{5/2}(z) & \text{لأجل البوزونات} \\ f_{5/2}(z) & \text{لأجل الفرميونات} \end{cases} \end{aligned} \quad (59.4)$$

وهي معادلة الحالة الكالورية the caloric equation of state لغاز بوز او فرمي المثالي،

$$E = \underbrace{\frac{g_s V / N}{\lambda^3} \begin{cases} g_{5/2}(z) & \text{لأجل البوزونات} \\ f_{5/2}(z) & \text{لأجل الفرميونات} \end{cases}}_{\text{التأثير الكمي} \rightarrow \neq 1} \times \frac{3}{2} NkT \quad (60.4)$$

نلاحظ أنه عندما نقارن العلاقتين (58.4) و (60.4) نجد نفس العلاقة المعروفة في الغاز المثالي الكلاسيكي،

$$\Rightarrow PV = \frac{2}{3}E$$

وهذا يعني أنها صحيحة بالنسبة لغاز فرمي أو بوز المثالي على الرغم من أن العلاقتين (58.4) و (60.4) مختلفتين عن حالة الغاز المثالي الكلاسيكي.

4.4 تمارين

التمرين الأول :

تعطى مصفوفتي الكثافة التاليتين:

$$\hat{\rho}_1 = \frac{1}{2}(|+\rangle\langle+| + |-\rangle\langle-|) \quad (1)$$

$$\hat{\rho}_2 = \frac{1}{2}[|+\rangle\langle+| + |+\rangle\langle-| + |-\rangle\langle+| + |-\rangle\langle-|] \quad (2)$$

أي منهما تمثل الحالة النقية؟

التمرين الثاني :

يعطى مؤثر مصفوفة الكثافة التالية:

$$\hat{\rho} = \cos^2(\theta/2) |+\rangle\langle+| + \sin^2(\theta/2) |-\rangle\langle-| + \cos(\theta/2) \sin(\theta/2) e^{-i\varphi} |+\rangle\langle-| + \cos(\theta/2) \sin(\theta/2) e^{i\varphi} |-\rangle\langle+|$$

بين أنه يمثل مؤثر مصفوفة الكثافة للحالة النقية.

التمرين الثالث :

نفترض أن لدينا مصفوفة الكثافة التالية:

$$\hat{\rho} = \frac{1}{4} \begin{pmatrix} 2 & 1 & 1 \\ 1 & 1 & 0 \\ 1 & 0 & 1 \end{pmatrix},$$

(1) هل $\hat{\rho}$ مؤثر مصفوفة كثافة؟

(2) أحسب الأنتروبي S لـ $\hat{\rho}$ وإستنتج ماإذا كانت نقية أم مختلطة؟

(3) نعتبر الآن مشاهد \hat{A} :

$$\hat{A} = \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & -1 \end{pmatrix}$$

أحسب القيمة المتوسطة $\langle \hat{A} \rangle$ والانحراف التربيعي $(\Delta \hat{A})^2$.

التمرين الرابع :

تعطى مصفوفة الكثافة لجسيمات ذات السبين $\frac{1}{2}$ في الأساس $\{|+\rangle, |-\rangle\}$ كالتالي:

$$\hat{\rho} = \begin{pmatrix} \frac{1}{4} & n \\ n^* & p \end{pmatrix}$$

حيث * تعني مرافق العدد n .

(1) ما القيمة التي يجب أن يأخذها p لتكون $\hat{\rho}$ مصفوفة كثافة؟

(2) ماهي القيمة التي يجب أن تأخذها n لتكون $\hat{\rho}$ مصفوفة كثافة للحالة النقية .

(3) نعتبر الحالة النقية $|\Psi\rangle = \frac{a}{\sqrt{2}}|+\rangle + \frac{b}{\sqrt{2}}|-\rangle$ التي من أجلها عرفنا $\langle \Psi | \Psi \rangle = \hat{\rho}$ المذكورة اعلاه. أوجد قيمة المعاملين a و b عندما تأخذ n أقصى قيمة حقيقية ممكنة لها.

التمرين الخامس :

ليكن لدينا نظام مكون من N هزاز توافقي متماثل غير مرتبط أو مرتبط ترابطا ضعيفا بحيث نهمل التفاعلات فيما بينها. يكتب الهاملتون الموافق لهزاز واحد كما يلي:

$$\hat{H} = \hbar\omega(\hat{n} + \frac{1}{2})$$

\hat{n} هو مؤثر عدد الحالات المحجوزة بحيث

$$\hat{n}|n\rangle = n|n\rangle, \quad n = 0, 1, 2, 3, \dots$$

(1) أحسب دالة التجزئة القانونية $Z_1(T)$.

(2) أحسب متوسط الطاقة لنظام $\bar{E} = -\partial \ln Z / \partial \beta$ حيث $Z = [Z_1]^N$.

التمرين السادس :

يكتب مؤثر هاملتون التفاعل بين العزم المغناطيسي لثنائي القطب $\hat{\mu} = \frac{\mu}{\hbar} \hat{S}$ لجسيم ذو سبين $S = 1$ والحقل المغناطيسي $\vec{B} = B_0 \vec{e}_z$ كالتالي:

$$\hat{H} = -\hat{\mu} \cdot \vec{B} = -\frac{\mu}{\hbar} B_0 \hat{S}_z$$

حيث $\langle \hat{S}_z | S m \rangle = \hbar m | S m \rangle$ ، أين تأخذ m القيم التالية $m = -1, 0, +1$.

أحسب

1. دالة التجزئة $Z(T, B, 1)$ لجسيم منفرد بدلالة kT و $\varepsilon = \mu B_0$ انطلاقاً من العبارة التالية:

$$Z(T, B, 1) = \text{Tr}\{e^{-\beta\hat{H}}\}.$$

2. القيمة المتوسطة $\langle \hat{S}_z \rangle$.

3. القيمة المتوسطة لطاقة جسيم منفرد \bar{E} . ثم استنتج متوسط طاقة لـ N جسيم.

التمرين السابع:

يكتب الأنتروبي لغاز إلكترونات غير متفاعلة فيما بينها كما يلي:

$$S = -k \sum_i [f_i \ln f_i + (1 - f_i) \ln(1 - f_i)]$$

حيث $f_i = n(\varepsilon_{p_i}) = 1 / (\exp[-\beta(\varepsilon_{p_i} - \mu)] + 1)$ عدد احتمالات فرمي. من خلال هذه العبارة توصل إلى عبارة الأنتروبي لأجل غاز مثالي كلاسيكي ($T \rightarrow \infty$) التالية:

$$S = Nk \left[\frac{5}{2} - \ln \left(\frac{n\lambda^3}{g_s} \right) \right]$$

إستعن بحالات الدفع الخطي والتبديل الجمع إلى:

$$\sum_p \rightarrow \frac{Vg_s}{(2\pi\hbar)^3} \int d^3p$$

التمرين الثامن:

إنطلاقاً من عبارة الطاقة الكلية

$$E = \sum_i \varepsilon_{p_i} n_{p_i}$$

بين أن عند نهاية المستمرة (استبدل الجمع على الحالات بالتكامل على الطاقة) تكتب كما يلي:

$$\begin{aligned} E(T, \mu, V) &= \frac{g_s V m^{3/2}}{\sqrt{2\pi^2 \hbar^3}} \int_0^\infty \frac{\varepsilon^{3/2} d\varepsilon}{e^{\beta(\varepsilon - \mu)} \mp 1} \\ &= \frac{3g_s V kT}{2\lambda^3} \begin{cases} g_{5/2}(z) & \text{لأجل البوزونات} \\ f_{5/2}(z) & \text{لأجل الفرميونات} \end{cases} \end{aligned} \quad (61.4)$$

التمرين التاسع:

إنطلاقاً من عبارة متوسط الطاقة الداخلية،

$$E = -\frac{\partial}{\partial \beta} \ln Z_G + \mu N$$

بين أن

$$E = \sum_{i=1}^{\infty} \varepsilon_{p_i} n_{p_i}$$

وذلك لأجل $n_{p_i} = 1 / (\exp[+\beta(\varepsilon_{p_i} - \mu)] - 1)$ دالة التوزيع للبوزونات.

الملاحق ا

علاقة ستيرلينغ

$$n! \approx \sqrt{2\pi n} n^n e^{-n} \quad (1.1)$$

$$\begin{aligned} \ln n! &\approx \ln[\sqrt{2\pi n} n^n e^{-n}] \\ &\approx \ln[(2\pi n)^{1/2}] + \ln n^n + \ln e^{-n} \\ &\approx \frac{1}{2} \ln n + \frac{1}{2} \ln[2\pi] + n \ln n - n \\ &\approx \left(\frac{1}{2} + n\right) \ln n - n \\ &\approx n \ln n - n \end{aligned} \quad (2.1)$$

الملاحق ب

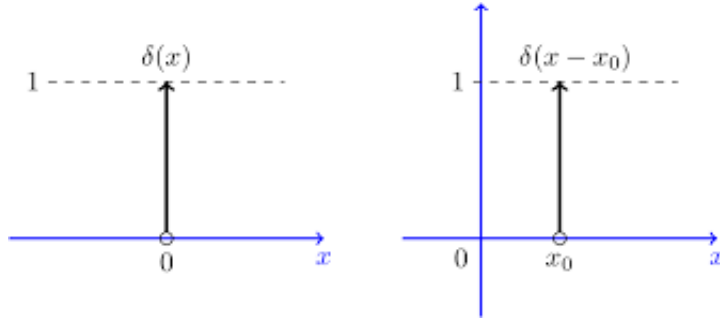
دالة دلتا ديراك

تعرف دالة دلتا ديراك على أنها توزيع له ارتفاع لا متناهي وعرض ضيق جدا بحيث المساحة تساوي الواحد. رياضيا تكتب دالة دلتا بحيث ذروة عند المبدأ كما يلي

$$\delta(x) = \begin{cases} +\infty, & x = 0 \\ 0, & x \neq 0 \end{cases} \quad \text{و} \quad \int_{-\infty}^{\infty} \delta(x) dx = 1. \quad (1.ب)$$

أو عند نقطة x_0 كما يلي

$$\delta(x - x_0) = \begin{cases} +\infty, & x = x_0 \\ 0, & x \neq x_0 \end{cases} \quad \text{و} \quad \int_{-\infty}^{\infty} \delta(x - x_0) dx = 1. \quad (2.ب)$$



شكل ب.1: تمثيل البياني لدالة دلتا ديراك.

بعض خصائص $\delta(x)$ المفيدة في الحسابات

$$\delta(ax) = \frac{1}{|a|} \delta(x).$$

$$\delta(x) = \delta(-x)$$

$$\delta'(x) = -\delta'(-x)$$

$$x^n \delta(x) = 0 \quad \forall n > 0, x \in \mathbb{R}$$

كذلك

$$(x - a)^n \delta(x - a) = 0 \quad \forall n > 0$$

$$\delta(ax - b) = |a|^{-1} \delta(x - (b/a)) \quad \forall a \neq 0$$

هنا إستعملنا الخاصية الأولى.

$$\delta(x^2 - a^2) = \frac{1}{2|a|} [\delta(x + a) + \delta(x - a)]$$

$$\delta(x) = \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{+\infty} e^{-ixk} dk$$

دالة دلتا في ثلاث أبعاد تكتب كما يلي

$$\delta(\vec{r} - \vec{r}_0) = \delta(x - x_0) \delta(y - y_0) \delta(z - z_0)$$

حيث $\vec{r} = x\vec{i} + y\vec{j} + z\vec{k}$ و $\vec{r}_0 = x_0\vec{i} + y_0\vec{j} + z_0\vec{k}$ هو موضع الذرورة. كما أن الشرط التالي

$$\int_{\text{على كامل الفضاء}} \delta(\vec{r}) d\tau = 1.$$

يجب أن يكون محقق.

ليكن لدينا دالة $f(x)$ مستمرة، إن ضرب $f(x)$ في $\delta(x - x_0)$ يعطي

$$f(x) \delta(x - x_0) = f(x_0) \delta(x - x_0) \quad (3.ب)$$

والتكامل يعطي

$$\int_{-\infty}^{\infty} f(x) \delta(x - x_0) dx = f(x_0) \quad (4.ب)$$

تحويل فوري ل $\delta(x)$ يعطي

$$\int_{-\infty}^{\infty} e^{ixk} \delta(x - x_0) dx = e^{ix_0k} \quad (5.ب)$$

• مشتقة دالة العتبة $\Theta(x - x_0)$ تُعطي

$$\frac{d\Theta(x - x_0)}{dx} = \delta(x - x_0)$$

حيث

$$\Theta(x) = \begin{cases} 1 & x \geq 0, \\ 0 & x < 0 \end{cases} \quad (\text{ب.6})$$

الملاحق ج

طريقة مضاريب لاغرانج

طريقة مضاريب لاغرانج هي تقنية رياضية تستخدم في إيجاد القيم العظمى/الدنيا لدالة متعددة المتغيرات $f(x_1, x_2, \dots, x_n)$ بحيث تخضع لقيود (أو شروط) من الشكل

$$g_i(x_1, x_2, \dots, x_n) = u_i, \quad (i = 1, 2, 3, \dots, M), \quad (1.ج)$$

نعرف الآن دالة أخرى (تسمى دالة لاغرانج) على النحو التالي،

$$F(x_1, x_2, \dots, x_n, \lambda_1, \lambda_2, \dots, \lambda_M) = f(x_1, x_2, \dots, x_n) - \sum_{i=1}^M \lambda_i (g_i(x_1, x_2, \dots, x_n) - u_i) \quad (2.ج)$$

حيث $\lambda_1, \lambda_2, \dots, \lambda_M$ تدعى بمضاريب لاغرانج. يتم إيجاد القيم العظمى/الدنيا $x_1^*, x_2^*, \dots, x_n^*$ و تحديد قيم $\lambda_1, \lambda_2, \dots, \lambda_M$ من خلال حل المعادلات التالية،

$$\partial F / \partial x_i = 0 \quad (i = 1, \dots, n) \quad (3.ج)$$

$$\partial F / \partial \lambda_j = 0 \quad (j = 1, \dots, M). \quad (4.ج)$$

المراجع

- [1] F. Schwabl, Statistical Mechanics, Second Edition, Springer (2006).
- [2] R. H. Swendsen, An Introduction to Statistical Mechanics and Thermodynamics. Oxford University Press (2012).
- [3] D. Bauer Statistical Mechanics, Lecture notes, Rostock University (2016).
- [4] R. Kubo, Statistical Mechanics, Elsevier (1965).
- [5] K.P.N. Murthy, Statistical Mechanics, Lecture notes (2017).
- [6] M. Kardar, Statistical Physics of Particles, Cambridge University Press (2007).
- [7] L. Amendola, Statistical Mechanics, Lecture notes, Heidelberg University (2019).
- [8] R. K. Pathria and Paul D. Beale, Statistical Mechanics, Third Edition, Elsevier (2011).
- [9] B. Diu, C.Guthmann, D. Lederer and B. Roulet, Physique Statistique, Hermann (2001).