

بررسی ویژگی‌های ساختاری و ترمودینامیکی گاز یک‌بعدی از میله‌های سخت

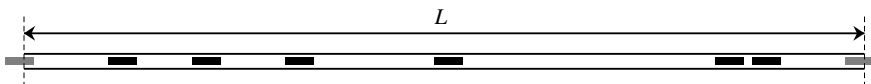
ابراهیم فولادوند (۱)، محمد مهدی شفیعی (۲)

(۱) گروه فیزیک دانشگاه زنجان؛ (۲) دانشجوی کارشناسی ارشد دانشگاه زنجان.

رفتار آماری گازی از میله‌های یک بعدی با پتانسیل سخت در هنگرد کانونی و ریزکانونی بگونه‌ای تحلیلی و همچنین با شبیه‌سازی مونت کارلو بررسی می‌شود. ویژگی‌های ترمودینامیکی و ساختاری این سامانه از میله‌ها را بدست می‌آوریم و بستگی برخی پارامترهای ماکروسکوپی سامانه را به کسر پکشد بررسی می‌کنیم.

۳ مقدمه

ویژگی‌های ترمودینامیکی گازی از ذرات با برهم‌کنش کوتاه‌برد در چندین دهه‌ی گذشته مورد علاقه‌ی برخی فیزیک‌دانان بوده است [1 و 2]. در بسیاری از موارد می‌توان با تقریب خوبی این برهم‌کنش کوتاه‌برد را بصورت کاملاً سخت گرفت. منظور از برهم‌کنش کاملاً سخت این است که دو مولکول تا هنگامی که به هم نرسیده باشند هیچ نیرویی به یکدیگر وارد نکنند و به محض تماس با هم یک نیروی برخوردی رانشی به هم وارد سازند. در این گونه موارد هندسه و شکل مولکول‌ها نقش مهمی در ویژگی‌های ترمودینامیکی و ساختاری بازی می‌کنند. در دهه‌ی پنجاه میلادی این مسئله برای گاز سه بعدی از گوی‌های سخت به روش دینامیک مولکولی بررسی شد [3]. نسخه‌ی ساده‌تر مسئله را می‌توان در بخش نظریه‌ی جنبشی کتاب‌های فیزیک پایه، مانند هالیدی-رزنیک نیز پیدا کرد [4]. البته در آن جا دینامیک مولکولی گاز سه بعدی گوی‌ها بررسی نمی‌شود، بلکه تلاش می‌گردد برخی ویژگی‌های تراپردی، مانند طول پویش آزاد میانگین یا ویژگی‌های ترمودینامیکی‌ای مانند رابطه‌ی گاز کامل $PV = NkT$ با یک سری استدلال‌های آماری بدست آورده شوند. حالت دوبعدی مسئله، یعنی قرص‌های سخت نیز در دهه‌ی شصت میلادی به روش دینامیک مولکولی



شکل ۱: گازی از میله‌های سخت در یک بعد با شرایط دوره‌ای. دوره‌ای بودن به این معنی است که همه ی کمیته‌ها تابع‌هایی تناوبی از x اند با دوره‌ی L که طول جعبه است. ذره‌ای که به رنگ خاکستری مشخص شده یک ذره است!

بررسی شده است [5]. در این جا می‌خواهیم به یک بعد پایین‌تر برویم و ببینیم در آن جا ویژگی‌های این گاز یک بعدی از ذرات سخت چگونه است. در یک بعد، ذرات را یک‌بعدی، یعنی میله‌هایی بی‌نهایت نازک با پهنای صفر می‌گیریم. اینک به بررسی کمی مسئله می‌پردازیم.

۴ صورت‌بندی مسئله

فرض می‌کنیم N میله همانند، هر یک به درازی ℓ درون یک جعبه‌ی یک بعدی (روی یک خط راست) به درازی L ($L > N\ell$) گذارده شده‌اند، به گونه‌ای که هیچ همپوشانی‌ای میان آنها وجود نداشته باشد. شرایط مرزی را دوره‌ای می‌گیریم، یعنی هر میله‌ای که از سر راست (چپ) جعبه بیرون می‌رود از سر چپ (راست) آن وارد می‌شود (نمودار ۱ را ببینید). اگر چه می‌شود دینامیک مولکولی این مسئله را بررسی کرد، ولی در این جا با روش ساده‌تر مونت کارلو مسئله را شبیه‌سازی می‌کنیم. نخست پتانسیل میان دو میله را می‌نویسیم. چنانچه x فاصله‌ی میان مرکزجرم‌های دو میله باشد داریم:

$$v(x) = \begin{cases} \infty & x < \ell \\ 0 & x > \ell \end{cases} \quad (1)$$

روشن است که پتانسیل بالا یک پتانسیل برخوردی است و دو میله تنها هنگامی به هم نیرو وارد می‌کنند که به یکدیگر برخورد کنند. انرژی پتانسیل کل را می‌توان به صورت زیر نوشت:

$$V(x_1, x_2, \dots, x_N) = \sum_i v(x_{i+1} - x_i), \quad (2)$$

که در آن x_i فاصله‌ی مرکز جرم ذره‌ی i ام از مبدا (سر چپ جعبه) و $x_{i+1} - x_i$ فاصله‌ی مرکزجرم میله‌ی i ام از میله‌ی $i + 1$ ام است. به خاطر دوره‌ای بودن مسئله داریم $x_{N+1} = x_1$ ، و همچنین اگر میله‌ی i ام

میله‌ی آخر باشد، میله‌ی $i+1$ ام را جلوی خود می‌بیند، یعنی به جای $x_{i+1} + L$ می‌گذاریم. هدف پیدا کردن فشار و نیز برخی ویژگی‌های ساختاری گاز است. البته می‌توان کمیت‌های ترمودینامیکی دیگری، مانند گنجایش (ظرفیت) گرمایی، گرانشی و ... را نیز پیدا کرد، ولی در این جا تنها به فشار بسنده می‌کنیم. نخست می‌کوشیم از روش‌های تحلیلی در مکانیک آماری فشار را پیدا کنیم. برای این کار نخست به هنگرد کانونی می‌رویم و فرض می‌کنیم گاز در دمای تعادلی T باشد.

۵ بدست آوردن تابع پارش در هنگرد کانونی

با توجه به (1) در هر پیکربندی که میله‌ها با هم همپوشانی ندارند انرژی پتانسیل دستگاه صفر است. پس عامل بولتسمان، $e^{-\beta V}$ یک می‌شود. در پیکربندی‌های همپوشانی دار که دو یا بیش از دو میله با هم همپوشانی دارند V بی‌کران می‌شود، پس عامل بولتسمان $e^{-\beta V}$ صفر می‌شود. بنا بر این کافی است در تابع پارش کانونی

$$Z_N \propto \int dx_1 dx_2 \dots dx_N e^{-\beta \sum_i v(x_{i+1} - x_i)} \quad (3)$$

تنها روی پیکربندی‌هایی انتگرال بگیریم که مرکز جرم میله‌های همسایه دست کم به اندازه‌ی ℓ از هم فاصله دارند. در این حالت داریم:

$$Z_N \propto \int dx_1 dx_2 \dots dx_N. \quad (4)$$

با معرفی $s_i = x_{i+1} - x_i$ به عنوان فاصله‌ی میان مرکز جرم‌های میله‌های i و $i+1$ در حالتی که میله‌ی i میله‌ی آخر نباشد، و $s_i = x_{i+1} + L - x_i$ در حالتی که میله‌ی i میله‌ی آخر باشد (حدود s_i ها به این صورت است: $\ell < s_i < L - N\ell$) می‌توان (4) را به صورت زیر نوشت:

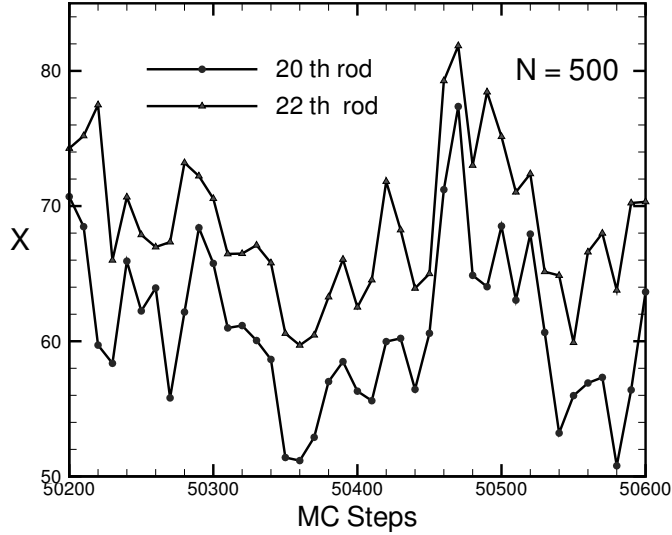
$$Z_N \propto \int_{\ell}^{L-N\ell} \dots \int_{\ell}^{L-N\ell} J ds_1 \dots ds_N, \quad (5)$$

که در آن J ژاکوبی تبدیل (x_1, x_2, \dots, x_N) به (s_1, s_2, \dots, s_N) است که برابر است با 1. حدود s_i ها از یکدیگر ناپسته هستند، بنابراین داریم

$$Z_N \propto \prod_{i=1}^N \int_{\ell}^{L-N\ell} ds_i = [L - (N+1)\ell]^N. \quad (6)$$

در حد ترمودینامیکی می‌توان به جای $N+1$ گذاشت. اینک فشار را از رابطه‌ی $P = -\frac{\partial F}{\partial L} \Big|_{N,T}$ حساب می‌کنیم ($Z = e^{-\beta F}$):

$$P = \frac{N}{\beta} \frac{\partial \ln(L - N\ell)}{\partial L} = \frac{N}{\beta(L - N\ell)} = \frac{NkT}{L - N\ell}. \quad (7)$$



شکل ۲: سری زمانی مونت کارلو مرکز میله‌های شماره‌ی ۲۰ و ۲۲ در طول ۴۰۰ گام مونت کارلو.

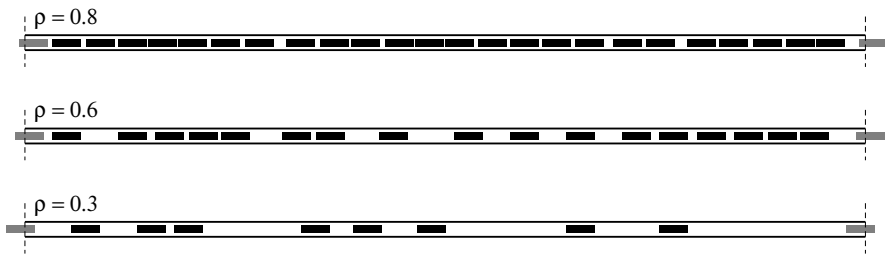
پس داریم

$$P(L - N\ell) = NkT. \quad (8)$$

رابطه‌ی (8) مانند گاز کامل است به شرطی که به جای حجم L ، حجم خالی در دسترس میله‌ها را بگذاریم که در این جا می‌شود $L - N\ell$. این نتیجه را می‌توان در هنگرد ریزکانونی نیز به دست آورد. در این جا شمار حالت‌های در دسترس هر ذره متناسب با حجم خالی، یعنی $L - N\ell$ است. شمار حالات میکروسکوپی، Ω را به طور تقریبی می‌توان این گونه نوشت: $\Omega(N, V, E) \sim (L - N\ell)^N$ که با توجه به $S = k \ln \Omega$ داریم:

$$\frac{P}{T} = \left(\frac{\partial S}{\partial L} \right)_{N,E} = \frac{\partial k \ln \Omega}{\partial L} = kN \frac{\partial \ln(L - N\ell)}{\partial L} \Big|_{N,E} = \frac{kN}{L - N\ell}. \quad (9)$$

که همان نتیجه‌ی (8) است. استدلال سرانگشتی بالا را می‌توان دقیق کرد، اما چون محاسبات به درازا می‌انجامد، آنها را در پیوست، بخش‌های ۵ و ۶، آورده ایم.



شکل ۳: یک پیکربندی نوعی میله‌ها. خط پایین مربوط است به چگالی 0.3، خط میانی مربوط است به چگالی 0.6، و خط بالا مربوط است به چگالی 0.8.

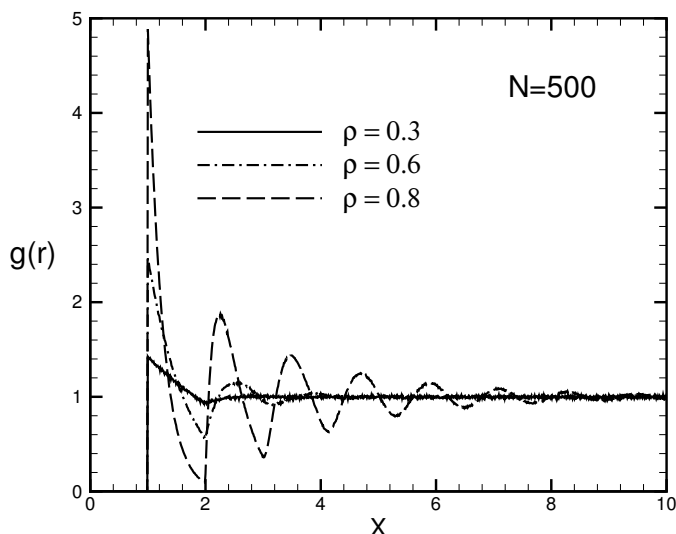
۶ شبیه‌سازی مونت کارلو

در این بخش با شبیه‌سازی مونت کارلو کمیت‌های گفته شده را پیدا می‌کنیم. در هر زیرگام مونت کارلو یکی از میله‌ها کاتوره‌ای گزیده می‌شود و مرکز جرم آن به اندازه $r \in [-\delta, \delta]$ جابجا می‌شود، که در این جا δ بیشینه‌ی جابجایی است که در این شبیه‌سازی آن را

$$\delta = 0.022 \left(\frac{L}{N} - 1 \right) N\ell \quad (10)$$

گرفته ایم تا نسبت پذیرش بین 0.3 تا 0.6 باشد. در این نوشته پارامترهای شبیه‌سازی را این گونه گرفته ایم: شمار میله‌ها $N = 500$ ، شمار گام‌های مونت کارلو $NMC = 10^5$. با توجه به شکل پتانسیل، هر زیرگام مونت کارلو یا حتماً پذیرفته می‌شود یا حتماً رد می‌شود، زیرا $W = e^{-\Delta v}$ یا صفر است یا بینهایت. پس W یا یک است (پذیرش) یا صفر است (رد). چنانچه در اثر حرکت مونت کارلو میله‌ی حرکت داده شده با میله‌های همسایه‌اش همپوشانی کند W صفر می‌شود و چنانچه همپوشانی رخ ندهد $W = 1$ می‌شود و حرکت را می‌پذیریم. شرط همپوشانی دو میله در یک بعد بسیار ساده است: اگر فاصله‌ی مرکز جرم دو میله کم‌تر از درازی میله باشد دو میله همپوشانی کرده اند و در سوای این صورت میله‌ها همپوشانی ندارند. نمودار 2 سری زمانی-مکانی مرکز جرم میله‌های شماره‌ی 20 و 22 را نشان می‌دهد. در نمودار 3 یک پیکربندی از میله‌ها نشان داده شده است. اینک به سراغ محاسبه‌ی فشار می‌رویم. چشمداشت ما این است که فشار با چگالی میله‌ها به گونه‌ای خطی افزایش یابد. معادله‌ی حالت این گاز به صورت $P(L - N\ell) = NkT$ است.

اینک ببینیم چه گونه می‌توان با کمک شبیه‌سازی مونت کارلو فشار را به دست آورد. این کار با کمک تابع توزیع فاصله‌ای، $g(x)$ که همان تابع توزیع شعاعی در یک بعد است انجام می‌گیرد. $g(x)$ چگونگی توزیع ذرات یک گاز را در فاصله‌ی x از یک ذره‌ی نوعی نشان می‌دهد. x فاصله‌ی مرکزهای دو ذره است.



شکل ۴: نمودار $g(x)$ برای چگالی‌های 0.3 و 0.6 و 0.8.

یادآوری می‌کنیم که در سه بعد و در حالت تعادل ترمودینامیکی شمار ذره‌های درون یک پوسته‌ی کروی به پهنای dr که در فاصله‌ی r از یک ذره قرار دارد عبارت است از $dn = \rho g(r) d^3r$ که در واقع تعریف تابع توزیع شعاعی، و $\rho = \frac{N}{L}$ چگالی عددی است. می‌توان نشان داد که رابطه‌ی میان فشار و تابع توزیع شعاعی به صورت زیر است که در آن پتانسیل میان دو ذره است که فاصله‌ی مرکز جرم آنها از هم r است [5]:

$$\frac{\beta P}{\rho} = 1 - \frac{\beta \rho}{2d} \int g(r) r \frac{dv(r)}{dr} dr. \quad (11)$$

در یک بعد تابع توزیع فاصله‌ای به صورت زیر تعریف می‌شود.

$$dn = 2 \rho g(x) dx, \quad (12)$$

که در آن منظور از dn میانگین شمار میله‌هایی است که فاصله‌ی مرکز جرم آنها از مرکز جرم یک میله‌ی نوعی بین x و $x + dx$ است. شکل تابع پتانسیل مانند تابع پله‌ی هویساید است. بنا بر این پتانسیل را می‌توان این گونه نوشت: $v(x) = \lim_{\gamma \rightarrow \infty} \gamma \theta(\gamma(\ell - x))$ که در آن θ تابع پله‌ی هویساید است که مشتق آن تابع دلتای دیراک می‌شود. در $d = 1$ خواهیم داشت:

$$\frac{\beta P}{\rho} = 1 + \beta \rho \int_0^L g(x) x \delta(\ell - x) dx, \quad (13)$$

که می شود [5]:

$$\frac{\beta P}{\rho} = 1 + \beta \rho \ell g(\ell). \quad (14)$$

پس اگر بتوانیم $g(\ell)$ را پیدا کنیم می توانیم فشار را از رابطه‌ی (14) پیدا کنیم. کافی است بازه‌ی L ، یعنی جعبه را به بازه‌هایی به درازای Δx بخش کنیم و ببینیم در هر پیکربندی برای یک میله‌ی نوعی، مرکز میله‌های دیگر در کدام بازه قرار دارند. سپس روی پیکربندی‌های مونت کارلو و میله‌ها میانگین‌گیری می‌کنیم. نمودار 4 تابع $g(x)$ را برای چگالی‌های گوناگون نشان می‌دهد. به دلیل کاملاً سخت بودن پتانسیل، $g(x)$ برای $x < \ell$ صفر است، زیرا هیچ دو میله‌ای در فاصله‌ی کمتر از ℓ نمی‌توانند یافت شوند. توجه داشته باشیم که گر چه $g(x)$ در $x = \ell$ صفر است، اما $\lim_{x \rightarrow \ell^+} g(x) = g(\ell^+)$ صفر نیست. به گفته‌ی درست‌تر تابع g در $x = \ell$ ناپیوسته است و در واقع در رابطه‌ی (14) باید حد راست، یعنی $g(\ell^+)$ را گذاشت. برای چگالی‌های کم و میانی، افت‌وخیزها ضعیف‌تر اند. از سوی دیگر با افزایش چگالی می‌بینیم شمار و بلندی بیشینه‌ها بیشتر می‌شود. این بدان معنی است که دستگاه ساختارمندتر و به جامد نزدیکتر شده است. تابع $g(x)$ در ℓ^+ برای چند مقدار ρ حساب شده است. فشار با گذاشتن ρ و $g(\ell^+)$ در معادله‌ی (14) به دست می‌آید. (توجه داشته باشیم که یکای انرژی را به گونه‌ای گرفته‌ایم که $\beta = 1$ شود.) از سوی دیگر از رابطه‌ی تحلیلی (8) می‌توان فشار را برای همان چگالی‌ها به دست آورد. جدول زیر اینها را برای چند مقدار ρ نشان می‌دهد.

Analytic P	MC P	$g(\ell^+)$	ρ
0.428	0.428	1.424	0.3
1.5	1.488	2.467	0.6
4.0	3.927	4.886	0.8

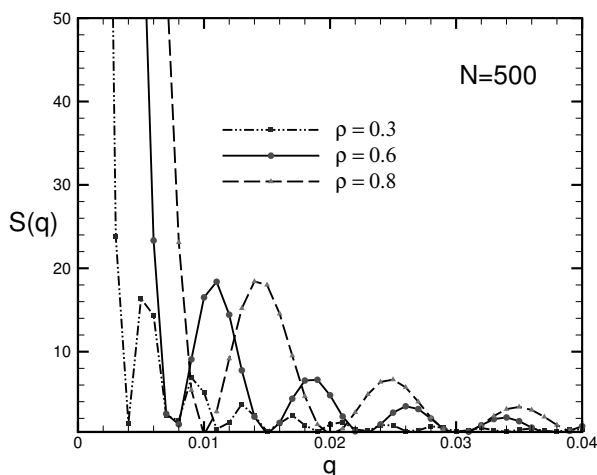
همان گونه که دیده می‌شود همخوانی بسیار خوبی میان نتایج شبیه‌سازی و حل دقیق تحلیلی وجود دارد.

در نمودار 5 تابع ساختار ایستایی کشیده شده است:

$$S(q) = \frac{1}{N} \left\langle \sum_{j=1}^N e^{i q x_j} \right\rangle. \quad (15)$$

می‌بینیم در چگالی‌های زیاد $S(q)$ چند بیشینه دارد که بیانگر پیدایش ساختار در سامانه است.

پیوست‌ها



شکل ۵: تابع ساختار ایستایی $S(q)$ برای چگالی‌های 0.3 و 0.6 و 0.8.

۷ هنگرد ریزکانونی

از آن جا که آزمایش در شرایط انرژی ثابت چندان فیزیکی نیست، هنگرد ریزکانونی کمتر مورد توجه قرار می‌گیرد. مردم بیشتر دوست دارند شرایطی که N و V و T در دسترسشان است را بررسی کنند، از این رو معمولاً هنگرد کانونی را به کار می‌برند. اما در دینامیک مولکولی هنگرد ریزکانونی می‌تواند سودمند باشد، از این رو گاهی به آن هنگرد دینامیک مولکولی نیز می‌گویند. در این هنگرد برای به دست آوردن تعداد ریزحالت‌های دستگاه در انرژی E که آن را با Ω نشان می‌دهیم، بهتر است از حجم بخشی از فضای فاز که انرژی آن کمتر یا برابر با E است مشتق بگیریم. کمیّت اخیر، که آن را با ω نشان می‌دهیم از رابطه‌ی زیر به دست می‌آید:

$$\omega = \frac{1}{h^{3N} N!} \int_{\mathcal{H} \leq E} d^N \vec{r} d^N \vec{p} \theta [E - \mathcal{H}]. \quad (16)$$

در رابطه‌ی بالا \mathcal{H} هامیلتونی است، h ثابتی از جنس تکانه‌ی زاویه‌ای است، و θ تابع پله است. Ω را می‌توان، به صورت زیر، از روی ω به دست آورد:

$$\Omega = \frac{1}{\sigma_0} \frac{\partial \omega}{\partial E}. \quad (17)$$

در رابطه‌ی بالا σ_0 کمیّت از جنس سطح یک ابرسطح در فضای $6N$ بعدی است که مقدار آن را برای سادگی 1 می‌گیریم. برای جزئیات بیشتر نگاهی به [6] بیندازید. هامیلتونی را می‌توان به دو بخش انرژی

جنبشی و انرژی پتانسیل بخش کرد:

$$\mathcal{H} = \mathcal{H}(\vec{r}_1, \vec{p}_1; \dots, \vec{r}_N, \vec{p}_N) = E_k(\vec{p}_1, \dots, \vec{p}_N) + \mathcal{U}(\vec{r}_1, \dots, \vec{r}_N). \quad (18)$$

بنا بر این خواهیم داشت:

$$\Omega = \frac{1}{h^{3N} N!} \int d^N \vec{r} d^N \vec{p} \delta[E - \mathcal{H}]. \quad (19)$$

میانگین هر کمیت دلخواه $A(\vec{r}_1, \vec{p}_1; \dots; \vec{r}_N, \vec{p}_N)$ با رابطه‌ی زیر داده می‌شود:

$$\langle A \rangle = \frac{1}{h^{3N} N!} \int d^N \vec{r} d^N \vec{p} A(\vec{r}_1, \vec{p}_1; \dots; \vec{r}_N, \vec{p}_N) \delta[E - \mathcal{H}]. \quad (20)$$

کمیت‌های ماکروسکوپی فیزیکی از روی آنتروپی به دست می‌آیند که رابطه‌اش با Ω چنین است:

$$S = k \ln \Omega. \quad (21)$$

۸ انتگرال‌گیری روی تکانه

در بعضی هنگرها، انتگرال‌گیری روی تکانه در فضای فاز امکان‌پذیر است اما در هنگرد ریزکانونی، به دلیل این که مکان‌ها و تکانه‌ها در تابع دلتا به هم جفت شده‌اند، انتگرال‌گیری سراسر امکان‌پذیر نیست. اما این دو می‌توانند با تبدیل لاپلاس از یکدیگر جدا شوند. این کار در سه گام انجام می‌شود:

۱. از ω نسبت به انرژی کل، E ، تبدیل لاپلاس می‌گیریم.

۲. روی تکانه‌ها انتگرال‌گیری می‌کنیم.

۳. تبدیل وارون لاپلاس را روی نتیجه‌ی انتگرال می‌زنیم.

در گام نخست می‌خواهیم از معادله‌ی (16) تبدیل لاپلاس بگیریم. این کار باعث شکسته شدن بستگی \vec{p} و \vec{r} می‌شود:

$$L[\omega] = \frac{1}{h^{3N} N!} \int d^N \vec{r} d^N \vec{p} \int ds \frac{1}{s} e^{-sE} e^{-s\mathcal{U}}. \quad (22)$$

اینک انتگرال روی تکانه‌ها بسادگی محاسبه می‌شود و از $L[\omega]$ با گرفتن تبدیل وارون لاپلاس ω به دست می‌آید. این محاسبات در [1] به طور کامل انجام شده‌اند. به این ترتیب برای ω خواهیم داشت:

$$\omega = \left(\frac{2\pi m}{h^2} \right)^{\frac{3N}{2}} \frac{1}{N! \Gamma\left(\frac{3N}{2} + 1\right)} \int d^N \vec{r} (E - \mathcal{U})^{\frac{3N}{2}} \theta[E - \mathcal{U}]. \quad (23)$$

همچنین میانگین هر کمیت دلخواه A وابسته به مکان می‌شود:

$$\langle A \rangle = \frac{\int d^N \vec{r} (E - \mathcal{U})^{\frac{3N}{2}-1} \theta[E - \mathcal{U}] A(\vec{r}_1, \dots, \vec{r}_N)}{\int d^N \vec{r} (E - \mathcal{U})^{\frac{3N}{2}-1} \theta[E - \mathcal{U}]}. \quad (24)$$

۹ سامانه‌ی یک‌بعدی از میله‌ها

در این جا با استفاده از (23) و (24) ویژگی‌های ترمودینامیکی مسئله را به دست می‌آوریم. حجم زیرفضای فاز در هنگرد ریزکانونی در یک بعد به شکل زیر است:

$$\omega = \left(\frac{2\pi m}{h^2} \right)^{\frac{N}{2}} \frac{1}{N! \Gamma\left(\frac{N}{2} + 1\right)} \int d^N \vec{r} (E - \mathcal{U})^{\frac{N}{2}} \theta[E - \mathcal{U}]. \quad (25)$$

از آن جا که پتانسیل سخت و تنها میان نزدیک‌ترین همسایه‌ها ناصفر است، \mathcal{U} را می‌توانیم به صورت زیر بنویسیم:

$$\mathcal{U} = \sum_{i=1}^N u(r_i - r_{i-1}). \quad (26)$$

با این پتانسیل خواهیم داشت

$$\omega = \left(\frac{2\pi m}{h^2} \right)^{\frac{N}{2}} \frac{1}{N! \Gamma\left(\frac{N}{2} + 1\right)} \int_{r_{N-1}}^L dr_N \dots \int_{r_1}^{r_3} dr_2 \int_0^{r_2} dr_1 (E - \mathcal{U})^{\frac{N}{2}} \theta[E - \mathcal{U}], \quad (27)$$

که با تغییر متغیر

$$x_1 = r_1, \quad x_2 = r_2 - r_1, \quad \dots, \quad x_N = r_N - r_{N-1} \quad (28)$$

ω می‌شود:

$$\omega = \left(\frac{2\pi m}{h^2} \right)^{\frac{N}{2}} \frac{1}{N! \Gamma\left(\frac{N}{2} + 1\right)} \int_0^{\mathcal{L}} dx_N \dots \int_0^{\mathcal{L}} dx_1 (E - \mathcal{U})^{\frac{N}{2}} \theta[E - \mathcal{U}], \quad (29)$$

که $\mathcal{L} = L - N\ell$ حجم خالی دستگاه است. تبدیل لاپلاس رابطه‌ی بالا نسبت به E می‌شود:

$$L[\omega] = \left(\frac{2\pi m}{h^2} \right)^{\frac{N}{2}} \frac{1}{N!} \int dx_1 \dots dx_N \frac{e^{-s\mathcal{U}}}{s^{\frac{N}{2}}}. \quad (30)$$

اینک پتانسیل را وارد می‌کنیم.

$$L[\omega] = \left(\frac{2\pi m}{h^2} \right)^{\frac{N}{2}} \frac{1}{s^{\frac{N}{2}+1} N!} \left[\int_0^{\mathcal{L}} dx e^{-su(x)} \right]^N. \quad (31)$$

با توجه به سخت بودن پتانسیل خواهیم داشت:

$$\omega = L^{-1} \{L[\omega]\} = \left(\frac{2\pi m}{h^2} \right)^{\frac{N}{2}} \frac{1}{N!} (L - N\ell)^N \frac{E^{\frac{N}{2}}}{\frac{N}{2}!}. \quad (32)$$

بنا بر این می‌توانیم Ω را با توجه به رابطه‌ی (17) این گونه به دست آوریم:

$$\Omega = \left(\frac{2\pi m}{h^2} \right)^{\frac{N}{2}} \frac{1}{N!} (L - N\ell)^N \left(\frac{N}{2} \right) \frac{E^{\frac{N}{2}-1}}{\left(\frac{N}{2}\right)!}. \quad (33)$$

بنا بر این آنتروپی از رابطه‌ی (21) به دست می‌آید.

$$S = k \ln \left(\left(\frac{2\pi m}{h^2} \right)^{\frac{N}{2}} \frac{1}{N!} (L - N\ell)^N \left(\frac{N}{2} \right) \frac{E^{\frac{N}{2}-1}}{\left(\frac{N}{2}\right)!} \right). \quad (34)$$

با گرفتن لگاریتم و کمک از تقریب استرلینگ، و نیز چشم‌پوشی از 1 در برابر $\frac{N}{2}$ خواهیم داشت:

$$S = Nk \left(\frac{3}{2} + \frac{1}{2} \ln \frac{2CE}{N} + \ln \frac{L - N\ell}{N} \right), \quad (35)$$

که در آن $C = \frac{2\pi m}{h^2}$ است. دما با رابطه‌ی زیر داده می‌شود.

$$\frac{1}{T} = \left. \frac{\partial S}{\partial E} \right|_{L,N} = \frac{Nk}{2E} \Rightarrow E = \frac{NkT}{2}. \quad (36)$$

گنجایش گرمایی سامانه از رابطه‌ی بالا به دست می‌آید:

$$C = \frac{\partial E}{\partial T} = \frac{1}{2}Nk. \quad (37)$$

با معرفی $\Lambda = \sqrt{\frac{h^2}{\pi m k T}}$ می‌توان آنتروپی را بر حسب L و T و N نوشت.

$$S = \frac{3}{2}Nk - Nk \ln \frac{N\Lambda}{L - N\ell}. \quad (38)$$

با کمک رابطه‌ی بالا فشار را می‌توان از رابطه‌ی زیر به دست آورد.

$$P = T \left. \frac{\partial S}{\partial L} \right|_{N,T} = NkT \left(\frac{1}{L - N\ell} \right). \quad (39)$$

پتانسیل شیمیایی نیز از رابطه‌ی $\mu = -T \frac{\partial S}{\partial N}$ به دست می‌آید [6]:

$$\frac{\mu}{kT} = \frac{N\ell}{L - N\ell} + \ln \frac{N\Lambda}{L - N\ell}. \quad (40)$$

۱۰ مراجع‌ها

1. J. M. Haile, *Molecular Dynamics Simulations*, John Wiley & Sons, 1992.
2. M. P. Allen & J. Tildesley, *Computer Simulation of Liquids*, Clarendon Press, 1987.
3. B. J. Adler & T. E. Wainright, *J. Chem. Phys.*, vol. 27, 1208 (1957).
4. D. Halliday, R. Resnik & J. Walker, *Fundamentals of Physics*, 6th edition, John Wiley & Sons, 2003.
5. G. Gould, I. Tobochnik & W. Christian, *An Introduction to Computer Simulation Methods: Application to Physical Systems*, 3^{ed} edition, Addison Wesley, 2005.
6. W. Greiner, L. Neise & H. Stocker, *Thermodynamics and Statistical Mechanics*, Springer-Verlag, 1995.