

آزمابل گرانداکانونیک

وحید کریمی پور- دانشکده فیزیک - دانشگاه صنعتی شریف

۳۱ فروردین ۱۴۰۳

۱ آزمابل گرانداکانونیک

تا کنون با دو آزمابل میکروکانونیک و کانونیک آشنا شده ایم. در آزمابل میکروکانونیک تعداد ذرات یعنی N و انرژی کل سیستم یعنی E ثابت است. در آزمابل کانونیک تعداد ذرات ثابت است ولی انرژی ثابت نیست. بلکه سیستم با یک منبع در دمای ثابت به تعادل رسیده است. دیدیم که نتایج ترمودینامیکی ناشی از این دو نوع آزمابل یکسان است. اکنون می خواهیم با آزمابلی آشنا شویم که در آن نه انرژی ثابت است و نه تعداد ذرات، بلکه سیستم با یک منبع به تعادل رسیده است و در آن دما و پتانسیل شیمیایی ثابت است. بنابراین سیستم با منبع هم مبادله انرژی می کند و هم مبادله ذره. برای بعضی از شرایط و اقا ما به چنین آزمابلی نیازمندیم، مثل وقتی که ترمودینامیک یک دریاچه را که در تماس با هوای بالای آن قرار دارد، مطالعه می کنیم یا وقتی که ترمودینامیک یک لایه از جو یا یک قسمتی از اقیانوس و یا اتمسفر خورشید را مطالعه می کنیم. سیستمی را در نظر می گیریم که با منبعی بزرگ در تماس است که دمای آن برابر با T و پتانسیل شیمیایی آن نیز برابر با μ است. انرژی کل سیستم و منبع برابر با E و تعداد ذرات کل برابر با N است. انرژی و تعداد ذرات سیستم را با N_1 و E_1 و انرژی و تعداد ذرات منبع را با N_2 و E_2 نشان می دهیم. واضح است

$$N = N_1 + N_2, \quad E = E_1 + E_2. \quad (1)$$

تعداد کل میکرواحالت های سیستم و منبع برابر است با

$$\Omega(E, N) = \sum_{N_1, E_1} \Omega_1(E_1, N_1) \Omega_2(E_2, N_2) \quad (2)$$

در حالت تعادل، هرکدام از این میکرواحالت ها با احتمال یکسان یعنی با احتمال $P = \frac{1}{\Omega(E, N)}$ اختیار می شوند. حال سوال می کنیم که احتمال آنکه سیستم یک میکرواحالت معین مثل i را که انرژی E_i و تعداد ذرات N_i را اختیار کند چقدر است؟ پاسخ برابر است با:

$$P_i = \frac{1}{\Omega(E, N)} \Omega_2(E - E_i, N - N_i). \quad (3)$$

اما می دانیم که $E_i \ll E$ و $N_i \ll N$ هم چنین می دانیم که Ω تابعی است که بستگی آن به انرژی E و تعداد ذرات N نمایی است. بنابراین بجای آن می بایست لگاریتم اش را بسط دهیم:

$$\begin{aligned} \ln P_i &= c + \ln \Omega_2(E - E_i, N - N_i) \\ &\approx c - E_i \frac{\partial \ln \Omega_2}{\partial E_2} \Big|_{E_2=E} - N_i \frac{\partial \ln \Omega_2}{\partial N_2} \Big|_{N_2=N} \end{aligned} \quad (4)$$

اما قبلا یاد گرفته ایم که $S = k \ln \Omega$. هم چنین از ترمودینامیک می دانیم که

$$\left(\frac{\partial S}{\partial E} \right)_{N, X} = \frac{1}{T}, \quad \left(\frac{\partial S}{\partial N} \right)_{E, X} = \frac{-\mu}{T}. \quad (5)$$

که در آن X متغیر فزونور سیستم (مثل حجم در گاز) است. در نتیجه

$$\ln P_i = c - \beta E_i + \beta \mu N_i \quad (6)$$

که در آن $\beta = \frac{1}{kT}$. در نتیجه خواهیم داشت:

$$P_i = \frac{1}{Q} e^{-\beta E_i + \beta \mu N_i} \quad (7)$$

که در آن Q یک ثابت است و برابر است با

$$Q(\beta, \beta \mu) = \sum_i e^{-\beta(E_i - \mu N_i)} \quad (8)$$

که در آن جمع روی تمام میکرواحالت هاست. Q تابع پارش گراندکانونیک نام دارد. رابطه γ احتمال این را می دهد که سیستم در یک میکرواحالت مشخص مثل i باشد که دارای انرژی E_i و تعداد ذرات N_i باشد. مثل تابع پارش کانونیک، تابع پارش گراندکانونیک نیز همه خصوصیات ترمودینامیکی سیستم را می تواند بدست بدهد. در زیر این کمیت ها را یک به یک حساب می کنیم.

■ متوسط انرژی:

$$U = \sum_i P_i E_i = \sum_i \frac{1}{Q} e^{-\beta(E_i - \mu N_i)} E_i = \frac{1}{Q} \left(-\frac{\partial Q}{\partial \beta} \right). \quad (9)$$

بنابراین

$$U = -\frac{\partial}{\partial \beta} \ln Q. \quad (10)$$

■ متوسط تعداد ذرات:

$$\bar{N} = \sum_i P_i N_i = \sum_i N_i \frac{1}{Q} e^{-\beta(E_i - \mu N_i)} = \frac{1}{Q} \frac{\partial}{\partial \beta \mu} Q. \quad (11)$$

بنابراین

$$\bar{N} = \frac{\partial}{\partial \beta \mu} \ln Q. \quad (12)$$

■ افت و خیز تعداد ذرات:

$$\overline{N^2} - \bar{N}^2 = \frac{1}{Q} \frac{\partial^2}{\partial (\beta \mu)^2} Q - \left(\frac{1}{Q} \frac{\partial}{\partial \beta \mu} Q \right)^2 = \frac{\partial^2}{\partial (\beta \mu)^2} \ln Q. \quad (13)$$

بنابراین افت و خیز نسبی برابر خواهد بود با

$$\frac{\overline{N^2} - \bar{N}^2}{\bar{N}^2} = \frac{(\ln Q)''}{(\ln Q')^2}. \quad (14)$$

که در آن علامت ' به معنای مشتق گیری نسبت به $\beta \mu$ است. حال دقت می کنیم که بنابر رابطه ۱۲ و با توجه به این که β و μ کمیت های نافزونور هستند، $\ln Q$ یک کمیت فزونور و از مرتبه \bar{N} است. بنابراین طرف راست رابطه (۱۴) از مرتبه $\frac{1}{\bar{N}}$ است. بنابراین نتیجه می گیریم

$$\frac{\sqrt{\overline{N^2} - \bar{N}^2}}{\bar{N}} \sim \frac{1}{\bar{N}^{\frac{1}{2}}}, \quad (15)$$

که برای N های بزرگ تقریباً برابر با صفر است. معنایش این است که افت و خیز N حول مقدار متوسط آن یعنی \bar{N} بسیار کم است، شکل (۱).



شکل ۱: افت و خیز تعداد ذرات در یک آزمایش گرانداکانونیک به قدری کم است که عملاً می توان تعداد ذرات را ثابت در نظر گرفت.

و در نتیجه عملاً می توان مقدار N را ثابت و برابر همان \bar{N} گرفت. از این به بعد برای سادگی تعداد متوسط ذرات درون سیستم را به جای \bar{N} با N نشان می دهیم.

■ پارامتر z . معمول است که بجای پارامتر $\beta\mu$ پارامتر $z := e^{\beta\mu}$ به عنوان یکی از متغیرهای Q به کار برده شود. بنابراین Q را به عنوان تابعی از β و z و البته متغیرهای دیگر سیستم مثل حجم می نویسیم. در نتیجه می توان روابط گذشته را بازنویسی کرد، به این معنا که می نویسیم:

$$\frac{\partial}{\partial \beta \mu} = \frac{dz}{d(\beta \mu)} \frac{\partial}{\partial z} = z \frac{\partial}{\partial z} \quad (16)$$

بنابراین خواهیم داشت:

$$U = -\frac{\partial}{\partial \beta} \ln Q, \quad N = z \frac{\partial}{\partial z} \ln Q. \quad (17)$$

■ انرژی آزاد: تابع پارش گرانداکانونیک به صورت $Q = \sum_i e^{-\beta(E_i - \mu N_i)}$ را در نظر می گیریم. این تابع را می توان به صورت زیر بازنویسی کرد:

$$Q = \sum_N e^{\beta \mu N} \sum_i e^{-\beta E_i} \quad (18)$$

که در آن $Z_N := \sum_i e^{-\beta E_i}$ جمع روی تمام میکرواحالت هایی است که دارای N تا ذره هستند. بنابراین

$$Q = \sum_N e^{\beta \mu N} Z_N \quad (۱۹)$$

که در آن Z_N تابع پارش کانونیک است.

حال به عبارت آنتروپی توجه می کنیم. از عبارت $S = -k \sum P_i \ln P_i$ برای آنتروپی آغاز می کنیم و به جای P_i عبارتی را که از آنزامل گراندکانونیک می شناسیم جایگذاری می کنیم و بدست می آوریم:

$$\begin{aligned} S &= -k \sum P_i \ln \left(\frac{e^{-\beta(E_i - \mu N_i)}}{Q} \right) = -k \sum_i P_i (-\beta E_i + \beta \mu N_i - \ln Q) \\ &= k\beta U - k\beta N + k \ln Q, \end{aligned} \quad (۲۰)$$

و با ضرب کردن طرفین در $T = \frac{1}{k\beta}$

$$TS = U - \mu N + kT \ln Q \quad \rightarrow \quad U = TS - kT \ln Q + \mu N \quad (۲۱)$$

اگر این رابطه را با رابطه ترمودینامیکی

$$U = TS - PV + \mu N$$

مقایسه کنیم به تساوی زیر می رسیم:

$$PV = kT \ln Q. \quad (۲۲)$$

به این ترتیب با محاسبه تابع پارش گراندکانونیک می توانیم همه کمیت های ترمودینامیکی را بدست آوریم. برای راحتی مراجعه این روابط را در زیر می نویسیم:

$$\boxed{U = -\frac{\partial}{\partial \beta} \ln Q, \quad N = z \frac{\partial}{\partial z} \ln Q, \quad PV = kT \ln Q} \quad (۲۳)$$

۲ اصل آنتروپی ماکزیمم

در درسهای قبل دیدیم که عبارت

$$S = -k \sum_i P_i \ln P_i$$

که در حالت تعادل هر قدر یک سیستم فیزیکی روی میکرواحالت های بیشتری پخش شده باشد بی نظم تر است و آنتروپی آن نیز بیشتر است. حال که عبارت میکروسکوپی آنتروپی را در دست داریم می توانیم از اصل آنتروپی بیشینه استفاده کنیم و احتمال حضور در هر میکرواحالت را به روشی متفاوت از آنچه که تا کنون بدست آوردیم مشخص کنیم. برای این کار از خود سوال می کنیم که کدام مقدار از احتمالات مقدار آنتروپی زیر را بیشینه می کند.

$$S = -k \sum_i P_i \ln P_i \quad (۲۴)$$

اما به یاد داریم که این بیشینه کردن می بایست همراه با دو قید باشد و آن اینکه این احتمالات می بایست چنان باشند که عبارت متوسط انرژی مقدار ماکروسکوپی U برابر با

$$U = \sum_i E_i P_i. \quad (۲۵)$$

و تعداد متوسط ذرات نیز برابر با

$$N = \sum_i N_i P_i \quad (۲۶)$$

باشد. در این مرحله از دانش خود در باره بیشینه کردن عبارت ها همراه با قیدهای اضافی استفاده می کنیم. می دانیم که این بیشینه کردن به روش ضرایب تکثیر لاگرانژ صورت می گیرد. بنابراین عبارتی که باید بیشینه کنیم نه خود آنتروپی بلکه عبارت زیر است که در آن قید انرژی ثابت با یک ضریب به آنتروپی اضافه شده است:

$$\mathcal{A} := -k \sum_i P_i \ln P_i + a \left(\sum_i E_i P_i - U \right) + b \left(\sum_i N_i P_i - N \right) \quad (۲۷)$$

می بایست قرار دهیم

$$\frac{\partial \mathcal{A}}{\partial P_i} = 0 \quad (۲۸)$$

که نتیجه می دهد

$$-k(\ln P_i + 1) + aE_i + bN_i = 0. \quad (29)$$

و یا با تغییر نام ضرایب a و b به صورت مناسب

$$P_i = \frac{1}{Q} e^{-\beta(E_i - \mu N_i)}. \quad (30)$$

که در آن

$$Q = \sum_i e^{-\beta(E_i - \mu N_i)} \quad (31)$$

تابع پارش گراند کانونیک است. این همان نتیجه ای است که ابتدا به روش دیگری بدست آوردیم.

■ مثال: در این مثال گاز ایده آل کلاسیک را با استفاده از آزمایش گراند کانونیک حل می کنیم: داریم:

$$Q = \sum_{N=0}^{\infty} e^{\beta \mu N} Z_N = \sum_{N=0}^{\infty} Z_N \quad (32)$$

که در آن Z_N تابع پارش کانونیک است و چنانکه می دانیم برابر است با:

$$Z_N = \frac{1}{N!} \left(\frac{V}{\lambda^3} \right)^N \quad (33)$$

که در آن $\lambda = \frac{h}{\sqrt{2\pi m k T}}$ طول موج گرمایی است. بنابراین

$$Q = \sum_{N=0}^{\infty} z^N \frac{1}{N!} \left(\frac{V}{\lambda^3} \right)^N = e^{\frac{zV}{\lambda^3}}. \quad (34)$$

در نتیجه بدست می آوریم:

$$\frac{PV}{kT} = \ln Q = \frac{zV}{\lambda^3} \quad (35)$$

$$N = z \frac{\partial}{\partial z} \ln Q = \frac{zV}{\lambda^3}. \quad (36)$$

در این مثال خاص پارامتر z به آسانی حذف شده و معادله حالت گاز ایده آل بدست می آید یعنی

$$PV = NkT. \quad (37)$$

هم چنین انرژی گاز نیز بدست می آید:

$$U = -\frac{\partial}{\partial \beta} \ln Q = -\frac{d\lambda}{d\beta} \frac{\partial \ln Q}{\partial \lambda} \quad (38)$$

اما می دانیم که

$$\frac{\partial \ln Q}{\partial \lambda} = -3 \frac{\ln Q}{\lambda}, \quad \frac{d\lambda}{d\beta} = \frac{1}{2} \frac{\lambda}{\beta} \quad (39)$$

بنابراین خواهیم داشت:

$$U = \frac{3}{2} \frac{\ln Q}{\beta} = \frac{3}{2} PV. \quad (40)$$

۳ یک مثال: جذب اتم ها روی سطح

یک محفظه پر از گازی با مولکولهای به جرم m را در دمای T و فشار P در نظر می گیریم. در این محفظه یک سطح افقی قرار دارد که دارای \mathcal{L} جایگاه برای جذب اتم هاست، شکل (۲). در هر جایگاهی می تواند صفر، یک یا دو اتم از گاز قرار بگیرد. اتم ها می توانند روی سطح بنشینند یا در اثرافت و خیز حرارتی تبخیر شوند و به محیط گازی بروند. هر اتم که در یک جایگاه قرار می گیرد انرژی ϵ_1 را به سطح اضافه می کند و اگر دو اتم در یک جایگاه قرار گیرند انرژی ϵ_2 به سطح اضافه می شود. اتم های جایگاه های مختلف برهم کنشی با هم ندارند. می خواهیم بدانیم که در فشار و دمای داده شده تعداد متوسط اتم هایی که روی سطح نشسته اند چقدر است؟

این مسئله را با استفاده از آنرا مبل گراندکانونیک می توانیم حل کنیم. سطح را به عنوان سیستم و گاز را به عنوان منبع در نظر می گیریم. هر میکروحالت از سطح با اعداد صحیح

$$(n_1, n_2, \dots, n_L) \quad n_i = 0, 1, 2.$$

مشخص می شود. تعداد کل ذرات در هر میکروحالت برابر است با:

$$N = n_1 + n_2 + \dots + n_L. \quad (41)$$

انرژی هر پیکربندی برابر است با:

$$E = \sum_{i=1}^L \delta_{n_i,1} \epsilon_1 + \delta_{n_i,2} \epsilon_2. \quad (42)$$

تابع پارش گراند کانونیک برابر خواهد بود با:

$$Q = \sum_{n_1, n_2, \dots, n_L} e^{-\beta \sum_{i=1}^L (\delta_{n_i,1} \epsilon_1 + \delta_{n_i,2} \epsilon_2 - \mu n_i)} = q^L \quad (43)$$

که در آن

$$q = \sum_{n=0,1,2} e^{-\beta(\delta_{n,1} \epsilon_1 + \delta_{n,2} \epsilon_2 - \mu n)} = 1 + e^{-\beta(\epsilon_1 - \mu)} + e^{-\beta(\epsilon_2 - 2\mu)}. \quad (44)$$

بنابراین تعداد ذرات برابر می شود با:

$$N = \frac{1}{Q} \frac{\partial Q}{\partial \beta \mu} = L \frac{\partial}{\partial \beta \mu} \ln q \quad (45)$$

و یا تعداد متوسط ذرات در هر جایگاه برابر می شود با:

$$\frac{N}{L} = \frac{e^{-\beta(\epsilon_1 - \mu)} + 2e^{-\beta(\epsilon_2 - 2\mu)}}{1 + e^{-\beta(\epsilon_1 - \mu)} + e^{-\beta(\epsilon_2 - 2\mu)}}. \quad (46)$$

اما این پایان راه حل نیست چرا که هنوز پتانسیل شیمیایی را تعیین نکرده ایم. برای این کار دقت می کنیم که در حالت تعادل پتانسیل شیمیایی این سطح با گاز ایده آلی که آن را احاطه کرده با هم برابرند. برای پتانسیل شیمیایی گاز از رابطه همگنی اوایلر استفاده می کنیم:

$$U = TS - PV + \mu N \quad \longrightarrow \quad \mu = \frac{1}{N}(F + PV) \quad , \quad \mu = f + kT, \quad (47)$$

که در آن $f := \frac{F}{N}$ انرژی آزاد بر واحد ذره است. اما انرژی آزاد را براحتی می توانیم حساب کنیم. برای گاز ایده آل با تعداد N ذره داریم:

$$Z = \frac{1}{N!} \left(\frac{V}{\lambda_{th}^3} \right)^N \quad (48)$$

بنابراین

$$F = -kT \ln Z = -NkT \left(\ln \frac{V}{N\lambda^3} + 1 \right) \quad (49)$$

در نتیجه پتانسیل شیمیایی برابر است با:

$$\mu = -kT \ln \frac{V}{N\lambda^3} = -kT \ln \frac{kT}{P\lambda^3} \quad (50)$$

و از آنجا

$$e^{\beta\mu} = \frac{\lambda^3 P}{kT}. \quad (51)$$

با جایگذاری این رابطه در (46) عبارت نهایی تعداد متوسط ذرات را بدست می آوریم:

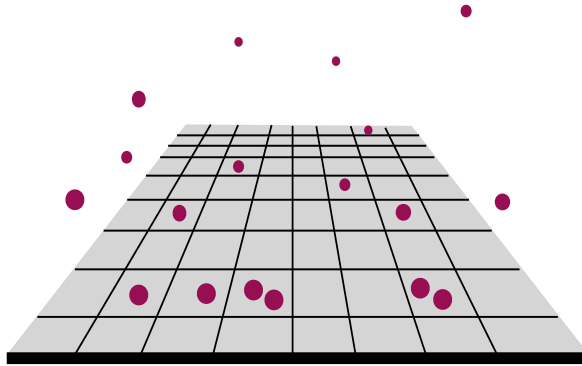
$$\frac{N}{L} = \frac{N}{L} = \frac{x e^{-\beta\epsilon_1} + 2x^2 e^{-\beta\epsilon_2}}{1 + x e^{-\beta\epsilon_1} + x^2 e^{-\beta\epsilon_2}} \quad (52)$$

که در آن

$$x := \frac{P\lambda^3}{kT}.$$

از این روابط می توان دید که اگر پارامتر x زیاد باشد (به معنای فشار بالا یا دمای کم)، تقریباً همه جایگاه ها با دو ذره پر می شوند. اگر پارامتر

x کوچک باشد (به معنای فشار کم یا دمای بالا) تقریباً همه اتم ها تبخیر می شوند و هیچ اتمی روی سطح باقی نمی ماند.



شکل ۲: سطحی که در تماس با یک گاز است را می توان سیستمی در نظر گرفت که در تماس با یک منبع بزرگ است که با آن منبع هم ذره و هم انرژی مبادله می کند.

۴ مسئله ها:

■ روشی که برای آنزامل کانونیک و گراند کانونیک به کار برده ایم را می توان در شرایط دیگر نیز به کار برد و آنزامل های جدید تعریف کرد. این آنزامل ها هم به نتایج معتبر منجر می شوند. سیستمی را در نظر بگیرید که با پیستون های رسانا و غیرقابل نفوذ (برای ذرات) و (گرمابر) که براحتی حرکت می کنند احاطه شده است.

الف: برای این سیستم یک آنزامل تعریف کنید و نشان دهید که چگونه می توان روابط ترمودینامیکی را از آن استخراج کرد.

ب: میزان افت و خیز حجم را در این آنزامل حساب کنید.

■ در مسئله جذب اتم ها روی سطح که در متن درس طرح شد، این تغییر را ایجاد کنید که وقتی یک اتم در یک جایگاه قرار می گیرد انرژی آن برابر با ϵ و وقتی دو اتم در یک جایگاه قرار می گیرند یک پیوند نوسانی بین آنها شکل می گیرد و انرژی آنها می تواند هر مقداری از سلسله مقادارهای

$$\epsilon + s\hbar\omega, \quad s = 0, 1, 2, \dots, \infty$$

را اختیار کند.

الف- تابع پارش گراند کانونیک را حساب کنید.

ب- تعداد متوسط ذرات را در هر جایگاه حساب کنید.

پ- احتمال اینکه یک جایگاه در حالت $(n, s) = (2, 3)$ قرار بگیرد را حساب کنید.

■ یک سیستم دارای L جایگاه و N الکترون است. در یک جایگاه یا هیچ الکترونی قرار نمی گیرد یا یک الکترون (با اسپین بالا یا پایین) و یا دو الکترون با اسپین های بالا و پایین قرار می گیرند. انرژی هر جایگاه در صورتی که دارای هیچ الکترون یا یک الکترون باشد برابر با صفر است و تنها در صورتی این جایگاه انرژی دارد که دو الکترون با اسپین های مخالف در آن قرار گرفته باشند. علاوه بر اینها یک میدان مغناطیسی B وجود دارد که تنها روی مختصات اسپینی اثر می کند. اثر میدان روی مختصه اسپینی بسیار ساده است و انرژی آن به صورت $\Delta\epsilon_i = -Bs_i$ است.

الف- پتانسیل شیمیایی این سیستم را بر حسب دما و میدان مغناطیسی حساب کنید.

ب- ظرفیت گرمایی ویژه این سیستم را حساب کنید.

پ- نفوذ پذیری مغناطیسی این ماده را برای وقتی که میدان مغناطیسی خیلی ناچیز است بدست آورید.

■ **قدردانی:** از آقای آرمین بداللهی دانشجوی این درس در سال ۱۴۰۳ که با دقت استثنایی تمامی اشکالات متن اولیه این درسنامه را به من یادآوری کردند تشکر می کنم.

