درس چهارم : آنزامبل گراندکانونیک

وحید کریمی پور_ دانشکده فیزیک _ دانشگاه صنعتی شریف

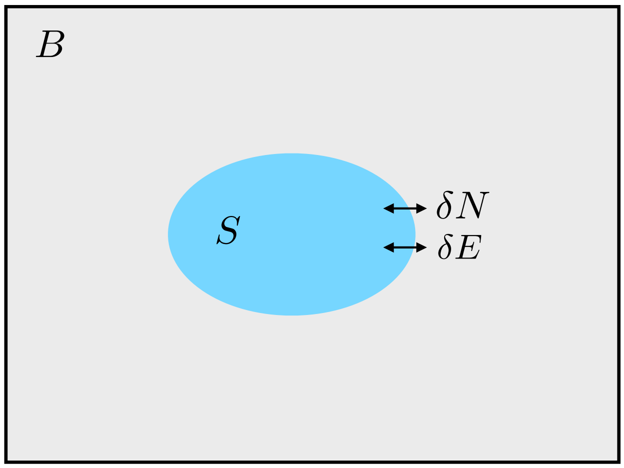
۱۶ آبان ۱۳۹۷

۱ آنزامبل گراند کانونیک

تا کنون با دو آنزامبل میکروکانونیک و کانونیک آشنا شده ایم. در آنزامبل میکروکانونیک تعداد ذرات یعنی N و انرژی کل سیستم یعنی E ثابت است. در آنزامبل کانونیک تعداد ذرات ثابت است ولی انرژی ثابت نیست. در عوض سیستم با یک منبع در دمای ثابت به تعادل رسیده است. دیدیم که در حد ترمودینامیک، نتایج ترمودینامیکی ناشی از این دو نوع آنزامبل یکسان است. اکنون می خواهیم با آنزامبلی آشنا شویم که در آن نه انرژی ثابت است و نه تعداد ذرات، در عوض 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 اقعا ما به چنین آنزامبلی 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.

شکل (۲) سیستمی را نشان می دهد که در تماس با یک منبع در دمای ثابت T و پتانسیل شیمیاییμ است. انرژی کل سیستم و منبع برابر با E و تعداد ذرات کل برابر با N است. انرژی و تعداد ذرات سیستم را با E_1 و N_1 و انرژی و تعداد ذرات منبع را با E_2 و N_2 نشان می دهیم. واضح است

$$N = N_1 + N_2, \qquad\qquad E = E_1 + E_2. \tag{۱}$$



شکل ۱: یک سیستم که با محیط به تعادل رسیده است با محیط اش مبادله ذره و انرژی دارد.

تعداد کل میکروحالت های سیستم و منبع برابر است با

$$\Omega(E,N)=\sum_{N_1,E_1}\Omega_1(E_1,N_1)\Omega_2(E_2,N_2) \tag{۲}$$

در حالت تعادل، هرکدام از این میکروحالت 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 میکروحالت معین مثل i را که انرژی E_i و تعداد ذرات N_i را اختیار کند چقدر است؟ در چنین حالتی که میکروحالت سیستم کاملا معین است میکروحالت منبع یا محیط می تواند یکی از تعداد زیادی میکروحالت های موجود در $\Omega_2(E-E_i,N-N_i)$ باشد. بنابراین پاسخ این سوال برابر است با:

$$P_i=\frac{1}{\Omega(E,N)}\Omega_2(E-E_i,N-N_i). \tag{۳}$$

اما می دانیم که $E \quad << \quad E_i$ و $N << N_i$ 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:

$$\begin{aligned} \ln P_i &= c + \ln \Omega_2(E - E_i, N - N_i) \\ &\approx c + E_i \frac{\partial \Omega_2}{\partial E_i}_{E_i=0} + N_i \frac{\partial \Omega_2}{\partial N_i}_{N_i=0} \\ &= c - E_i \frac{\partial \Omega_2}{\partial E}_{E=E} - N_i \frac{\partial \Omega_2}{\partial N}_{N=N}. \end{aligned} \tag{۴}$$

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

$$\left(\frac{\partial S}{\partial E}\right)_{N,X} = \frac{1}{T}, \qquad \left(\frac{\partial S}{\partial N}\right)_{E,X} = \frac{-\mu}{T}. \tag{۵}$$

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

$$\ln P_i = c - \beta E_i + \beta \mu N_i \tag{۶}$$

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

$$P_i = \frac{1}{Q} e^{-\beta E_i + \beta \mu N_i} \tag{۷}$$

که در آن Q یک ثابت است و برابراست با

$$Q(\beta, \beta\mu) = \sum_i e^{-\beta(E_i - \mu N_i)} \tag{۸}$$

که در آن جمع روی تمام میکروحالت هاست. Q تابع پارش گراندکانونیک نام دارد. رابطه (۷) احتمال این را می دهد که سیستم در یک میکروحالت مشخص مثل i باشد که دارای انرژی E_i و تعداد ذرات N_i است. 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:

$$U = \sum_i P_i E_i = \sum_i \frac{1}{Q} e^{-\beta(E_i - \mu N_i)} E_i = \frac{1}{Q}\left(-\frac{\partial Q}{\partial \beta}\right). \tag{۹}$$

بنابراین

$$U = -\frac{\partial}{\partial \beta} \ln Q. \tag{۱۰}$$

■ متوسط تعداد ذرات:

$$\overline{N}=\sum_i P_iN_i=\sum_i N_i\frac{1}{Q}e^{-\beta(E_i-\mu N_i)}=\frac{1}{Q}\frac{\partial}{\partial\beta\mu}Q. \tag{۱۱}$$

بنابراین

$$\overline{N}=\frac{\partial}{\partial\beta\mu}\ln Q. \tag{۱۲}$$

■ افت و خیز تعداد ذرات :

$$\overline{N^2}-\overline{N}^2=\frac{1}{Q}\frac{\partial^2}{\partial(\beta\mu)^2}Q-(\frac{1}{Q}\frac{\partial}{\partial\beta\mu}Q)^2=\frac{\partial^2}{\partial(\beta\mu)^2}\ln Q. \tag{۱۳}$$

بنابراین افت و خیز نسبی برابر خواهد بود با

$$\frac{\overline{N^2}-\overline{N}^2}{\overline{N}^2}=\frac{(\ln Q)''}{(\ln Q')^2}. \tag{۱۴}$$

■ 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 $\overline{N}$ است. بنابراین طرف راست رابطه ۱۴ از مرتبه $\frac{1}{\overline{N}}$ است. بنابراین نتیجه می گیریم

$$\frac{\sqrt{\overline{N^2}-\overline{N}^2}}{\overline{N}}\sim\frac{1}{\overline{N}^{\frac{1}{2}}}, \tag{۱۵}$$

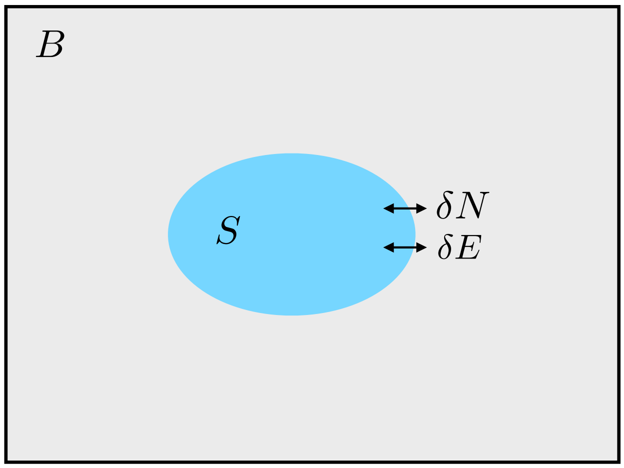
که برای N های بزرگ تقریبا برابر با صفر است. معنایش این است که افت و خیزِ N حول مقدار متوسط آن یعنی $\overline{N}$ بسیار کم است، و در نتیجه عملا می توان مقدار N را ثابت و برابر همان$\overline{N}$ گرفت. از این به بعد برای سادگی تعداد متوسط ذرات درون سیستم را به جای $\overline{N}$ با N نشان می دهیم.

■ 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 والبته متغیرهای دیگر سیستم مثل حجم می نویسیم. در نتیجه می توان روابط گذشته را بازنویسی کرد، به این معنا که می نویسیم:

$$\frac{\partial}{\partial\beta\mu}=\frac{dz}{d(\beta\mu)}\frac{\partial}{\partial z}=z\frac{\partial}{\partial z} \tag{۱۶}$$

بنابراین خواهیم داشت:

$$U=-\frac{\partial}{\partial\beta}\ln Q,\qquad N=z\frac{\partial}{\partial z}\ln Q. \tag{۱۷}$$



شکل ۲: یک سیستم که با محیط به تعادل رسیده است با محیط اش مبادله ذره و انرژی دارد.

- انرژی آزاد: تابع پارش گراند کانونیک 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:

$$Q = \sum_N e^{\beta \mu N} \sum_i^{(N)} e^{-\beta E_i} \tag{۱۸}$$

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

$$Q = \sum_N e^{\beta \mu N} Z_N \tag{۱۹}$$

که در آن Z_N تابع پارش کانونیک است. حال با توجه به این که دیدیم میزان افت و خیز در N بسیار کم و از مرتبه $\frac{1}{\sqrt{N}}$ است، می توانیم در عبارت بالا به جای جمعِ تمام جملات تنها بزرگ ترین این جمله ها را قرار دهیم. بنابراین می نویسیم:

$$Q = e^{\beta \mu \overline{N}} Z_{\overline{N}} \tag{۲۰}$$

و با توجه به آنکه قرار گذاشتیم $\overline{N}$ را برای سادگی با N نشان دهیم، و هم چنین با توجه به این که $Z_N = e^{-\beta F_N}$ خواهیم داشت:

$$Q = e^{\beta\mu N - \beta F_N}, \tag{۲۱}$$

که در آن F_N انرژی آزاد هلمهولتز است. بنابراین داریم

$$\ln Q = \beta(\mu N - F_N) = \beta(\mu N - U + ST). \tag{۲۲}$$

- معادله حالت: بنابر رابطه ۲۲ می دانیم که

$$\ln Q = \beta(U - TS + \mu N) \tag{۲۳}$$

از روابط ترمودینامیکی می دانیم که

$$U = TS + JX + \mu N \tag{۲۴}$$

بنابراین با ترکیب این رابطه با رابطه قبلی به نتیجه ساده زیر می رسیم:

$$\ln Q = -\frac{JX}{kT} \tag{۲۵}$$

که درآن J نیروی تعمیم یافته و X جابجایی تعمیم یافته است. در مورد یک سیستم گازی شکل $JX = -PV$ و بنابراین

$$\ln Q = \frac{PV}{kT}. \tag{۲۶}$$

در زیر روابط اساسی انزامبل گراندکانونیک را برای یک گاز می نویسیم. این روابط عبارت اند از:

$$\frac{PV}{kT} = \ln Q, \qquad U = -\frac{\partial}{\partial\beta}\ln Q, \qquad N = z\frac{\partial}{\partial z}\ln Q. \tag{۲۷}$$

باید دقت کنیم زیرا رابطه بالا به تنهایی معادله حالت را بدست نمی دهد، زیرا طرف چپ یعنی $\ln Q$ تابعی از β و z است و نه تعداد ذرات. بنابراین برای پیدا کردن معادله حالت می بایست پارامتر z را بین این رابطه و رابطه ی $N = z\frac{\partial}{z}\ln Q$ حذف کرد. در حالت کلی دشواری محاسبه با آنزامبل گراندکانونیک نیز از همین جا ناشی می شود.

■ مثال: در این مثال گاز ایده آل کلاسیک را با استفاده از آنزامبل گراندکانونیک حل می کنی. انتظار داریم که همان نتایج ترمودینامیکی ای را به دست آوریم که از آنزامبل های قبلی بدست آوردیم. می دانیم:

$$Q = \sum_{N=0}^{\infty} e^{\beta\mu N} Z_N = \sum_{N=0}^{\infty} Z_N \tag{۲۸}$$

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

$$Z_N = \frac{1}{N!}\left(\frac{V}{\lambda^3}\right)^N \tag{۲۹}$$

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

$$Q = \sum_{N=0}^{\infty} z^N \frac{1}{N!}(\frac{V}{\lambda^3})^N = e^{\frac{zV}{\lambda^3}}. \tag{۳۰}$$

در نتیجه بدست می آوریم:

$$\frac{PV}{kT} = \ln Q = \frac{zV}{\lambda^3} \tag{۳۱}$$

$$N = z\frac{\partial}{\partial z}\ln Q = \frac{zV}{\lambda^3}. \tag{۳۲}$$

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

$$PV = NkT. \tag{۳۳}$$

هم چنین انرژی گاز نیز بدست می آید:

$$U = -\frac{\partial}{\partial\beta}\ln Q = -\frac{d\lambda}{d\beta}\frac{\partial \ln Q}{\partial\lambda} \tag{۳۴}$$

اما می دانیم که

$$\frac{\partial \ln Q}{\partial\lambda} = -3\frac{\ln Q}{\lambda} \qquad , \qquad \frac{d\lambda}{d\beta} = \frac{1}{2}\frac{\lambda}{\beta} \tag{۳۵}$$

بنابراین خواهیم داشت:

$$U = \frac{3}{2}\frac{\ln Q}{\beta} = \frac{3}{2}PV. \quad (۳۶)$$

در این مثال نشان داده ایم که چگونه می توانیم با استفاده از آنزامبل گراندکانونیک یک گاز ایده آل کلاسیک را مطالعه کنیم و به همان نتایجی برسیم که قبلا با استفاده از آنزامبل کانونیک یا میکروکانونیک رسیده بودیم. طبیعی است که این مثال مفید بودن آنزامبل گراندکانونیک را نشان نمی دهد. این آنزامبل فایده واقعی خود را وقتی نشان می دهد که سیستم های ذرات کوانتومی را در دماهای پایین مطالعه می کنیم. در این دماها می بایست اصل طرد پاوولی را در نظر گرفت که بر اساس آن تابع موج ذرات بوزونی می بایست متقارن و تابع موج ذرات فرمیونی پادمتقارن باشد. مطالعه این سیستم ها در آنزامبل کانونیک بی اندازه دشوار و تقریبا غیرممکن است. در اینجاست که آنزامبل گراندکانونیک کارآیی خود را به طور کامل نشان می دهد. این موضوعی است که در بخش بعدی به آن می پردازیم.

---

۲ مسئله ها:

- مسئله اول:

یک ظرف گاز ایده آل به حجم V_0 و تعداد N_0 ذره در نظر بگیرید. حال ناحیه ای از ظرف به حجم W در نظر بگیرید. تعداد ذرات درون این ناحیه دائما تغییر می کند. احتمال اینکه این ناحیه دارای دقیقا دارای N ذره باشد چقدر است؟ این احتمال را با $P(W,N)$ نشان می دهیم.
کمیت های زیر را تعیین کنید:

$$\overline{N}, \overline{N^2} - \overline{N}^2. \quad (۳۷)$$

الف ــ نشان دهید که اگر W و N هر دو بزرگ باشند این تابع یک تابع گاووسی است.

ب ــ نشان دهید که اگر $W << V$ و $N >> 1$ باشد، آنگاه این تابع توزیع یک تابع توزیع پوآسون است.

■ مسئله دوم :

یک گاز که از مولکولهای دواتمی تشکیل شده است در نظر بگیرید. مولکوها با هم برهم کنش نمی کنند. هامیلتونی هر مولکول بر حسب مختصات و تکانه دو اتم موجود در آن چنین است:

$$H = \frac{\mathbf{P}_1^2}{2m} + \frac{\mathbf{P}_2^2}{2m} + V(|\mathbf{r_1} - \mathbf{r_2}|). \tag{۳۸}$$

معادله حالت و معادله انرژی این گاز را بدست بیاورید. هم چنین متوسط زیر را حساب کنید:

$$\langle |\mathbf{r_1} - \mathbf{r_2}\rangle| \tag{۳۹}$$

.

■ مسئله سوم :

یک گاز ایده آل که از اتم های مغناطیسی تشکیل شده در نظر بگیرید. اتم ها علاوه بر انرژی جنبشی یک انرژی پتانسیل نیز دارند که ناشی از برهم کنش آنها با یک میدان مغناطیسی خارجی است. بنابراین هامیلتونی هر اتم برابر است با:

$$H = \frac{\mathbf{P}^2}{2m} - \boldsymbol{\mu} \cdot \mathbf{B} \tag{۴۰}$$

الف_ مقدار مغناطش این گاز را بدست بیاورید. تعداد اتم های گاز را N و دما را T بگیرید.

ب_ حال میدان مغناطیسی را به صفر می رسانیم. مقدار گرمایی که گاز از خود بیرون می دهد چقدر است؟

■ مسئله چهارم

می دانیم که در آنزامبل گراندکانونیک هم تعداد ذرات و هم مقدار انرژی تغییر می کنند. الف_ کمیت های زیر را محاسبه کنید:

$$\langle E^2\rangle - \langle E\rangle^2 \, , \qquad \langle N^2\rangle - \langle N\rangle^2 \, . \tag{۴۱}$$

ب‌ـ نشان دهید که رابطه زیر نیز برقرار است:

$$\langle NE\rangle - \langle N\rangle\langle E\rangle = \left(\frac{\partial U}{\partial N}\right)_{T,V} \left(\langle N^2\rangle - \langle N\rangle^2\right) \qquad (۴۲)$$