מכניקה סטטיסטית ־ הסבר לגבי תיאור מערכת קנונית באמצעות צבר גרנד קנוני

12/05/2011

בכיתה דיברנו על מערכות המורכבות ממספר סוגים של חלקיקים. בשיעורי הבית תפגשו שלוש מערכות שונות כאלה. נסתכל תחילה על המערכת של שאלה 1 בה ישנם שני מיכלים שבכל אחד N_1, N_2 חלקיקים. במערכת קיים אילוץ $N_1 + N_2 = N$. כדי להקל בחישוב תכונות המערכת ביכולתנו לנתח אותה ללא האילוץ בצבר הגרנד קנוני, על ידי הצמדת הגז בכל מיכל לאמבט חלקיקים עם פוטנציאל כימי μ_1, μ_2 בהתאמה.

על מנת שהמערכת הגרנד קנונית תתאר את המערכת המקורית עלינו למצוא שני תנאים שיגדירו לנו את הערך של μ_1, μ_2. התנאי הראשון ברור למדי ולפיו $\langle N_1 + N_2 \rangle = \langle N_1 \rangle + \langle N_2 \rangle = N$. בשביל להבין את התנאי השני נסתכל על המשוואות שמקיימים הפוטנציאלים הכימיים בצבר הגרנד קנוני. ההסתברות לקבלת מספר חלקיקים N_1, N_2 בצבר הגרנד קנוני היא

$$P(N_1, N_2) = e^{\beta\mu_1 N_1} e^{\beta\mu_2 N_2} \sum_C \delta\left[N_1(C) - N_1\right] \delta\left[N_2(C) - N_2\right] e^{-\beta H(C)} = e^{\beta\mu_1 N_1 + \beta\mu_2 N_2 - \beta F(T,V,N_1,N_2)}$$

כאשר Cסוכם על כל הקונפיגורציות של המערכת האפשריות של המערכת. בערך בה ההתסברות מקסימלית מתקיים

$$.\mu_1 = \frac{\partial F}{\partial N_1} \quad \mu_2 = \frac{\partial F}{\partial N_2}$$

זוהי ההגדרה הרגילה של הפוטנציאל הכימי, כאשר $F(T, V, N_1, N_2)$היא אנרגיה חופשית של מערכת קנונית בה N_1, N_2קבועים על ערך כלשהו (ללא אילוץ). כעת נחזור לצבר הקנוני שלנו ונחשוב על מערכת בה N_1 קבוע ו־ $N_2 = N - N_1$. האנרגיה החופשית של המערכת היא

$$.F(T, V, N_1, N - N_1)$$

אנו יודעים שבנקודת המינימום שלה, $N_1 = \langle N_1 \rangle$, אנרגיה זו היא תהיה מינימלית גם תחת הסרת האילוץ של N_1 ולכן

$$\begin{aligned}
\left.\frac{dF}{dN_1}\right|_{T,V,N_1=\langle N_1 \rangle} &= 0 \\
\frac{\partial F}{\partial N_1} + \frac{\partial F}{\partial N_2}\frac{\partial N_2}{\partial N_1} &= 0 \\
\mu_1 - \mu_2 &= 0
\end{aligned}$$

סה"כ קיבלנו שני תנאים שמגדירים לנו את μ_1 ו־μ_2 :

1. $\langle N_1 + N_2 \rangle = \langle N_1 \rangle + \langle N_2 \rangle = N$
2. $\mu_1 = \mu_2$

מה המתכון הכללי ? באופן כללי עלינו תחילה לכפות את האילוצים של המערכת הקנונית על ערך התצפית של מספרי החלקיקים. לרוב האילוץ יהיה מהסגנון $N = \left\langle \sum_{j=1}^{m} N_j \right\rangle$כאשר $j = 1, \ldots, m$ רץ על כל סוגי החלקיקים. בהמשך עלינו לדרוש שהאנרגיה החופשית של המערכת הקנונית (המאולצת!) תהיה מינימלית ביחס לתנודות בכל אחד מסוגי החלקיקים $\frac{dF}{dN_j} = \frac{\partial F}{\partial N_1}\frac{\partial N_1}{\partial Nj} + \cdots + \frac{\partial F}{\partial N_m}\frac{\partial N_m}{\partial Nj} = 0$ עבור $j = 1, \ldots, m$. זה מגדיר לנו סה"כ m התנאים הקנונים המגדירים את $N_1, \ldots, N_2$משוואות עבור $\mu_1, \mu_2, \ldots, \mu_m$.