הצבר הקנוני

30.4.15

1 הצבר הקנוני

נעבוד בצבר הקנוני כדי לתאר מערכת שבה הטמפרטורה T, מספר החלקיקים N והנפח V קבועים. ניתן לשמור על טמפרטורה קבועה במערכת על ידי צימודה למאגר חום בטמפרטורה T. אנרגיה יכולה לעבור בינה לבין מאגר החום ולכן הטמפרטורות שלהם משתוות. למאגר חום מושלם קיבול חום אינסופי, ולכן כאשר האנרגיה שלו משתנה כתוצאה ממעבר אנרגיה בינו לבין המערכת, הטמפרטורה שלו נותרת ללא שינוי.

המערכת + מאגר החום מהווים מערכת סגורה, כלומר מיקרוקנונית. בשיווי משקל, האנטרופיה של המערכת הכוללת (מערכת+מאגר) מקסימלית. ניתן להראות שמקסימום אנטרופיה במערכת הכוללת שקול למינימום של האנרגיה החופשית של הלמהולץ עבור המערכת (הנמצאת בטמפרטורה קבועה, כלומר בצבר הקנוני). לכן במערכת בצבר הקנוני, בשיווי משקל האנרגיה החופשית של הלמהולץ $F = E - TS$ מינימלית. משמעות הדבר היא שבטמפרטורה אפס $F = E$ ולכן האנרגיה מינימלית, ואילו בטמפרטורה גבוהה, $F \approx -TS$ ולכן האנטרופיה מקסימלית.

בצבר הקנוני ההסתברות למצוא את המערכת במצב מיקרוסקופי ספציפי i עם אנרגיה E_i היא $P(i) = \frac{e^{-\beta E_i}}{\mathcal{Z}}$, כאשר $\mathcal{Z} = \sum\limits_{i \in states} e^{-\beta E_i}$ היא פונקצית החלוקה הקנונית (המסומנת גם Q_N), ו־$\beta = \frac{1}{k_B T}$.

פתרון בעיות בצבר הקנוני:

1. מחשבים את פונקצית החלוקה $\mathcal{Z} = \sum\limits_{i \in states} e^{-\beta E_i}$.
2. מפונקצית החלוקה ניתן לחשב את:
   (א) האנרגיה החופשית: $F = -\frac{1}{\beta} \log \mathcal{Z}$
   (ב) האנרגיה: $E = \frac{\partial}{\partial \beta}(\beta F) = -\frac{\partial}{\partial \beta}(\log \mathcal{Z})$
   (ג) האנטרופיה: $S = -\frac{\partial F}{\partial T} = k_B \beta^2 \frac{\partial F}{\partial \beta}$
   (ד) קיבול החום: $C_V = \frac{\partial E}{\partial T} = -k_B \beta^2 \frac{\partial E}{\partial \beta}$

2 מערכת שני מצבים בצבר הקנוני

נחזור לדון במערכת של N חלקיקים ברי הבחנה שלכל אחד מהם שני מצבים: מצב 0 לו אנרגיה 0, ומצב 1 לו אנרגיה ϵ. כעת נחקור אותה בצבר הקנוני.

נסמן ב$s_i \in 0, 1$ את מצב החלקיק ה־i. נשים לב שאנרגית החלקיק ה־i היא $E_i = \epsilon s_i$.

ראשית, פונקצית החלוקה החד־חלקיקית:

$$\mathcal{Z}_1 = \sum_{s_1=0,1} e^{-\beta \epsilon s_1} = 1 + e^{-\beta \epsilon}$$

ההסתברות של חלקיק להיות במצב 0: $P(0) = \frac{1}{\mathcal{Z}_1}$, ההסתברות של חלקיק להיות במצב 1: $P(1) = \frac{e^{-\beta \epsilon}}{\mathcal{Z}_1}$.

בחזרה למערכת של N חלקיקים. ההמילטוניאן של המערכת: $\mathcal{H} = \epsilon \sum\limits_{i=1}^{N} s_i$

פונקצית החלוקה של המערכת:

$$\mathcal{Z}=\sum_{\{s_i\}} e^{-\beta\epsilon\sum_{i=1}^{N} s_i}=\Big(\sum_{s_1=0,1} e^{-\beta\epsilon s_1}\Big)^N=\mathcal{Z}_1^N=\left(1+e^{-\beta\epsilon}\right)^N$$

האנרגיה החופשית:

$$F=-\frac{1}{\beta}\log\mathcal{Z}=-\frac{N}{\beta}\log\left(1+e^{-\beta\epsilon}\right)$$

האנרגיה הפנימית:

$$E=-\frac{\partial(\log\mathcal{Z})}{\partial\beta}=N\epsilon\frac{e^{-\beta\epsilon}}{1+e^{-\beta\epsilon}}=N\epsilon\frac{1}{e^{\beta\epsilon}+1}$$

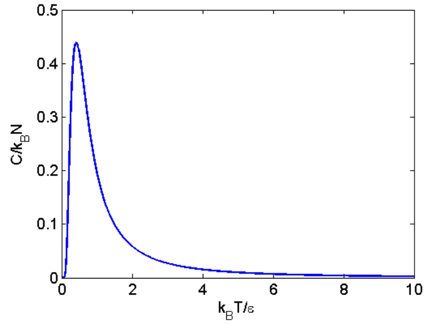
ניתן להפוך את הקשר ולקבל את $T(E)$ - הזהה לביטוי שחישבנו בצבר המיקרוקנוני מתוך $\frac{1}{T}=\frac{\partial S}{\partial E}$.
מכיוון ש- $E=N_1\epsilon$, כאשר N_1 הוא מספר החלקיקים הממוצע ברמה העליונה, מהאנרגיה הפנימית הממוצעת שחישבנו ניתן להסיק ש: $N_1=\frac{E}{\epsilon}=N\frac{e^{-\beta\epsilon}}{1+e^{-\beta\epsilon}}$. לחילופין, ניתן היה לחשב את N_1 מתוך $P(1)$ שחושב קודם:
מכיוון שאין אינטראקציה בין החלקיקים והם בלתי תלויים, מספר החלקיקים הממוצע ברמה העליונה שווה למספר החלקיקים הכולל כפול ההסתברות שחלקיק בודד נמצא ברמה העליונה:

$$N_1=NP(1)=N\frac{e^{-\beta\epsilon}}{1+e^{-\beta\epsilon}}$$

בגבול של טמפרטורות נמוכות $T\to 0$ ($\beta\to\infty$): $E\to 0$. כל החלקיקים נמצאים במצב 0 - המערכת במצב עם אנרגיה מינימלית.
בגבול של טמפרטורות גבוהות $T\to\infty$ ($\beta\to 0$): $E\to\frac{1}{2}N\epsilon$, כלומר חצי מהחלקיקים נמצאים ברמת האנרגיה הגבוהה וחצי בנמוכה. כפי שראינו בתרגול שעבר, זהו המצב של מקסימום אנטרופיה (בו למערכת מספר רב ביותר של מצבים מיקרוסקופיים).

קיבול החום:

$$C_V=\frac{\partial E}{\partial T}=-\beta^2 k_B\frac{\partial E}{\partial\beta}=k_B N\beta^2\epsilon^2\frac{e^{\beta\epsilon}}{(e^{\beta\epsilon}+1)^2}$$



בגבולות של טמפרטורות נמוכות וגבוהות קיבול החום שואף לאפס. בטמפרטורה נמוכה רוב החלקיקים נמצאים ברמת היסוד. כל עוד $k_BT << \epsilon$, שינויים בטמפרטורה לא גורמים לשינוי גדול באנרגיה. בטמפרטורות גבוהות, כמעט חצי מהחלקיקים ברמת האנרגיה הגבוהה. לא נותרו הרבה חלקיקים ברמת האנרגיה הנמוכה שיכולים לעבור לגבוהה עם העלאת הטמפרטורה, ולכן השינוי באנרגיה כאשר מגדילים את הטמפרטורה קטן. קיבול החום מקסימלי כאשר $\epsilon \sim k_BT$, אז העלאה של הטמפרטורה גורמת לחלקיקים רבים לבצע את הקפיצה הדרושה של ϵ באנרגיה על מנת לעבור מהרמה התחתונה לרמה העליונה.

3 דרגות חופש פנימיות בגז אידיאלי בצבר הקנוני

עד כה דיברנו על גז אידאלי המורכב מיחידות אטומיות, כלומר התעלמנו מהמצבים הפנימיים של יחידות הגז (מולקולות באופן כללי). בתרגול זה נראה מה ההשפעה של דרגות חופש פנימיות בדידות. אלה מופיעות כאשר מתייחסים למולקולות כאובייקטים קוונטיים, ולכן המצבים האפשריים שלהן - ורמות האנרגיה המתאימות - מקוונטטים. החשיבות של חשבון זה הוא עמוק יותר מהסבר של ניסויים מסויימים - קלאסית יש רצף של מצבים פנימיים מסוגים שונים (כגון מרחק בין אטומים במולקולה, מיקום האלקטרונים באטום, מיקום חלקי גרעין האטום אחד ביחס לשני), ולכן לפי חוק החלוקה השווה דרגות חופש פנימיות אלה אמורות לתרום הרבה מאוד לאנרגיה הפנימית והחישובים שעשינו עבור גז אידאלי אינם רלבנטיים. העובדה שהמצבים ורמות האנרגיה בדידים - בגלל מכניקת הקוונטים - מסבירה, כפי שנראה בתרגול, מדוע לא צריך לקחת בחשבון את כל דרגות החופש בחשבון (ואילו דרגות חופש כן צריך).

3.1 פונקציית החלוקה של גז אידאלי קנוני

נזכר ראשית כיצד מחשבים את פונקציית החלוקה של גז אידאלי בצבר הקנוני. ההימלטוניאן של גז אידאלי הוא כרגיל $\mathcal{H} = \sum_i \frac{p_i^2}{2m}$ ולכן פוקציית החלוקה מתקבלת על ידי

$$\begin{aligned}
\mathcal{Z} &= \frac{1}{N!h^{3N}} \int dp^{3N} dq^{3N} e^{-\beta\mathcal{H}(p,q)} \\
&= \frac{V^N}{N!h^{3N}} \prod_{i=1}^{N} \prod_{j=x,y,z} \int_{-\infty}^{\infty} dp_{i,j} exp\left[-\beta \frac{p_{i,j}^2}{2m}\right] \\
&= \frac{V^N}{N!h^{3N}} \prod_{i=1}^{N} \prod_{j=x,y,z} \sqrt{\frac{2\pi m}{\beta}} \\
&= \frac{V^N}{N!} \left(\frac{2\pi m}{h^2\beta}\right)^{3N/2} \equiv \frac{1}{N!}\left(\frac{V}{\lambda_T^3}\right)^N \qquad (1)
\end{aligned}$$

כאשר הגדרנו את אורך הגל התרמי

$$\lambda_T \equiv \sqrt{\frac{h^2\beta}{2\pi m}} = \frac{h}{\sqrt{2\pi m k_B T}}$$

בהנתן פונקציית החלוקה, אפשר למצוא את האנרגיה החופשית

$$F = -k_B T \log \mathcal{Z} = -N k_B T \left[\log\left(\frac{V}{N}\right) - \frac{3}{2}\log\left(\frac{h^2\beta}{2\pi m}\right) + 1\right]$$

וממנה אפשר לגזור את הגדלים הפיסיקליים המעניינים כמו למשל אנרגיה ממוצעת

$$\begin{aligned} E &= -\frac{\partial\left(\log \mathcal{Z}\right)}{\partial\beta} = \frac{\partial\left(\beta F\right)}{\partial\beta} \\ &= \frac{3}{2}\frac{N}{\beta} = \frac{3}{2}N k_B T \end{aligned}$$

ואת קיבול החום

$$C_V = \frac{\partial E}{\partial T} = \frac{3}{2}N k_B$$

3.2 דרגת חופש פנימית עם שני מצבים

כעת נניח שלכל מולקולה בגז יש שני מצבים אפשריים אשר נבדלים זה מזה באנרגיה בϵ (לדוגמה, מצבים שונים עבור האלקטרונים, או קונפורמציות שונות של המולקולה). כלומר, ההמילטוניאן ניתן על ידי

$$\mathcal{H} = \sum_{i=1}^{N}\frac{|\mathbf{p_i}|^2}{2m} + \epsilon\sum_{i=1}^{N}s_i$$

כאשר s_i הוא משתנה בינארי (שווה 0 או 1) המסמל אם המולקולה הi נמצאת במצב הנמוך יותר אנרגטית ($s_i = 0$) או במצב הגבוה יותר אנרגטית ($s_i = 1$). עתה פונקציית החלוקה תנתן על ידי הנוסחה

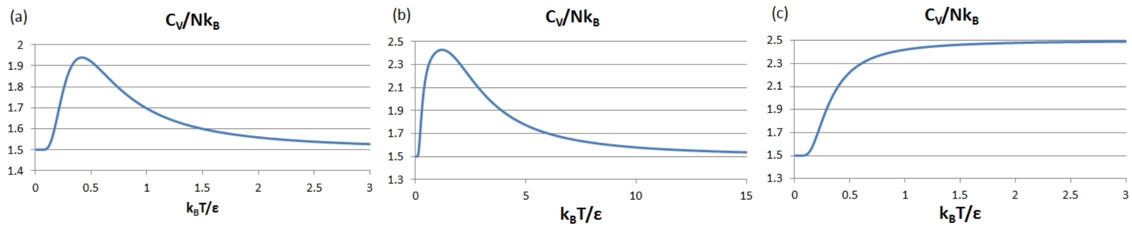
$$\mathcal{Z} = \frac{1}{N!h^{3N}}\sum_{s_1..s_N}\int dp^{3N}dq^{3N}e^{-\beta\mathcal{H}(p,q,s)}$$

הסכום הוא על כל האפשרויות של N המשתנים s_i להיות 0 או 1.

חישוב פונקציית החלוקה

אם נציב את ההמילטוניאן נקבל

$$\begin{aligned} \mathcal{Z} &= \frac{1}{N!h^{3N}}\sum_{s_1..s_N}\int dp^{3N}dq^{3N}exp\left[-\beta\left(\sum_i\frac{|\mathbf{p_i}|^2}{2m} + \epsilon\sum_i s_i\right)\right] \\ &= \left\{\sum_{s_1..s_N}\exp\left[-\beta\epsilon\sum_i s_i\right]\right\} \times \left\{\frac{1}{N!h^{3N}}\int dp^{3N}dq^{3N}\exp\left[-\beta\sum_i\frac{|\mathbf{p_i}|^2}{2m}\right]\right\} \end{aligned} \tag{2}$$



איור 1: קיבול החום כפונקצייה של טמפרטורה בגז אידאלי עם דרגת חופש פנימית (a) בינארית (שני מצבים); (b) עם $n = 10$ מצבים ו (c) עם ∞ מצבים

כלומר, פונקציית החלוקה היא מכפלה של פונקציית חלוקה של גז אידאלי ושל מערכת שני המצבים. התפרקות פונקציית החלוקה למכפלה של של פונקציות חלוקה על תת מערכות (שבמקרה זה שתיהן מוגדרות על אותם N חלקיקים!) נובעת מחוסר האינטראקציה בהמילטוניאן בין המערכות, ולכן הינה כללית (תחת הנחת חוסר אינטראקציה). אילו היינו עובדים בצבר המיקרוקנוני היינו רואים ששם אי אפשר לרשום את מספר המצבים בתור מכפלה (בדיוק) של איבר המתאים לגז אידאלי ואיבר המתאים לדרגת החופש הפנימית, ולכן החשבון קשה יותר - זה (אי התלות בין "חלקי" המערכת) הוא היתרון החישובי של האנסמבל הקנוני על פני המיקרוקנוני.

הסכום ב(2) מחושב כ

$$\begin{aligned}
\sum_{s_1..s_N} \exp\left[-\beta\epsilon\sum_i s_i\right] &= \left(\sum_{s_1=0,1}\exp\left[-\beta\epsilon s_1\right]\right)^N \\
&= \left(1+\exp\left[-\beta\epsilon\right]\right)^N
\end{aligned} \tag{3}$$

הסכום הזה הוא פונקצית החלוקה של מערכת 2 רמות, אותה חישבנו קודם.

ואם נשתמש בתוצאה (1) מהסעיף הקודם נקבל

$$\mathcal{Z} = \frac{1}{N!}\left(\frac{V}{\lambda_T^3}\right)^N \left(1+e^{-\beta\epsilon}\right)^N \tag{4}$$

קיבול חום

עתה נמצא את האנרגיה החופשית וקיבול החום

$$\begin{aligned}
F &= -k_B T \log \mathcal{Z} \\
&= -Nk_B T\left[\log\left(\frac{V}{N}\right) - \frac{3}{2}\log\left(\frac{h^2\beta}{2\pi m}\right) + 1 + \log\left(1+e^{-\beta\epsilon}\right)\right]
\end{aligned}$$

ולכן האנרגיה הממוצעת היא

$$\begin{aligned}
E &= \frac{\partial\left(\beta F\right)}{\partial\beta} \\
&= \frac{3}{2}Nk_B T + N\frac{\epsilon e^{-\beta\epsilon}}{1+e^{-\beta\epsilon}}
\end{aligned}$$

וקיבול החום הוא

$$\begin{aligned} C_V &= \frac{3}{2}Nk_B + N\left(\frac{\partial\beta}{\partial T}\right)\frac{-\epsilon^2 e^{-\beta\epsilon}\left(1+e^{-\beta\epsilon}\right)+\epsilon^2 e^{-2\beta\epsilon}}{\left(1+e^{-\beta\epsilon}\right)^2} \\ &= \frac{3}{2}Nk_B + Nk_B\beta^2\epsilon^2\frac{e^{-\beta\epsilon}}{\left(1+e^{-\beta\epsilon}\right)^2} \end{aligned} \tag{5}$$

כאשר השתמשנו בעובדה ש $\frac{\partial\beta}{\partial T} = -\frac{1}{k_B T^2} = -k_B\beta^2$.

הבה ננתח את התנהגות קיבול החום עבור טמפרטורות נמוכות וגבוהות: עבור $T \to 0$, $\beta \to \infty$ ולכן $e^{-\beta\epsilon} \to 0$ ואנו מקבלים $C_V(T\to 0) \to \frac{3}{2}Nk_B$. עבור $T \to \infty$, $\beta \to 0$ ולכן $e^{-\beta\epsilon} \to 1$ ואנו מקבלים $C_V(T\to\infty) \to \frac{3}{2}Nk_B$. האם מכאן ניתן ללמוד שדרגות החופש הפנימיות לא משפיעות? אם מציירים במחשב את קיבול החום כפונקציה של טמפרטורה, כמו באיור 1a, מקבלים מקסימום באזור הערך $\beta\epsilon \sim 1$. ההתנהגות הלא מונוטונית של קיבול החום נקראת "אנומליית שוטקי" והיא נמדדה ניסויית (בעיקר במוצקים ולא בגזים, אבל הסיבה היא זהה). מקסימום צר של קיבול החום משמעו דרגות חופש חסומות (כלומר, עם אנרגיה מקסימלית) שלא מעוררות מתחת לטמפרטורה מסויימת, ורוויות מעל לטמפרטורה אחרת. מכאן אפשר ללמוד שבחשבון יש לקחת רק דרגות חופש רלבנטיות, כלומר שהאנרגיה שלהן $\epsilon \sim k_B T$, ודרגות חופש עם אנרגיה גדולה בהרבה או קטנה בהרבה אפשר להזניח.

חישוב בצבר המיקרו קנוני

מלבד הרלבנטיות הפיסיקלית של מערכת זו, זו גם דוגמה הממחישה את היתרון של הצבר הקנוני על פני המיקרוקנוני.

4 דרגת חופש פנימית בדידה

4.1 מולקולה עם n מצבים פנימיים

אילו למולקולת הגז היו n מצבים אפשריים במקום רק שניים (אם לוקחים בחשבון עוד רמות אנרגיה אפשריות, או יותק קונפורציות של המולקולה), כל שהיה משתנה הוא שהסכום (3) היה על n המצבים. לשם הפשטות נניח שהאנרגיה של המצב הk היא ϵk. אז

$$\sum_{s_1=0}^{n-1}\exp\left[-\beta\epsilon s_1\right] = \frac{1-\exp\left[-\beta\epsilon n\right]}{1-\exp\left[-\beta\epsilon\right]}$$

ולכן פונקציית החלוקה היתה

$$\mathcal{Z} = \frac{1}{N!}\left(\frac{V}{\lambda_T^3}\right)^N\left(\frac{1-\exp\left[-\beta\epsilon n\right]}{1-\exp\left[-\beta\epsilon\right]}\right)^N \tag{6}$$

אם נחשב את קיבול החום כעת נקבל כמו באיור 1b, שרוחב המקסימום גדל מכיוון שיש תחום גדול יותר של טמפרטורות עבורו יש רמות חדשות לעורר. עם זאת, עבור טמפרטורה גבוהה מספיק קיבול החום יחזור לערך של גז אידאלי רגיל (כלומר, נראה אנומליית שוטקי).

4.2 מולקולה עם ∞ מצבים פנימיים

באותה שיטה ניתן לחשב את קיבול החום כאשר יש אינסוף מצבים עבור דרגת החופש הפנימית (עם הפרש אנרגיה קבוע ϵ). זהו המצב עבור מולקולה דו אטומית שממודלת כקפיץ קוונטי. במצב כזה הסכום יהיה

$$\sum_{s_1=0}^{\infty} exp\left[-\beta\epsilon s_1\right] = \frac{1}{1-exp\left[-\beta\epsilon\right]}$$

ולכן

$$\mathcal{Z} = \frac{1}{N!}\left(\frac{V}{\lambda_T^3}\right)^N \left(1-exp\left[-\beta\epsilon\right]\right)^{-N} \tag{7}$$

קיבול החום במקרה זה הוא

$$C_V = Nk_B\left(\frac{3}{2}+\frac{e^{-\beta\epsilon}\left(\beta\epsilon\right)^2}{\left(1-e^{-\beta\epsilon}\right)^2}\right)$$

והוא מופיע באיור 1c. כפי שניתן לראות במקרה זה, אין מקסימום צר בקיבול החום אלא יש עלייה מונוטונית מהערך $C_V = \frac{3}{2}$ המתאים לגז אידאלי ללא דרגות חופש פנימיות, לערך $C_V = \frac{5}{2}$ המתאים לגז אידאלי של קפיצים (חד מימדיים, שאינם יכולים להסתובב ־ כמו בתרגיל הבית). שימו לב שהגרף מתאר התנהגות קוונטית, מכיוון שרק קוונטית יש רמות אנרגיה בדידות, שאינן מעוררות בטמפרטורות נמוכות מספיק. קלאסית (כפי שתמצאו בתרגיל הבית) דרגות החופש הפנימיות (בעלות אנרגיה רציפה) מעוררות בכל טמפרטורה גדולה מאפס. גרף מהסוג הזה אכן נמדד בניסוי ומהווה אישוש למכניקת הקוונטים!