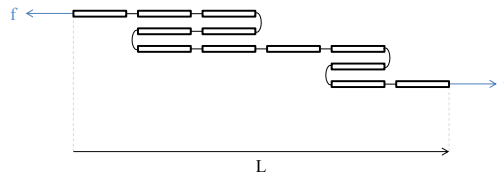


פולימר חד מימדי, הצבר הגרנד קנוני

14.5.15

1 פולימר חד מימדי בצבר הקנוני

פולימר הוא מולקולה המורכבת מיחידות דומות, הנקראות מונומרים, המחוברות זו לזו בשרשרת. דוגמאות לפולימרים הן DNA, RNA, חלבונים וגם חומרים סינטטיים שונים. כאשר פולימר מצוי בתוך נוזל, הוא נע עקב התנגשויות עם מולקולות הנוזל. מהי הצורה האופינית לפולימר? ומה קורה כאשר מותחים אותו בכוח? נדון במודל פשוט של פולימר חד מימדי. הפולימר מורכב מ- N מונומרים זהים שלכל אחד מהם אורך a . כל מונומר יכול להיות באחד משני הכיוונים ימינה או שמאלה. אין עלות אנרגטית לכיפוף של הפולימר, כלומר כל מונומר יכול להיות בכיוון ימינה או שמאלה ללא תלות בשכניו. נסמן ב- L את הפרש המיקומים של קצוות הפולימר.



מהו האורך האופייני של פולימר? מכיוון שהפולימר סימטרי לשיקוף, $\langle L \rangle = 0$. לכן נאפיין את המרחק בין קצוות הפולימר ע"י $\sqrt{\langle L^2 \rangle}$. ניתן להראות ש- $\sqrt{\langle L^2 \rangle} = a\sqrt{N}$, כלומר אורך הפולימר גדל כמו שורש מספר המונומרים.

מושכים את קצוות הפולימר בכוח f . מהו האורך הממוצע של הפולימר כפונקציה של הכוח? נסמן: N_+ = מספר המונומרים בכיוון החיובי, N_- = מספר המונומרים בכיוון השלילי.
אז:

$$N = N_+ + N_-$$
$$L = a(N_+ - N_-) = a(2N_+ - N)$$

ולכן:

$$N_+ = \frac{1}{2} \left(N + \frac{L}{a} \right)$$
$$N_- = \frac{1}{2} \left(N - \frac{L}{a} \right)$$

האנרגיה של המערכת (האנרגיה הפוטנציאלית ממנה נגזר הכוח):

$$E = -fL$$

פונקציית החלוקה:

$$\mathcal{Z} = \sum_{N_+=0}^N g(N_+) e^{-\beta E(N_+)}$$

כאשר $g(N_+)$ הוא מספר המצבים של הפולימר עם מספר מונומרים בכיוון N_+ . נחשב אותו:

$$g(N_+) = \binom{N}{N_+}$$

כמו כן נבטא את האנרגיה של המערכת כפונקציה של N_+ :

$$E(N_+) = -fL = -fa(N_+ - (N - N_+))$$

כעת נציב בפונקציית החלוקה:

$$\mathcal{Z} = \sum_{N_+=0}^N \Omega(N_+) e^{-\beta E(N_+)} = \sum_{N_+=0}^N \binom{N}{N_+} e^{\beta fa(N_+ - (N - N_+))} = \sum_{N_+=0}^N \binom{N}{N_+} (e^{\beta fa})^{N_+} (e^{-\beta fa})^{N - N_+}$$

על פי נוסחת הבינום של ניוטון, $(x + y)^n = \sum_{k=0}^n \binom{n}{k} x^k y^{n-k}$, ולכן:

$$\mathcal{Z} = (e^{\beta fa} + e^{-\beta fa})^N = (2 \cosh(\beta fa))^N$$

מכאן נקבל את האנרגיה החופשית:

$$F = -\frac{1}{\beta} \ln \mathcal{Z} = -\frac{N}{\beta} \ln (2 \cosh(\beta fa))$$

נחשב את האורך הממוצע של הפולימר:

$$\begin{aligned} \langle L \rangle &= \sum_i L_i P(L_i) = \sum_i L_i \frac{e^{\beta f L_i}}{\mathcal{Z}} = \frac{1}{\mathcal{Z} \beta} \frac{\partial}{\partial f} \sum_i e^{\beta f L_i} = \frac{1}{\beta} \mathcal{Z} \frac{\partial \mathcal{Z}}{\partial f} = \frac{1}{\beta} \frac{\partial}{\partial f} \ln \mathcal{Z} = -\frac{\partial F}{\partial f} \\ &= \frac{N}{\beta} \frac{1}{\cosh(\beta fa)} \sinh(\beta fa) \beta a = Na \tanh(\beta fa) \end{aligned}$$

בגבול של כוח חלש: $\langle L \rangle = Na \tanh(\beta fa) \approx Na^2 \beta f$ $f < \frac{k_B T}{a}$ חוק הוק.

בגבול של כוח חזק: $\langle L \rangle = Na \tanh(\beta fa) \approx Na$ כאשר $f \gg \frac{k_B T}{a}$.
 לאותו כיוון.
 ככל שהטמפרטורה גבוהה יותר, יש להפעיל על הפולימר כוח רב יותר כדי למתוח אותו. זאת מכיוון שההתנגדות למתיחה היא אנטרופית.

2 הצבר הגרנד קנוני

נעבוד בצבר הגרנד קנוני כדי לתאר מערכת שבה הטמפרטורה T , הפוטנציאל הכימי μ והנפח V קבועים. ניתן לשמור על טמפרטורה ופוטנציאל כימי קבועים במערכת על ידי צימודה למאגר חום בטמפרטורה T ופוטנציאל כימי μ . אנרגיה וחלקיקים יכולים לעבור בין המערכת לבין המאגר, ומכיוון שהמאגר גדול בהרבה מהמערכת הטמפרטורה והפוטנציאל הכימי שלו לא משתנים.

במערכת בצבר הגרנד קנוני, בשיווי משקל הפוטנציאל הגרנד קנוני $\Omega = E - TS - \mu N = -PV$ מינימלי. בצבר הגרנד קנוני ההסתברות למצוא את המערכת במצב מיקרוסקופי i עם אנרגיה E_i ומספר חלקיקים N_i היא $P(E_i, N_i) = \frac{e^{\beta(\mu N_i - E_i)}}{\mathcal{L}}$, כאשר $\mathcal{L} = \sum_N e^{\beta \mu N} Q_N = \sum_i e^{\beta(\mu N_i - E_i)}$ היא פונקציית החלוקה הגרנד קנונית, ו- $Q_N = \sum_{i \in N \text{ particle states}} e^{-\beta E_i(N)}$ היא פונקציית החלוקה הקנונית של מערכת עם N חלקיקים.

פתרון בעיות בצבר הגרנד קנוני:

1. מחשבים את פונקציית החלוקה $\mathcal{L} = \sum_N e^{\beta \mu N} Q_N$.

2. מפונקציית החלוקה ניתן לחשב את:

(א) הפוטנציאל הגרנד קנוני: $\Omega = -\frac{1}{\beta} \log \mathcal{L}$

(ב) מספר החלקיקים: $N = \frac{1}{\beta} \frac{\partial}{\partial \mu} \log \mathcal{L} = z \frac{\partial \log \mathcal{L}}{\partial z}$

(ג) האנרגיה: $E = -\frac{\partial}{\partial \beta} (\log \mathcal{L}) + \mu N$

(ד) קיבול החום: $C_V = \frac{\partial E}{\partial T} = -k_B \beta^2 \frac{\partial E}{\partial \beta}$

כאשר $z = e^{\beta \mu}$ הוא ה-fugacity.

3 ספיחה של גז אידיאלי למשטח בצבר הגרנד קנוני

נדמיין מערכת של M מרכזי ספיחה (נייחים) על משטח, אשר כל אחד מהם יכול להיות מאוכלס לכל היותר במולקולת גז יחידה. כאשר מרכז ספיחה מאוכלס האנרגיה שלו היא $-\epsilon$ וכאשר הוא ריק היא 0. בנפח V מעל המשטח יש בסך הכל N מולקולות גז אידיאלי. נרצה לחשב מה יהיה האכלוס הממוצע של מרכזי ספיחה, ולראות כיצד הוא תלוי בלחץ של הגז.

3.1 מערכת של מרכזי ספיחה בצבר הגרנד קנוני

ראשית נחשוב על מערכת של M מרכזי ספיחה המצומדת למאגר חלקיקים ולמאגר חום. עבור מרכז ספיחה בודד ($M = 1$), פונקציית החלוקה הגרנד קנונית:

$$\mathcal{L}_1 = \sum_{N=0}^1 e^{\beta N(\epsilon+\mu)} = 1 + e^{\beta(\epsilon+\mu)}$$

$\mathcal{L}_M = \mathcal{L}_1^M$: בדומה לפונקציית החלוקה הקנונית, עבור מערכת ללא אינטראקציות: מכיוון ש:

$$\begin{aligned} \mathcal{L}_M &= \sum_{\{n_i\}} e^{\beta \sum_{i=1}^M n_i(\mu+\epsilon)} = \left(\sum_{n_1=0}^1 e^{\beta n_1(\mu+\epsilon)} \right) \left(\sum_{n_2=0}^1 e^{\beta n_2(\mu+\epsilon)} \right) \dots \left(\sum_{n_M=0}^1 e^{\beta n_M(\mu+\epsilon)} \right) \\ &= \left(1 + e^{\beta(\epsilon+\mu)} \right)^M \end{aligned}$$

מספר החלקיקים הממוצע שספוח על המשטח:

$$\langle N \rangle = \frac{1}{\beta} \frac{\partial \log \mathcal{L}}{\partial \mu} = \frac{M}{\beta} \frac{\beta e^{\beta(\epsilon+\mu)}}{1 + e^{\beta(\epsilon+\mu)}} = \frac{M}{1 + e^{-\beta(\epsilon+\mu)}}$$

האכלוס היחסי של מרכזי הספיחה:

$$\frac{\langle N \rangle}{M} = \frac{1}{1 + z^{-1} e^{-\beta \epsilon}}$$

3.2 גז אידיאלי בצבר הגרנד קנוני

פונקציית החלוקה הגרנד קנונית של גז אידיאלי:

$$\mathcal{L} = \sum_{N=0}^{\infty} z^N Q_N = \sum_{N=0}^{\infty} \frac{1}{N!} \left(\frac{zV}{\lambda_T^3} \right)^N = \exp \left(\frac{zV}{\lambda_T^3} \right)$$

כאשר במעבר האחרון השתמשנו בכך שטור טיילור של פונקציית האקספוננט הוא $e^x = \sum_{k=0}^{\infty} \frac{x^k}{k!}$.
 כעת נחשב את ה־fugacity כפונקציה של הלחץ:

$$PV = k_B T \log \mathcal{L} = k_B T \frac{zV}{\lambda_T^3} \Rightarrow z^{-1} = \frac{k_B T}{\lambda_T^3 P} = \frac{k_B T}{P} \left(\frac{mk_B T}{h} \right)^{3/2}$$

3.3 ספיחה של גז אידיאלי למשטח

כעת נחזור לחשוב על M מרכזי ספיחה המצומדים (יכולים להחליף אנרגיה וחלקיקים עם) לגז אידיאלי בטמפרטורה T ולחץ P . המערכת כולה - מרכזי הספיחה והגז האידיאלי - מצויים בטמפרטורה T . מכיוון שחלקיקים יכולים לעבור בין מרכזי הספיחה לגז, הפוטנציאלים הכימיים שלהם משתווים. מכיוון שגם הטמפרטורות שלהם שוות, ה-fugacity שלהם $z = e^{\beta\mu}$ שווה. מהצבת z של גז אידיאלי בתוך הביטוי לאכלוס היחסי של מרכזי הספיחה נקבל:

$$\frac{\langle N \rangle}{M} = \frac{1}{1 + z^{-1}e^{-\beta\epsilon}} = \frac{1}{1 + \frac{k_B T}{\lambda_T^3} \cdot \frac{e^{-\beta\epsilon}}{P}}$$

קיבלנו ביטוי לאכלוס היחסי של מרכזי הספיחה כפונקציה של הלחץ של הגז. כצפוי, ככל שהלחץ יותר גדול, יותר מרכזי ספיחה מאוכלסים.

נבדוק שקיבלנו תוצאה הגיונית בגבולות של לחץ גדול וקטן:

$$\frac{\langle N \rangle}{M} \xrightarrow{P \rightarrow 0} 0 \quad \text{כאשר הלחץ נמוך, אף מרכזי ספיחה לא מאוכלסים.}$$

$$\frac{\langle N \rangle}{M} \xrightarrow{P \rightarrow \infty} 1 \quad \text{כאשר הלחץ גבוה, כל מרכזי הספיחה מאוכלסים.}$$

נסתכל גם על גבולות של ϵ : $\frac{\langle N \rangle}{M} \xrightarrow{\epsilon \rightarrow \infty} 1$ כאשר הרווח האנרגטי מספיחה למשטח גדול מאוד, כל מרכזי הספיחה מאוכלסים.

$$\frac{\langle N \rangle}{M} \xrightarrow{\epsilon \rightarrow 0} \frac{1}{1 + \frac{k_B T}{\lambda_T^3} \cdot \frac{1}{P}} \quad \text{גם כאשר אין מכך רווח אנרגטי, חלק מהחלקיקים יהיו ספוחים למשטח.}$$