ماکروحالت و میکروحالت.

وضعیت یک سیستم ماکروسکوپی با تعداد خیلی کمی از متغیرهای ماکروسکوپی مشخص می‌شود. این وضعیت را یک ماکروحالت می‌نامیم. از طرف دیگر یک میکروحالت با تعیین تعداد بسیار زیادی پارامتر که وضعیت آن سیستم را از نقطه نظر میکروسکوپی تعیین می‌کنند مشخص می‌شود. ماکروحالت با متغیرهای ماکروسکوپی معلوم مشخص می‌شود. اما تعیین میکروحالت، یک توصیف ذهنی است و ما اگر آن سیستم را، پارامترهای بسیار زیاد آن را می‌توانیم عملاً تعیین کنیم یا نه. هم چنین میکروحالت‌ها نسبت به مدل میکروسکوپی و یا توصیف میکروسکوپی‌ای دارند که ما به کار می‌بریم.

مثال‌های زیر می‌توانند این مفاهیم را روشن کنند.

مثال ۱) برای یک گاز، (E, N, V) یک ماکروحالت را مشخص می‌کند در این V، N، و E به ترتیب حجم، تعداد ذرات، و انرژی کل هستند.

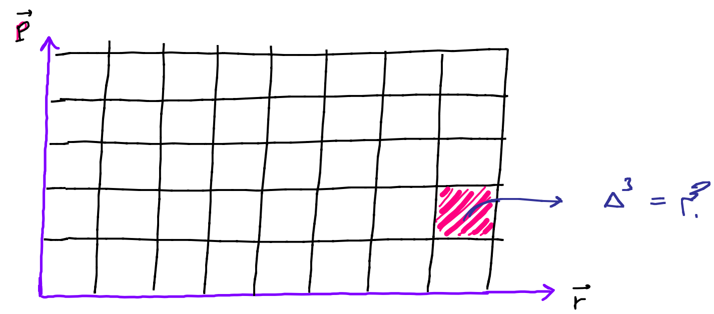
یک نحوه توصیف از میکروحالت در این سیستم این است که مکان و تکانه تک‌تک ذرات را مشخص کنیم به این معنا که حالت $(\vec{r}_1, \vec{p}_1; \vec{r}_2, \vec{p}_2, \ldots \ldots \vec{r}_N, \vec{p}_N)$ را تعیین کنیم. این نحو توصیف میکروحالت نیازمند دقت بی‌نهایت در اندازه‌گیری مکان و تکانه تک‌تک ذرات است. از نقطه نظر فیزیک کلاسیک این امر بدون اشکال است. در چنین توصیفی بی‌نهایت میکروحالت وجود دارد که با تغییری پیوسته از نوع فرق مشخص می‌شوند.

می‌توانیم میکروحالت‌ها را به شکل دیگری نیز مشخص کنیم. این گونه که در این نحوه میکروحالت‌ها تبدیل به یک مجموعه شمارش‌پذیر می‌شوند. از این رو که دقت بی‌نهایت هیچ‌گاه امکان‌پذیر نیست. هم از نظر اصولی (با توجه به مکانیک کوانتومی) و هم از نظر عملی. فرض کنید ما موقعیت مکان و تکانه‌ی ذره‌ی یک بعدی را بتوانیم با دقت Δ اندازه‌گیری کنیم. یعنی

$$\Delta x \Delta p_x \geq \Delta .$$

درین صورت خواهیم داشت: $\Delta\vec{r}\,\Delta\vec{p} \geq \Delta^3$.

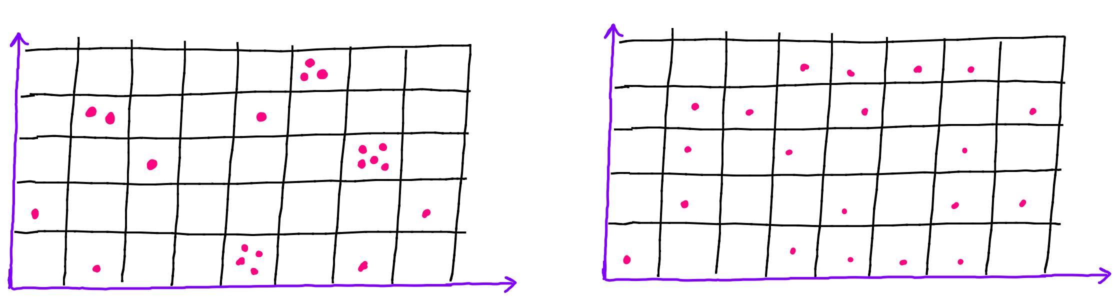
در نتیجه می‌توانیم فضای فاز یک ذره را به سلول‌هایی به حجم Δ^3 تقسیم کنیم (شکل زیر):



دقت توصیف میکروسکوپی ما فقط در حدی است که بدانیم آیا یک ذره درون یک سلول هست یا نه. بنابراین یک گونه توصیف میکروحالت این خواهد بود که بدانیم در هر سلول چند ذره هست. اگر سلول‌ها را شماره‌گذاری کنیم و قرار دهیم

$n_i =$ تعداد ذرات در سلول i ام

آنگاه یک توصیف از میکروحالت که آن خواهد بود که اعداد $(n_1, n_2, n_3, \dots)$ را مشخص کنیم. هر چندتایی از نوع فوق یک میکروحالت را مشخص می‌کند. شکل زیر دو میکروحالت متفاوت را نشان می‌دهد.



مثال ۲ ـ مجموعه‌ای از N اتم در نظر بگیرید که هر کدام یک ممان مغناطیسی به اندازه μ دارند. برای سادگی فرض می‌کنیم که ممان مغناطیسی فقط در راستای z قرار می‌گیرد و می‌تواند در این راستا جهت مثبت یا منفی را اختیار کند. یک ماکروحالت از این سیستم عبارت است از این که مغناطش کل این سیستم یعنی M را مشخص کنیم. یک میکروحالت از این سیستم یعنی این که بگوییم که ممان مغناطیسی هر کدام از اتم‌ها در جهت مثبت قرار گرفته است یا منفی. اگر جهت‌هایشان را با یک متغیر s مطابق با قاعده زیر نشان دهیم:

$s = 1$ ↑ جهت مثبت

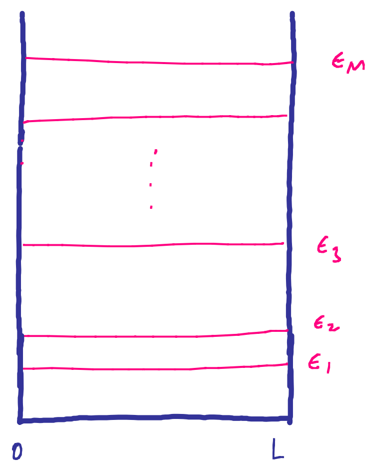
$s = -1$ ↓ جهت منفی

آنگاه هر میکروحالت از این سیستم با N تایی $(s_1, s_2, s_3, \ldots, s_N)$ مشخص می‌شود که

در آن s_i جهت ممان مغناطیسی i ام را نشان می‌دهد. تعداد کل میکروحالت‌ها در این سیستم برابر است با 2^N. دو میکروحالت مختلف در شکل زیر نشان داده شده‌اند.

مثال ۳) مجموعه‌ای از N ذره درون یک چاه پتانسیل یک بعدی در نظر بگیرید. سطوح انرژی این چاه را با $\epsilon_1, \epsilon_2, \ldots, \epsilon_M$

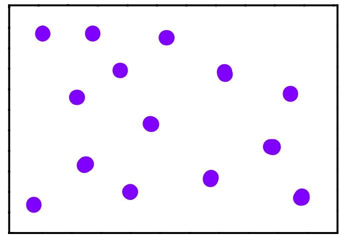
نشان می‌دهیم. (شکل روبرو).

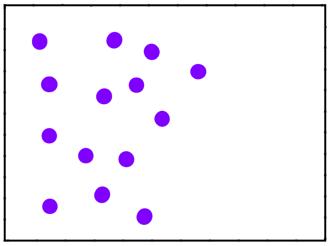


یک ماکروحالت از این سیستم با انرژی E، تعداد ذرات N و البته حجم (در این جا طول L) مشخص می‌شود. یک میکروحالت از این سیستم با این مشخص می‌شود که بگوییم در هر سطح انرژی چه تعداد ذره وجود دارد یعنی اعداد $(n_1, n_2, \dots n_m)$ مشخص می‌شوند.

سوالی که در پیش رو داریم این است که وقتی یک سیستم در یک ماکروحالت مخصوص است (مثلاً انرژی E، تعداد ذرات N و حجم V) آن شخص است در کدام یک از میلیون‌ها میلیون میکروحالت متناظر با این ماکروحالت قرار دارد؟ پاسخ این سوال را به هیچ وجه نمی‌توان از اصول اولیه مکانیک کلاسیک یا مکانیک کوانتومی به طور محکم و مستدل استخراج کرد. دلایل متعددی برای این ناتوانی وجود دارد. نخست آنکه ما نمی‌توانیم معادلات حرکت مکانیک کوانتومی و کلاسیک را برای سیستم‌های شامل چند ذره نیز به طور دقیق حل کنیم چه رسد به سیستمی که متشکل از حدود 10^{23} ذره است. حتی نمی‌توانیم شرایط اولیه همان تک تک ذرات، یعنی مکان و سرعت آنها را تعیین کنیم. هم چنین مثال‌های متعدد دینامیک نشان می‌دهند که معمولاً رفتار سیستم‌ها حتی با تعداد کمی درجه آزادی آشوبناک می‌شود که این منجر به پیش بینی رفتار آنها با گذشت زمان کاملاً غیرممکن می‌شود. دلیل دوم آن است که ما معمولاً نمی‌توانیم نوع دقیق برهم‌کنش ذرات یک سیستم را به درستی تعیین کنیم. (درباره این دلیل دوم در آینده بیشتر صحبت خواهیم کرد).

از طرف دیگر هیچ دلیلی نداریم که فکر کنیم قوانین میکروسکوپی فیزیک یک میکروحالت مثل میکروحالت شماره (۱) را به شکل زیر بر میکروحالت شماره (۲) ترجیح می‌دهند. در غیاب این ترجیح متوسل به یک اصل بنیادی می‌شویم که تمام مکانیک آماری بر آن مبتنی است. این


(۱)


(۲)

اصل به نظر ساده و معقول به نظر می‌رسد و به راحتی زیر بار آن می‌رویم.

اصل موضوع مکانیک آماری: در حالت تعادل، یک سیستم ماکروسکوپی بسته تمام ریزحالات سازگار با قیود خارجی خود را با احتمال یکسان اشغال می‌کند.

هدف ما در این درس این است که از این اصل موضوع شروع کنیم و ساختار مکانیک آماری را بر اساس آن بنا کنیم و مثال‌های متعددی از کاربردهای آن را مطالعه کنیم.

ممکن است فکر کنیم مساوی بودن احتمال برای دو ریزحالت نشان داده شده در شکل بالا، با شهود ما و تجربیات روزانهٔ ما متناقض است. ولی نکته در این است که تعداد ریزحالات در حالتی نظیر (۲) بسیار کمتر از ریزحالات در نظیر (۱) است. ما به همین دلیل هیچ‌گاه ذرات یک گاز را جمع شده در یک نیمِ ظرف نمی‌بینیم که تعداد چنین ریزحالاتی بسیار پایین است.

تمرین: یک ظرف را به دو نیمهٔ چپ و راست تقسیم کرده‌ایم که حجم آن دو با هم مساوی است. تعداد $2N$ ذرهٔ یکسان را در نظر بگیرید. $\Omega(N_1, N_2)$ را تعداد حالاتی بگیرید که می‌توانیم N_1 تا ذره را در نیمهٔ چپ و N_2 تا ذره را در نیمهٔ راست این ظرف قرار دهیم. مقادیر زیر را حساب کنید.

الف) $\Omega(20,0)$ ، $\Omega(10,10)$ ، $\Omega(11,9)$.

ب) نسبت $\dfrac{\Omega(11,9)}{\Omega(10,10)}$ و $\dfrac{\Omega(12,8)}{\Omega(20,20)}$ را حساب کنید.

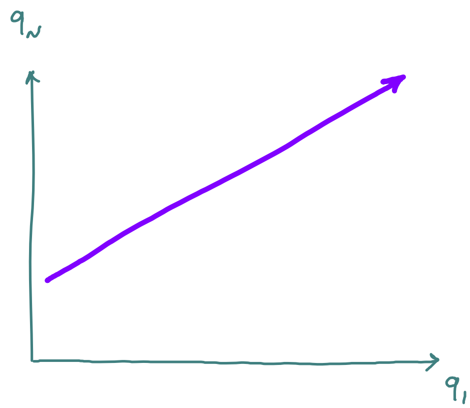
ج) نسبت $\dfrac{\Omega(N-1,N+1)}{\Omega(N,N)}$ و $\dfrac{\Omega(N-2,N+2)}{\Omega(N,N)}$ را برای $N=100$ تخمین بزنید.

د) با نمایش اصل موضوع شانس آماری و توزیع $P(N_1, N_2)$ به عنوان احتمال این که N_1 ذره در نیمه چپ و N_2 ذره در نیمه راست قرار گیرند، احتمالات زیر را حساب کنید:

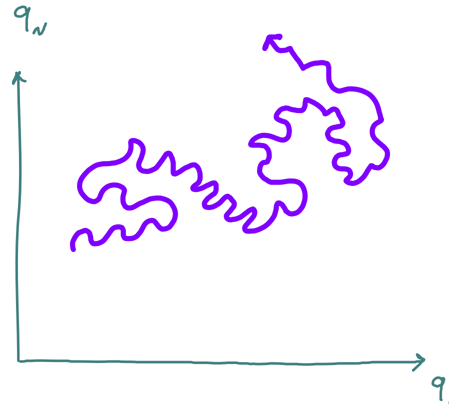
$P(10,10)$, $P(11,9)$, $P(12,8)$.

ه) با توجه به قسمت د) و با فرض این که در کل ظرف 20 ذره قرار دارد حساب کنید که $\langle N_1 \rangle$ و $\frac{\langle N_1^2 \rangle - \langle N_1 \rangle^2}{\langle N_1 \rangle^2}$ چقدر است؟

ممکن است که از خود سوال کنیم چه چیزی باعث می‌شود که یک سیستم در غیاب قیود خارجی معین است، دائماً از یک میکروحالت به یک میکروحالت دیگر برود؟ مثلاً اگر یک گاز ایده‌آل را با انرژی معین در نظر بگیریم، علی‌القاعده می‌بایست هر اتم یا مولکول از گاز انرژی اش را حفظ کند زیرا این اتم به دلیل ایده‌آل بودن گاز تنها با دیواره‌های ظرف برخورد می‌کند و این برخوردها نیز الاستیک هستند که انرژی اتم را دست‌نخورده حفظ می‌کنند. اگر از تعاریف ترمودینامیکی استفاده کنیم این سوال به این صورت بیان می‌شود که چه چیزی باعث می‌شود که اتم در یک گاز ایده‌آل سطوح انرژی خود را تغییر دهند. پاسخ این است که همواره برهم‌کنش‌های ضعیف باقیمانده (Residual interaction) وجود دارند که ما قادر به شناسایی دقیق و کنترل آن‌ها نیستیم. این برهم‌کنش‌های باقیمانده که مانند تعاریف برهم‌کنش‌های برخوردی هستند و دینامیک ترجیح کننده آن ولی نادیده گرفته‌ایم همان چیزی است که باعث گشت و گذار سیستم در بین حالت‌های مختلف می‌شود. بنابراین وقتی که می‌گوییم یک گاز ایده‌آل با هامیلتونی $H = \frac{P_1^2}{2m} + \cdots + \frac{P_N^2}{2m}$ ① داریم، در واقع قسمتی از جملات مرتبط با برخوردهای بسیار کوتاه و سریع بین ذرات گاز را کنار گذاشته‌ایم. این برخوردها همان اجزایی است که مسیر حرکت N ذره را از شکل ① که ناشی از هامیلتونی ① است به صورت شکل ② در می‌آورد.



شکل ۱



شکل ۲

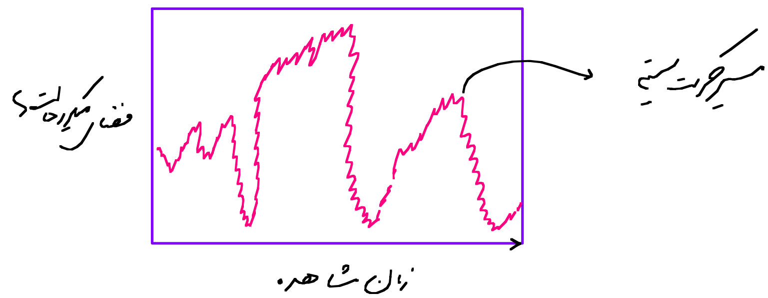
مسیر حرکت نقطه سیستم گاز تحت ایده‌آل $H_0 = \sum_{i=1}^{n} \frac{p_i^2}{2m}$

مسیر حرکت نقطه سیستم گاز تحت ایده‌آل $H = H_0 + \dots$

که در آن $\dots$ نشان دهنده برهم‌کنش در بین ملکول‌ها و عوامل تصادفی دیگر است.

آنزامبل میکروکانونیک: چرا ما باید برای توصیف یک سیستم از مفهوم آنزامبل استفاده کنیم؟ منظور این است که آنزامبل وقتی معنا دارد که ما یک آزمایش معین مثل انداختن سکه را بارها و بارها تکرار کنیم، و یا این که آزمایش‌ها را با تعداد بسیار بسیار زیادی سیستم یکسان (مثل انداختن چندین سکه با هم) انجام دهیم. چگونه می‌توان وقتی که تنها یک سیستم مثل یک ظرف گاز، یک ماده مغناطیسی، یک اتاق در اختیار داریم برای توصیف آن نیز از مفهوم آنزامبل استفاده کنیم. پاسخ این سوال در فرض ارگودیک Ergodic Hypothesis نهفته است. نکته این است که متوسط زمانی را که طول می‌کشد تا ما هر کمیت ماکروسکوپی را اندازه بگیریم، در مقایسه با متوسط زمانی ای که یک سیستم در بین همه حالات در فضا حرکت می‌کند، زمانی بسیار بسیار بزرگ است. به عنوان مثال در یک گاز، سرعت متوسط حرکت مولکول‌ها از مرتبه 10^{2-3} m/s و فاصله متوسط مولکول‌ها از هم در شرایط متعارف (دمای اتاق و فشار اتمسفر) در حدود ۳۵ Å است. بنابراین فاصله زمانی متوسط بین برخوردها از مرتبه $\tau \sim \frac{30\times10^{-10}}{10^{2-3}} \sim 10^{-11-12}$ است. هر اندازه‌گیری یک کمیت ماکروسکوپی اگر خیلی سریع هم باشد، از مرتبه 10^{0-1} s طول می‌کشد. در این مدت ذرات گاز 10^{12-13} برخورد انجام داده‌اند. از این رو می‌توان گفت که گاز به تعدادی از این مرتبه حالات در فضای فاز را طی کرده است.

فرض ارگودیک می‌گوید که اگر به اندازه زمان کافی صبر کنید، یک سیستم به هر اندازه که بخواهید به هر ریزحالت خود نزدیک خواهد شد. بیان دقیق این فرض مستلزم آن است که اندازه «کافی» برای زمان و «میزان نزدیکی به ریزحالت» به دقت دقیق تعریف شوند، کاری که خارج از چارچوب این بحث است. نکته مهم آن است که می‌توانیم عملاً فرض کنیم که سیستم تمامی ریزحالات Ω را اشغال می‌کند. (شکل زیر).



بدین ترتیب هرگاه در یک سیستم بسته با (E, N, V) ثابت معادله کمیتی مثل O را از سیستم اندازه بگیریم مثل آن است که این کمیت را برای کپی‌های متعدد (به اندازه تعداد ریزحالات Ω) اندازه‌گیری کرده و متوسط آن را به عنوان نتیجه آزمایش‌های تجربه اخذ کنیم. یعنی قرار دهیم:

$$O \equiv \frac{1}{\mathcal{N}} \sum_i O_i$$

که در آن O_i مقدار کمیت O برای وقتی است که سیستم در ریزحالت i است. این مجموعه ذهنی از سیستم‌ها را یک آنسامبل میکروکانونیک Microcanonical Ensemble می‌خوانیم.

پس از این مقدمات آماده‌ایم که به استفاده از اصل بنیادی مکانیک آماری بپردازیم.

نکته‌ای که در مورد تعداد میکروحالات کل مهم است آن است که تعداد آنها با افزایش تعداد ذرات به شدت به صورت نمایی رشد می‌کند. این موضوع را برای گاز

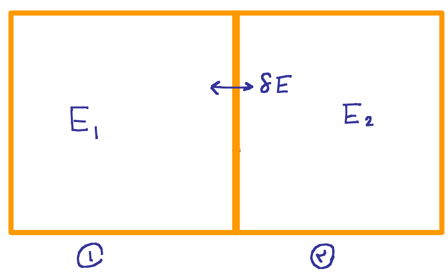
ایده‌آل کلاسیک در فصل قبل به وضوح دیدیم. بنابراین رابطهٔ Ω و تعداد ذرات از نوع $\Omega \sim \alpha^N$ است که در نتیجهٔ آن

خواهیم داشت $\ln\Omega \sim N\ln\alpha$. در این رابطه α کمیتی است که بر حسب قیود خارجی نظیر انرژی E، حجم V و نظایر

آن تعیین می‌شود. کمیت $\ln\Omega$ تابعی است از قیود خارجی و ماکروسکوپی که بر سیستم تحمیل شده است. برای یک سیستم بسته مقدار انرژی

ثابت و مشخص است. بنابراین $\ln\Omega$ تنها تابع E و N است. برای یک گاز، $\ln\Omega$ تابع حجم V نیز خواهد بود.

برای آنکه نقش $\ln\Omega$ را بفهمیم، دو سیستم ۱ و ۲ را در نظر می‌گیریم که با یکدیگر مبادلهٔ انرژی می‌کنند (شکل زیر).



$$E_1 + E_2 = E$$

سیستم (۱+۲) یک سیستم بسته و در حال تعادل ترمودینامیکی است. طبیعتاً کمیت‌های (۱) و (۲) نیز در حال تعادل ترمودینامیکی با خود

و با یکدیگر هستند. کمیت‌های ماکروسکوپی این دو سیستم ثابت است و تغییر نمی‌کند. اگرچه انرژی کل این مجموعه مقدار ثابت E است، ولی

سیستم‌های ۱ و ۲، علی‌الاصول می‌توانند هر انرژی را داشته باشند به شرطی که مجموع آنها مقدار ثابت E باشد.

سؤالی که برای ما مهم است آن است که در حالت تعادل انرژی بین این دو سیستم چگونه توزیع می‌شود.

ماکروحالتی را در نظر بگیرید که در آن انرژی سیستم ۱ برابر E_1 و انرژی سیستم ۲ برابر E_2 است. تعداد میکروحالت‌های وابسته به این

ماکروحالت برابر است با: (برای سادگی نشانهٔ Ω را به کمیت‌های ماکروسکوپی که ثابت هستند ننوشته‌ایم).

$$\Omega_1(E_1)\,\Omega_2(E_2) = \Omega_1(E_1)\,\Omega_2(E-E_1)$$

تعداد کل میکروحالات برابر است با:

$$\Omega = \sum_{E_1} \Omega_1(E_1)\,\Omega_2(E-E_1).$$

بنابر اصل موضوع مکانیک آماری، حالت تعادل، حالتی است که تعداد میکروحالت‌های سیستم به ازای آن از تمام حالت‌ها بیشتر باشد. بنابراین برای پیدا کردن حالت تعادل کافی است که ببینیم عبارت $\Omega_1(E_1)\Omega_2(E-E_1)$ به ازای کدام E_1 مقدار بیشینه MAXIMUM به خود بگیرد. هم به دلیل اینکه لگاریتم تابعی صعودی است و هم به دلیل اینکه تابع $\ln\Omega$ نسبت به خود Ω تابع هموارتر و آهسته‌تری از E است، مشتق لگاریتم عبارت فوق را مساوی صفر قرار می‌دهیم تا شرط تعادل را بیابیم:

$$\frac{\partial}{\partial E_1}\left(\ln\Omega_1(E_1)+\ln\Omega_2(E-E_1)\right)=0$$

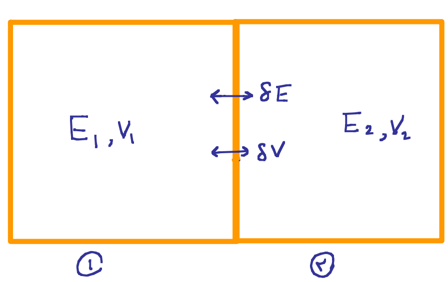
$$\rightarrow \qquad \frac{\partial\ln\Omega_1(E_1)}{\partial E_1}+\frac{\partial\ln\Omega_2(E-E_1)}{\partial(E-E_1)}\;\frac{\partial(E-E_1)}{\partial E_1}=0$$

بنابراین شرط تعادل به صورت زیر درمی‌آید:

$$\left(\frac{\partial\ln\Omega_1(E_1)}{\partial E_1}\right)_{N_1,V_1}=\left(\frac{\partial\ln\Omega_2(E_2)}{\partial E_2}\right)_{N_2,V_2} \qquad (1)$$

بنابراین از اصل موضوع مکانیک آماری استفاده کردیم و نشان دادیم که در نقطهٔ تعادل کمیت $\ln\left(\Omega_1(E_1)\Omega_2(E-E_1)\right)$ باید بیشینه گردد و این تقاضا منجر به این شد که دو سیستم که می‌توانند با هم تبادل انرژی کنند، وقتی به حال تعادل می‌رسند که کمیت $\frac{\partial\ln\Omega(E)}{\partial E}$ برای آنها برابر گردد.

برای آنکه اهمیت $\ln\Omega(E,V)$ را بفهمیم، این بار دو سیستم را در نظر می‌گیریم که با یک پیستون متحرک بدون اصطکاک از هم جدا شده باشند. باز هم مجموع دو سیستم یک سیستم بسته است. بنابراین دو سیستم ①، ② علاوه بر انرژی، حجم نیز می‌توانند



مبادله کنند و بدین ترتیب کار انجام دهند.

حال سوال می‌شود که حالت تعادل کدام است. این بار بستگی Ω به E و V هر دو زیر سیستم. مطابق با اصل موضوع اساسی، حالت تعادل، آن ماکروحالتی است که بیشترین تعداد میکروحالت‌ها متناظر با آن داشته باشد. بنابراین $\ln[\Omega_1(E_1,V_1)\Omega_2(E-E_1,V-V_1)]$ را بیشینه می‌کنیم. با مشتق‌گیری نسبت به هر دو متغیر E_1 و V_1 و استفاده از رابطه ①،

این بار رابطه اضافه زیر را نیز بدست می‌آوریم.

$$\left(\frac{\partial \ln \Omega_1}{\partial V_1}\right)_{N_1,E_1} = \left(\frac{\partial \ln \Omega_2}{\partial V_2}\right)_{N_2,E_2} \qquad ②$$

همچنین، اگر پیستون سوراخ‌دار باشد که در آن دو سیستم ① و ②؛ دیواره‌ای لازم خواهد شد، باشد که علاوه بر مبادله انرژی و حجم، اجازه مبادله ذرات نیز می‌دهد، با تکرار استدلال فوق به این نتیجه می‌رسیم که در حال تعادل شرط

$$\left(\frac{\partial \ln \Omega_1}{\partial N_1}\right)_{E_1,V_1} = \left(\frac{\partial \ln \Omega_2}{\partial N_2}\right)_{E_2,V_2} \qquad ③$$

نیز باید برقرار گردد.

اما می‌دانیم که وقتی دو سیستم در شرایط فوق کنار هم قرار گیرند، نهایتاً در وضعیتی حال تعادل می‌رسند که دما، فشار و پتانسیل شیمیایی آنها با هم مساوی گردد، یعنی $P_1 = P_2$ ، $T_1 = T_2$ و $\mu_1 = \mu_2$. از رابطه ترمودینامیکی می‌دانیم که

$$dE = T\,dS - p\,dV + \mu\,dN$$

و یا

$$dS = \frac{1}{T}dE + \frac{P}{T}dV - \frac{\mu}{T}dN$$

در نتیجه مساوی بودن μ، T و P برای سیستم‌های ① و ② به حالت تعادل به معنی این است که:

$$\left(\frac{\partial S_1}{\partial E_1}\right)_{N_1,V_1} = \left(\frac{\partial S_2}{\partial E_2}\right)_{N_2,V_2}. \qquad (۱')$$

$$\left(\frac{\partial S_1}{\partial V_1}\right)_{E_1,N_1} = \left(\frac{\partial S_2}{\partial V_2}\right)_{E_2,N_2}. \qquad (۲')$$

$$\left(\frac{\partial S_1}{\partial N_1}\right)_{E_1,V_1} = \left(\frac{\partial S_2}{\partial N_2}\right)_{E_2,V_2}. \qquad (۳')$$

از مقایسه‌ی روابط ۱، ۲، ۳ با روابط ۱'، ۲'، ۳' و توجه به این که V, N, E متغیرهای مستقل هستند نتیجه می‌گیریم که S می‌بایست ضریب ثابتی از $\ln\Omega$ باشد و این ضریب ثابت می‌بایست مستقل از E، N، V باشد. هم چنین از آنجا که این شرایط تعادل را برای هر دو سیستم متفاوتی نوشتیم، نتیجه می‌گیریم که این ضریب می‌بایست به طور کلی مستقل از نوع سیستم‌ها، در نتیجه می‌بایست یک ثابت جهانی باشد. بنابراین خواهیم داشت.

$$S = k\ln\Omega$$

البته این رابطه می‌بایست به صورت زیر نوشته شود $S = k\ln\Omega + c$ ، ولی ثابت c برابر صفر انتخاب شده است که به طوری که مقدار آنتروپی به عنوان میزان بی‌نظمی کاملاً همخوان باشد، زیرا انتظار داریم که در شرایطی که تعداد ریزحالت‌های در دسترس سیستم برابر با 1 باشد، آنتروپی برابر با صفر شود.