دالة تجميع المستويات وتطبيقاتها

Partition function and its applications

الدالة Z_{sp} لجسيم أحادي "Single particle" تسمي بالإنجليزية "Partition function" بمعني "دالة تجزئ". والدالة مشتقة أصلاً من الكلمة الألماني "Zustandsumme" وتعني تجميع الحالات (المستويات). لذلك فسوف نستخدم الترجمة الألمانية ونسميها "دالة تجميع المستويات"، أو باختصار دالة تجميع.

الدالة Z_{sp} لها الخواص التالية:

1- هي تجميع لجميع الجسيمات ألمجهريه المميزة للنظام ككل، بمعني $Z_{sp}=\sum_i e^{-\beta\varepsilon_i}$.

2- هي تجميع لجميع المستويات ألمجهريه المميزة للنظام ككل، بمعني $Z_{sp}=\sum_i g_i e^{-\beta\varepsilon_i}$.

3- تعتمد على خواص النظام وتركيبته ألمجهريه الإحصائية.

4- تعتمد على درجة حرارة النظام المطلقة من خلال المعامل β.

5- يتناسب مع حجم الغاز وذلك من خلال كثافة المستويات $g(\varepsilon)$.

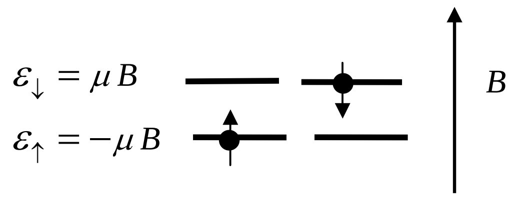
6- قيمته العددية تتغير من القيمة 1 إلي قيم فلكية.

7- تعتبر حجر الأساس في حسابات خواص ودوال الديناميكا الحرارية.

دعونا نطبق العلاقة $Z_{sp}=\sum_i e^{-\beta\varepsilon_i}$ لمثال مبسط.

مثال: اعتبر نظام بسيط يتكون من إليكترون وحيد في مجال مغناطيسي خارجي B احسب Z_{sp} باعتبار الحركة المغزلية فقط للإليكترون.

الحل: إذا تواجد الإليكترون في مجال مغناطيسي خارجي فإن الإليكترون إما يأخذ اتجاه المجال وتصبح طاقته $\varepsilon_\uparrow=-\mu B$ أو الاتجاه المعاكس للمجال وتصبح طاقته $\varepsilon_\downarrow=\mu B$ كما بالشكل التالي:



وكما بالرسم نجد أن Z_{sp} تحسب كالتالي:

$$Z_{sp}=e^{-\beta\varepsilon_\uparrow}+e^{-\beta\varepsilon_\downarrow}=e^{a}+e^{-a}=2\cosh a,\qquad a=\beta\mu B$$

مثال: احسب U للنظام السابق.

الحل: تحسب الطاقة الداخلية U من العلاقة:

$$\overline{E} = \frac{1}{Z_{\mathrm{sp}}}\left(\varepsilon_{\uparrow} e^{-\beta\varepsilon_{\uparrow}} + \varepsilon_{\downarrow} e^{-\beta\varepsilon_{\downarrow}}\right) = \frac{\mu B\, e^{-a} - \mu B\, e^{a}}{2\cosh(a)} = -\mu B\ \tanh(a)$$

وبطريقة أخري:

$$\overline{E} = -\left(\frac{\partial \ln Z_{\mathrm{sp}}}{\partial \beta}\right)_{V,N} = -\left(\frac{\partial \ln\left[2\cosh\left(\beta\mu B\right)\right]}{\partial \beta}\right)_{V,N} = -\mu B\ \tanh(a)$$

ومنه نجد:

$$U = N\,\overline{E} = -N\ \mu B\ \tanh(a)$$

مثال: اعتبر نظام بسيط يتكون من إليكترونين في مجال مغناطيسي خارجي B احسب Z_{sp} باعتبار الحركة المغزلية فقط للإليكترونين.

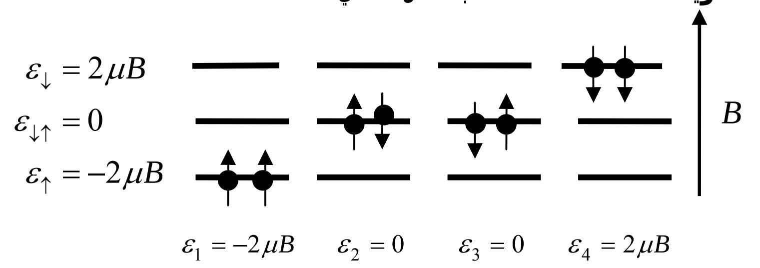
الحل: باعتبار الحركة المغزلية فقط للجسيمين نجد أنه يوجد أربع مستويات للطاقة وهي:

مستوي ذو الحركتين المغزليتان لأعلي $\uparrow\uparrow$ باتجاه المجال وتصبح طاقته $\varepsilon_{\uparrow} = -2\mu B$،

مستويين ذو الحركتين المغزليتان المتضادين لبعضهما البعض $\uparrow\downarrow,\downarrow\uparrow$، ولهما الطاقة 0،

مستوي ذو الحركتين المغزليتان لأسفل $\downarrow\downarrow$ باتجاه مضاد للمجال وتصبح طاقته $\varepsilon_{\downarrow} = 2\mu B$.

وبالتالي فإن مستويات الطاقة تصنف كما بالشكل التالي:



ومنهم تصبح دالة التجميع الكلية للجسيمين بالقيمة:

$$Z_2 = \sum_{i=1}^{4} e^{-\beta\,\varepsilon_i} = e^{2\beta\mu B} + e^{0} + e^{0} + e^{-2\beta\mu B} = e^{2\beta\mu B} + 2 + e^{-2\beta\mu B}$$

$$= \left(e^{\beta\mu B} + e^{-\beta\mu B}\right)^2 = \left(2\cosh a\right)^2 = (Z_{\mathrm{sp}})^2, \qquad a = \beta\mu B$$

ولنا هنا تعليق مهم من المثالين السابقين وهو: أن الحالة العامة للجسيمات التقليدية المميزة والمتطابقة نجد أن دالة التجميع لكل جسيم منفرد متساوية. بالتالي فإن العلاقة بين دالة التجميع الكلية للجسيمات Z_{N} ودالة التجميع للجسيم المنفرد Z_{sp} تعطي بالعلاقة:

$$Z_{\mathrm{N}} = \left(Z_{\mathrm{sp}}\right)^{N}$$

واجب منزلي: نظام يتكون من عدد N من الإليكترونات. إذا تواجد النظام في مستويين فقط للطاقة وهما $\varepsilon_1 = +\varepsilon$ و $\varepsilon_2 = -\varepsilon$ مع الشرط، $g_1 = g_2 = 1$ ، تأكد من الخواص التالية:

Quantity	Formula
Partition function	$Z_N = 2^N \cosh^N(a)$
Helmholtz free energy	$F = -Nk_B T \ln(z) = -Nk_B T \ln\{2\cosh(a)\}$
Entropy	$S = -\left(\frac{\partial F}{\partial T}\right)_{V,N} = Nk_B \ln\left[\{2\cosh(a)\} - a\tanh(a)\right]$
Internal energy	$U = -\left(\frac{\partial \ln Z_N}{\partial \beta}\right)_{V,N} = -N\varepsilon\tanh(a)$
Heat capacity	$C_V = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_H = -T\left(\frac{\partial^2 F}{\partial T^2}\right)_{V,N} = \frac{Nk_B a^2}{\cosh^2 a}$
Total magnetic moment	$M = -\left(\frac{\partial F}{\partial H}\right)_{V,N} (= N\bar{\mu} = \frac{\mu e^{a} - \mu e^{-a}}{e^{a} + e^{-a}} = N\mu\tanh(a)$

مثال: اعتبر نظام بسيط يتكون من جسيمين. إذا تواجد النظام في مستويين فقط للطاقة وهما $\varepsilon_0 = 0$ و $\varepsilon_1 = \varepsilon$ مع الشرط، $g_1 = g_2 = 1$ ، احسب Z_{sp}

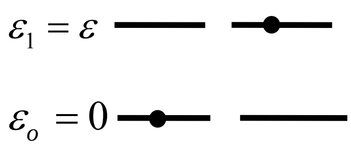
1- احسب Z_{sp}

2- احسب Z_2 في حالة الجسيمان مميزان (جسيمات بولتزمان).

3- احسب Z_2 في حالة الجسيمان غير مميزان.

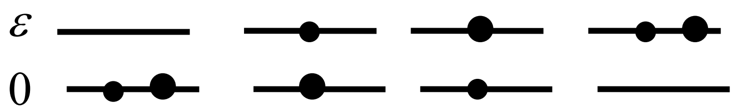
الحل:

1- لجسيم واحد نجد Z_{sp} تبعاً بالشكل والمعادلة التاليان:



$$Z_{sp} = e^0 + e^{-\beta\varepsilon}$$

2 - في حالة أن الجسيمان مميزان نجد كما بالرسم أنه يوجد أربعة مستويات:

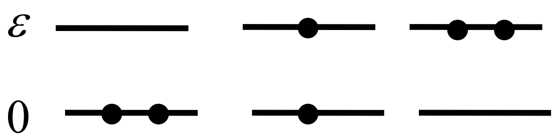


الجسيمان مميزان

وتحسب دالة التجميع بالمعادلة

$$Z_2 = e^0 + 2e^{-\beta\varepsilon} + e^{-2\beta\varepsilon} = \left(Z_{sp}\right)^2$$

3- وفي حالة أن الجسيمان غير مميزان نجد، كما بالرسم، أنه يوجد ثلاثة مستويات فقط وهما:



الجسيمان غيرمميزان

وتحسب دالة التجميع بالمعادلة

$$Z_2 = e^0 + 2e^{-\beta\varepsilon} + e^{-\beta\varepsilon} \neq \left(Z_{sp}\right)^2$$

من هذا المثال يتضح التالي:

1- أن القيم العددية لدالة التجميع في حالة الجسيمات المميزة اكثر من

وللجسيمات الغير المميزة نجد أن:

$$Z = \frac{Z_{sp}^{N}}{N!}$$

يصبح توزيع ماكسويل_بولتزمان بالشكل

$$N_i = N g_i \frac{e^{-\beta \varepsilon_i}}{Z_{sp}}$$

دعونا نعرف دالة التوزيع لماكسويل_بولتزمان بالصورة:

$$f(\varepsilon_i) = \frac{N_i}{g_i} = N \frac{e^{-\beta \varepsilon_i}}{Z_{sp}}$$

وهي تعين متوسط عدد الجسيمات لكل مستوي كمي

"Average number of particles per quantum state"

بالإمكان أيضاً أن نعرف النسبة:

$$P_i = \frac{N_i}{N} = g_i \frac{e^{-\beta \varepsilon_i}}{Z_{sp}}, \text{ with } N \to \infty$$

بأنها الاحتمالية العشوائية لوجود جسيم بالمستوي i، مع وجود الشرطين:

$$\sum_i P_i = 1 \quad \text{and} \quad \sum_i \varepsilon_i P_i = U$$

والقيمة المتوسطة لأي كمية فيزيائية تأخذ الصيغة التجميعية:

$$\overline{f} = \frac{1}{N} \sum_i N_i f(\varepsilon_i) = \frac{1}{Z_{sp}} \sum_i g_i f(\varepsilon_i) e^{-\beta \varepsilon_i}$$

واجب منزلي: باستخدام التعريف $P_i = \frac{N_i}{N}$ حيث $N \to \infty$ ، اثبت أن:

$$s = \frac{S}{N} = -k_B \sum_i P_i \ln P_i$$

مثال: نظام يتكون من ثلاث مستويات للطاقة كالتالي: 0، $100\, k_B T$ ، $200\, k_B T$ ولهم **degeneracy** بالترتيب 1، 3، 5. احسب دالة التجميع Z_{sp}. احسب أيضاً الإسكان النسبي لكل مستوي ومتوسط الطاقة عند درجة الحرارة $T = 100\text{ K}$.

الحل:

$$Z_{sp} = \sum_i g_i e^{-\beta \varepsilon_i} = 1 + 3e^{-1} + 5e^{-2} = 2.78$$

الإسكان النسبي لكل مستوي يعطي بالعلاقة

$$P_i = \frac{N_i}{N} = g_i \frac{e^{-\beta \varepsilon_i}}{Z}$$

بالتالي احتمالية وجود الجسيم بكل مستوي يعطي بالقيم:

$$p_o = \frac{1}{Z} = 0.360, \quad p_1 = \frac{3e^{-1}}{Z} = 0.397, \quad p_2 = \frac{5e^{-2}}{Z} = 0.243$$

i	g_i	ε_i	$g_i e^{-\beta \varepsilon_i}$	$P_i = g_i \frac{e^{-\beta \varepsilon_i}}{Z_{sp}}$	$\varepsilon_i p_i$
0	1	0	1	0.360	
1	3	$100\, k_B T$	$3e^{-1}$	0.397	
2	5	$200\, k_B T$	$5e^{-2}$	0.243	
			$Z_{sp} = 2.78$	Total $= 1$	$\overline{U} = 88.3\, k_B$

The average energy is

$$\overline{U} = \left(0 \times p_0 + 100 \times p_1 + 200 \times p_2\right) k_B = 88.3\, k_B$$

المستويات المتلاصقة

عندما تصبح المستويات قريبة من بعضها البعض (شبه متلاصقة)، نستطيع أن نستغني عن التجميع $Z_{\text{sp}}=\sum_i g_i e^{-\beta\varepsilon_i}$ بالتكامل التالي:

$$Z_{\text{sp}}=\int g(\varepsilon)e^{-\beta\varepsilon}d\varepsilon$$

وتصبح الصورة العامة لدالة التجميع بالشكل:

$$Z_{\text{sp}}=\frac{1}{h^3}\int g(\mathbf{p})e^{-\beta\varepsilon}d\mathbf{p}\,d\mathbf{r}$$

حيث N هو عدد الجسيمات بالنظام. $\mathbf{p}$ هي كمية الحركة الخطية للجسيمات و $\mathbf{r}$ هي إحداثيات المكان لها.

وللتوزيع المستمر تأخذ دالة التوزيع لماكسويل_بولتزمان الصورة:

$$f(\varepsilon)=\frac{N(\varepsilon)}{g(\varepsilon)}=N\frac{e^{-\beta\varepsilon_i}}{\int g(\varepsilon)e^{-\beta\varepsilon_i}d\varepsilon}$$

مثال 1: ناقش خواص الغازات أحادية الذرة (الغاز المثالي) باستخدام إحصاء ماكسويل_بولتزمان.

الحل: يمتلك الغاز المثالي طاقة حركية انتقالية فقط (نظراً لإهمالنا طاقة التفاعل بين الذرات). وحيث أن الغـاز يشغل حيزاً كبيراً وتتقارب فيه مستويات الطاقة بحيث يمكن اعتبار أن دالة كثافة المستويات g_i دالة متـصلة. وبالتالي يمكننا أن نعوض عن g_i بالكمية $g(\varepsilon)d\varepsilon$ وهي تمثل عدد الجزيئات التي تنحـصر طاقاتهـا بـين المستويين ε و $\varepsilon+d\varepsilon$. دعونا نبدأ بحساب دالة التجميع لجسيم منفرد Z_{sp}، وهي:

$$Z_{\text{sp}}=\int_0^\infty g(\varepsilon)e^{-\beta\varepsilon}d\varepsilon$$

حيث $\beta=\frac{1}{k_BT}$. وكثافة المستويات تعرف بالمعادلة:

$$g(\varepsilon)=\frac{V}{2\pi^2}\left(\frac{m}{\hbar^2}\right)^{3/2}\sqrt{\varepsilon}$$

وبالتالي فإن:

$$Z_{\text{sp}}=\int_0^\infty g(\varepsilon)e^{-\beta\varepsilon}d\varepsilon=\frac{V}{2\pi^2}\left(\frac{m}{\hbar^2}\right)^{3/2}\int_0^\infty\sqrt{\varepsilon}e^{-\varepsilon/k_BT}d\varepsilon$$

$$=\frac{V}{2\pi^2}\left(\frac{m}{\hbar^2}\right)^{3/2}(k_BT)^{3/2}\underbrace{\int_0^\infty\sqrt{y}e^{-y}dy}_{\Gamma(3/2)=\frac{\sqrt{\pi}}{2}}=\frac{V}{2\pi^2}\left(\frac{m}{\hbar^2}\right)^{3/2}(k_BT)^{3/2}\frac{\sqrt{\pi}}{2}$$

$$=V\left(\frac{2\pi m k_BT}{h^2}\right)^{3/2}=V\left(\frac{2\pi m}{\beta h^2}\right)^{3/2}$$

ولعدد N من جسيمات ماكسويل المميزة نجد أن دالة التجميع الكلية هي $Z_N = \left(Z_{\text{sp}}\right)^N$.

ضغط الغاز المثالي

من العلاقة:

$$Z_N = \left(Z_{\text{sp}}\right)^N = V^N \left(\frac{2\pi m}{\beta h^2}\right)^{3N/2}$$

ومنها نجد أن:

$$\begin{aligned} F &= -k_B T \ln\left(Z_{\text{sp}}\right)^N \\ &= -k_B T \left(N \ln V + N \ln\left(\frac{2\pi m}{\beta h^2}\right)^{3/2} \right) \end{aligned}$$

ويحسب الضغط من العلاقة:

$$p = -\left(\frac{\partial F}{\partial V}\right)_{T,\beta} = N k_B T \frac{1}{V} \quad \Rightarrow \quad pV = N k_B T ,$$

وهي معادلة الحالة المشهورة للغاز المثالي.

الطاقة الداخلية للغاز المثالي

$$\begin{aligned} U &= -\frac{\partial}{\partial \beta} \ln Z_N = -\frac{\partial}{\partial \beta}\left(\frac{-F}{k_B T}\right) = \frac{\partial}{\partial \beta}(\beta F) \\ &= \frac{3}{2}\frac{N}{\beta} = N \bar{\varepsilon} \end{aligned}$$

ومنها نجد أن

$$\bar{\varepsilon} = \frac{3}{2} k_B T$$

والتي تتطابق مع قانون

ومنها نجد أن الحرارة النوعية

$$C_V = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_{V,N} = \frac{3}{2} N k_B$$

وهي كمية ثابتة ولا تعتمد علي درجة الحرارة.

إنتروبيا الغاز المثالي

يحسب الإنتروبي كالتالي:

$$S=-\left(\frac{\partial F}{\partial T}\right)_{V,N}=Nk_B\left[\ln V+\frac{3}{2}\ln T+S_0\right],$$

حيث $S_0=\frac{3}{2}\left[\ln\left(\frac{2\pi mk}{h^2}\right)+1\right]$ **كمية ثابتة ولا تعتمد علي درجة الحرارة أو** N **أو** V**. ولمقارنت المعادلة الأخيرة بما اشتق سابقاً بقوانين الديناميكا الحرارية، دعونا نسترجع التعريفات:** $s=S/n$ **و** **Nk/n=R** **ومنه نجد:**

$$s=c_v\ln T+R\ln v+s_o$$

الصيغة الأخيرة لإنتروبيا الغاز المثالي تسمي بمعادلة "ساكور تيترود" . بالرغم من بساطتها ولكن غير صحيحة للأسباب التالي:

1- **عند النهاية** $T\to 0$ **نجد أن** $\lim_{T\to 0}S\neq 0$ **وهذا يتناقض مع القانون الثالث للديناميكا الحرارية والذي يفترض أن** $\lim_{T\to 0}S=0$ **لأي نظام. هذا التناقض ناتج من أننا حسبنا دالة التجميع بواسطة صيغة التكامل وليس التجميع. بهذا التقريب فإننا نهمل (نستبعد) جميع المستويات ذات الطاقة** $\varepsilon=0$ **عندما** $T\to 0$**، وهذه المستويات هي السائدة.**

2- **سوف تظهر لنا معضلة جبس الناتجة من عدم تمييز الجسيمات المجهريه، وسوف نتحدث عنها بالتفصيل بالملحق.**