

نانوترمودینامیک در رویکرد پتانسیل فروبخش

روح اله موسوی و هاشم رفیعی تبار

آزمایشگاه تحقیقاتی علوم محاسباتی فیزیکی، پژوهشکده علوم نانو پژوهشگاه دانشهای بنیادی تهران

پست الکترونیکی: Moussavi@nano.ipm.ac.ir

Rafii-Tabar@nano.ipm.ac.ir

(دریافت مقاله: ۸۴/۱/۲۷ ؛ دریافت نسخه نهایی: ۸۴/۹/۱۲)

چکیده

کلیه قوانین و روابط موجود در ترمودینامیک کلاسیک، برای دستگاههای ماکروسکوپی که حد ترمودینامیکی در آنها صادق است تدوین شده‌اند. این روابط برای دستگاههای به اندازه کافی کوچک، از قبیل نانو ساختارها، که اندازه دستگاه مستقیماً بر روی خواص آن مؤثر است، به چالش کشیده می‌شوند و مفاهیم فزونی و نافزونی بودن خواص تعریف معمول خود را از دست می‌دهند. در این نوشته، چالشهای موجود در ترمودینامیک دستگاههای کوچک، یا نانوترمودینامیک را بیان کرده و با استفاده از روش پیشنهادی هیل در بررسی ترمودینامیک دستگاههای کوچک، رویکرد پتانسیل فروبخش را معرفی نموده و مفهوم این مقوله را به تفصیل آورده‌ایم. سپس روابط اساسی نانوترمودینامیک را با یک مبنای منطقی به دست آورده و خواص ترمودینامیکی دستگاه کوچک را برای محیط NVT به دست آورده‌ایم.

واژه‌های کلیدی: ترمودینامیک کلاسیک، دستگاه نانومتری، نانوترمودینامیک، پتانسیل فروبخش

۱. مقدمه

مقیاس نانو فراهم آورده است. نانو فناوری همچنین با دخالت عمدی و از پیش تعیین شده در بافت اتمی و ملکولی مواد و دستگاههای موجود و دست‌کاری و ایجاد تغییرات ساختاری در بافتهای ژنتیکی و تزریق نانو ساختارها به این مواد، امکان القاء کیفیتهای کاملاً جدید در آنها را هموار ساخته است. مواد نانو ساختاری^۱، به ویژه مواد حامل نانو ساختارهای کربنی (از قبیل نانو لوله‌های کربنی [۱]) که اندازه واحدهای ساختاری (ریز دانه‌ها) تشکیل دهنده آنها در مقیاسهای چند نانو متر قرار دارد، از خواص مکانیکی، گرمایی، الکترونیکی و نوری بسیار پیشرفته، برتر و کاملاً متفاوتی در مقایسه با مواد معمولی برخوردارند. به عنوان مثال، مقاومت الکتریکی آهن، مس و

علوم و فناوری در مقیاس نانو اساسی‌ترین حوزه‌های علوم و فناوری قرن بیست و یکم را تشکیل می‌دهند زیرا اولین سطح سازمانیابی کلیه ساختارها، از فیزیکی تا حیاتدار و هوشمند، یعنی نانو ساختارهای فیزیکی و بیو-نانو ساختارها، در مقیاس نانو (یک میلیارد متر) قرار داشته و قوانین ناظر بر دینامیک و رشد آنها در این سطح تدوین می‌شود. فعالیت در مقیاس نانو برای نخستین بار در تاریخ علم امکان طراحی و تولید ابزار، ادوات، قطعات، مواد، دستگاهها، بافتهای زیستی مصنوعی، داروهای هوشمند و ... را از طریق جای‌گذاری تک اتمها و تک ملکولها در کنار یکدیگر و ساماندهی نانو ساختارهای منفرد فیزیکی، زیستی و هوشمند و سپس همپوشانی و تعامل دقیق و کنترل شده آنها به منظور ایجاد دستگاههای عمل کننده در

۱. Nano-structured materials

تلاشهایی که توماس سیوری^۱ و توماس نیوکامن^۲ در انگلستان برای ساخت موتور بخار انجام دادند، ایجاد شد [۳]. اما می‌توان گفت که آغاز ترمودینامیک نظری به زمانی باز می‌گردد که سادی کارنو^۳ در سال ۱۸۲۴ با نگارش رساله‌ای تحت عنوان "تأملی در نیروی محرکه آتش"، به تحلیل و بررسی اصول عمومی کارکرد موتورهای حرارتی پرداخت [۴]. پس از او با ورود فیزیکدانانی چون رابرت مایر^۴ [۴]، لرد کلوین^۵، ویلیام رانکین^۶ [۳] و رودلف کلازیوس^۷ [۵] دامنه این دانش گسترده‌تر شد. بدین ترتیب، ترمودینامیک کلاسیک عمدتاً در نیمه اول قرن نوزدهم به عنوان یک سری قوانین و معادلات مربوط به خواص دستگاههای ماکروسکوپی ابداع شد [۶].

از آنجا که مفاهیم به کار رفته در این دانش مانند مفهوم گرما، حرارت، دما، انرژی و غیره، در حقیقت جزو عامترین مفاهیم زندگی بشر هستند، شاید بتوان گفت که دانش ترمودینامیک، در قلمرو علوم فیزیکی، عمومی‌ترین و اساسی‌ترین دانشی است که بشر تا کنون بدان دست یافته است. به همین دلیل اینشتین راجع به این دانش گفته است: "من معتقدم که ترمودینامیک کلاسیک تنها نظریه فیزیکی فراگیری است که در چارچوب مفاهیم بنیادی‌اش، هرگز مغلوب نخواهد شد" [۴]. از همین رو است که برای این دانش تعاریف نسبتاً گوناگونی از سوی صاحب‌نظران ارائه شده است [۳-۹].

در مجموع می‌توان گفت که ترمودینامیک عبارتست از مطالعه انرژی، تغییر آن به اشکال مختلف و رابطه آن با سایر خواص ماده در دستگاههای ماکروسکوپی که در حال تعادل ترمودینامیکی هستند [۱۰].

نیکل حاوی ریز دانه‌های نانو ساختاری به ترتیب ۵۵٪، ۱۵٪ و ۳۵٪ بیشتر از مقاومت الکتریکی همین فلزات ولی با ریز دانه‌های میکرونی است.

استفاده از نانو ساختارها در ادوات مقیاس نانو مستلزم شناخت عمیق و همه جانبه از ثبات و عملکرد مکانیکی، الکترونیکی و گرمایی آنها در حالت تعاملی آنهاست.

خواص گرمایی این ساختارها تا کنون با استفاده از کاربرد ترمودینامیک دستگاههای بزرگ که به نام ترمودینامیک کلاسیک شهرت یافته است، مورد مطالعه قرار گرفته است. نظر به همبستگی تنگاتنگ خواص نانو ساختارها با اندازه آنها، طبعاً نمی‌توان انتظار داشت که این ترمودینامیک بتواند مدل‌سازی کاملاً صحیحی از خواص گرمایی نانو ساختارها را ارائه دهد. به عنوان مثال، محاسبه نقطه ذوب در ساختارهای مقیاس نانو با مشکلاتی مواجه بوده است که این خود می‌تواند ناشی از کاربرد روابط ترمودینامیک کلاسیک، که برای حد ترمودینامیکی تدوین شده‌اند، باشد.

این مقاله، که بر پایه رساله کارشناسی ارشد یکی از نویسندگان آن تهیه گردیده است [۲]، کوششی است جهت گشودن مبنای نظری مبحث نانوترمودینامیک و هدف از انتشار آن، آشنا ساختن جامعه علمی کشور با اصول بنیادین این حوزه و هموار نمودن راه برای استفاده از آن در شبیه‌سازی‌های وابسته به رایانه در حوزه‌های فیزیک ماده چگال، نظریه مواد و علوم مقیاس نانو است.

۲. ترمودینامیک کلاسیک و مکانیک آماری

۲.۱. ترمودینامیک کلاسیک

واژه ترمودینامیک مشتق از کلمات یونانی *therme* و *dynamis* به معنای حرارت و قدرت بوده [۳ و ۴] و وجه تسمیه آن ناظر به هدفی است که از بنیان نهادن دانش ترمودینامیک کلاسیک در اوایل قرن هجدهم اراده شده بود. این هدف عبارت بود از "استفاده بهینه از قدرت بخار در ماشینهای تولید توان". هسته اولیه کوششها در این زمینه، با

۱. Thomas Savery, (1697)

۲. Thomas Newcomen, (1712)

۳. Sadi Carnot

۴. Robert Mayer

۵. Lord Kelvin

۶. William Rankine

۷. Rudolph Clausius

۲.۲. مکانیک آماری

در نیمه دوم قرن نوزدهم که ساختار اتمی ماده شناخته شد، کوششهایی به عمل آمد تا چگونگی وابستگی خواص ماکروسکوپی ماده که موضوع ترمودینامیک است، به رفتار اتمهای تشکیل دهنده آن فهمیده شود. توفیقای نخستین در این رابطه به حوزه گازها محدود می شد زیرا تعامل میان اتمها در گازها ناچیز است [۸]. این امر موجب ابداع نظریه جنبشی گازها شد و این نظریه نیز به نوبه خود مقدمه ای شد بر تدوین مکانیک آماری [۱۱]. مکانیک آماری شاخه ای از فیزیک نظری است که رفتار و حالت های حاکم بر دستگاه های ماکروسکوپی را با فرض وجود مولکولها و اتمها بر حسب خواص این ذرات شرح می دهد [۱۲]. در این دانش، اصل را بر این قرار می دهند که رفتار یک دستگاه ماکروسکوپی ناشی از وجود و تعامل ذرات میکروسکوپی تشکیل دهنده دستگاه، و برابر با میانگین رفتار آنهاست.

۳.۲. خواص دستگاه و حد ترمودینامیکی

خواص ترمودینامیکی یک دستگاه ماکروسکوپی در صورتی که وابسته به جرم دستگاه باشند، خواص فزونور^۱ و چنانچه مستقل از جرم باشند، خواص نافزونور^۲ نامیده می شوند. خواص فزونور (مانند انرژی یا آنتروپی) لزوماً تابع همگن مرتبه اول (خطی) از جرم دستگاه هستند. بدین معنا که اگر جرم تمام اجزاء دستگاه را با یک عامل معین بزرگ کنیم، آن گاه، به ازای مقادیر مشخص خواص نافزونور، کلیه خواص فزونور دستگاه با همان عامل افزایش خواهند یافت [۱۴]. از طرف دیگر، خواص نافزونور (مانند دما و فشار) کاملاً مستقل از این تغییر اندازه هستند. این مطلب را به عنوان یک اصل برای دستگاه های ماکروسکوپی، یعنی دستگاه هایی که حد ترمودینامیکی در آنها صادق است، می پذیرند.

حد ترمودینامیکی برای یک دستگاه فیزیکی متشکل از N ذره عبارت است از این که:

۱. Extensive

۲. Intensive

هرگاه $N \rightarrow \infty$ ، آنگاه $V \rightarrow \infty$ به طوری که

$$\frac{N}{V} = \rho = \text{ثابت}$$

در اینجا، ρ چگالی ذرات است، که یک مقدار ثابت و از پیش تعیین شده است [۱۱]. لازمه کاربرد پذیری این حد آن است که تعداد ذرات دستگاه به سمت بی نهایت میل نماید. اما در عمل، برای دستگاه های ماکروسکوپی که تعداد ذرات آنها از مرتبه 10^{23} است نیز این شرط به خوبی ارضاء می گردد.

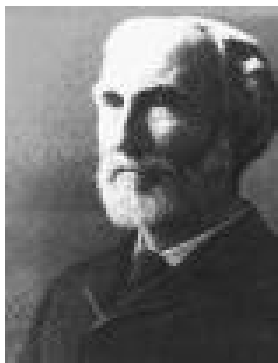
باید بر این نکته کلیدی تاکید نمود که: دامنه اعتبار کلیه تحلیل های ترمودینامیک کلاسیک و روابط حاصل شده در آن، محدود به این حد ترمودینامیکی است. زیرا اصولاً در این حد است که خواص فزونور دستگاه مستقیماً با اندازه آن (یعنی جرم یا تعداد ذرات N) همگون می شوند و نیز در همین حد است که خواص نافزونور مستقل از اندازه دستگاه می گردند. این واقعیت در مورد تحلیل هایی که در مکانیک آماری صورت می گیرد نیز صادق است. در نتیجه:

چنانچه در دستگاهی، به دلیل کوچکی اندازه آن، حد ترمودینامیکی صادق نباشد، آنگاه نمی توان انتظار داشت که روابط متداول ترمودینامیک برای آن صحت داشته باشد زیرا در این حالت، اصولاً مفهوم فزونوری و نافزونوری بودن خواص از بین می رود. این مسأله، واقعیتی است که در ترمودینامیک دستگاه های کوچک رخ می دهد و محور اصلی مقاله حاضر است.

۴.۲. رابطه بنیادی ترمودینامیک کلاسیک و پتانسیلهای

ترمودینامیکی

ستون فقرات ترمودینامیک را قوانین آن تشکیل می دهند. این قوانین که در حقیقت روابط میان مفاهیم اساسی ترمودینامیک (یعنی کار، حرارت، انرژی و آنتروپی) را بیان می نمایند، از تجربه های روزمره زندگی سرچشمه گرفته و کیفیتی سلبی دارند و همین امر، آنها را از سایر قوانین فیزیک متمایز می سازد. هیچ یک از این قوانین به مانند یک قضیه ریاضی قابل اثبات نیست؛ اما مهم این است که تا به حال هیچ آزمایش و تجربه ای،



ویلیام گیبز (۱۸۳۹-۱۹۰۳)،
بنیان‌گذار نظریهٔ هنگردی و
پیشگام دانش مکانیک آماری



لودویگ بولتزمن
(۱۸۴۴-۱۹۰۶)، مبدع نظریهٔ
جنبشی گازها که مقدمه‌ای شد
بر بسط و توسعهٔ مکانیک
آماری



جیمز کلارک ماکسول
(۱۸۳۱-۱۸۷۹) تأثیر شگرفی
بر وارد کردن دیدگاه ملکولی
در ترمودینامیک داشت. او
مستقل از بولتزمن نظریهٔ
جنبشی را فرمول‌بندی کرد.

اما این مسئله در مورد دستگاههای کوچک، همان طوری که خواهیم دید، به این شکل صادق نیست.

به طور کلی در ترمودینامیک کلاسیک، به جز انرژی داخلی، هفت پتانسیل ترمودینامیکی را می‌توان برشمرد که جملگی آنها از تبدیل لژاندر E نسبت به متغیر یا متغیرهای مربوطه، حاصل می‌شوند [۷ و ۱۵]. سه تا از این پتانسیلها که از گذشته مورد استفاده بوده‌اند، به ترتیب عبارتند از آنتالپی، انرژی آزاد هلمهولتز و انرژی آزاد گیبز که برای دستگاه تک‌جزئی عبارتند از:

$$dH = TdS + VdP + \mu dN, \quad (3)$$

$$dA = -SdT - PdV + \mu dN, \quad (4)$$

$$dG = -SdT + VdP + \mu dN. \quad (5)$$

تبدیل لژاندر هر یک از این پتانسیلها نسبت به μ ، به

دست کم در مقیاس ماکروسکوپی، آنها را نقض نکرده است. با استفاده از ترکیب قوانین اول و دوم ترمودینامیک برای یک دستگاه تک‌جزئی به همراه تبادل جرم داریم:

$$dE = TdS - PdV + \mu dN, \quad (1)$$

که در آن E انرژی داخلی، T دما، S آنتروپی، P فشار، V حجم دستگاه، μ پتانسیل شیمیایی و N تعداد ذرات دستگاه است.

با توجه به ویژگی "همگن خطی بودن" خواص در دستگاه ماکروسکوپی، چنانچه در معادلهٔ اخیر از قضیهٔ اولر استفاده کنیم، برای انرژی دستگاه ماکروسکوپی به نتیجهٔ زیر خواهیم رسید:

$$E = TS - PV + \mu N. \quad (2)$$

معادلهٔ (۱) گرچه یک معادلهٔ بنیادی در ترمودینامیک است، اما به دلیل این‌که متغیرهای مستقل آن، و خصوصاً S ، در همهٔ محیطها به راحتی قابل کنترل نیستند، معادلهٔ چندان مناسبی برای تمام محیطها نیست. از این رو گیبز^۱ برای اولین بار در سال ۱۸۷۰ با استفاده از تبدیل لژاندر، این معادله را به معادلات هم‌رزی تبدیل کرد که در آنها به جای E از پتانسیلهای ترمودینامیکی مناسب استفاده می‌شود. این پتانسیلها در واقع تبدیل لژاندر E نسبت به متغیر مناسب هستند.

مزیت استفاده از پتانسیلهای مختلف این است که می‌توان با استفاده از آنها متغیرهای غیر قابل اندازه‌گیری را در محیطهای مختلف، به خواص قابل اندازه‌گیری منتسب نمود و از آنجا مقادیر این خواص را محاسبه کرد. مهم است که دقت شود که در انتقال از یک تابع (یا پتانسیل) به دیگری، اطلاعات ما از دستگاه ترمودینامیکی هیچ تغییری نمی‌کند. استفاده از این توابع در مسایل مختلف فقط برای راحتی کار است [۷ و ۱۴]. این واقعیت نشان دهندهٔ یک ویژگی اساسی در دستگاههای ماکروسکوپی است که از آن به استقلال دستگاه ماکروسکوپی (در حال تعادل) از محیط، یاد می‌کنیم.

۱. Gibbs

دستگاههای ماکروسکوپی به خوبی صادق است، ولی برای دستگاههای به اندازه کافی کوچک، که تحت تأثیر اثرات اندازه^۶ هستند چطور؟ به نظر می‌رسد که می‌توان انتظار داشت که در مورد این دستگاهها، صحت روابط ترمودینامیکی مورد تردید واقع گردد. در حقیقت عدم صدق ترمودینامیک کلاسیک در دستگاههای کوچک، دقیقاً به دلیل اهمیت یافتن اثرات اندازه در این دستگاهها است.

۳. چالشهای موجود ترمودینامیک کلاسیک در مواجهه با دستگاههای کوچک

مهم‌ترین چالش از منظر ترمودینامیک کلاسیک در ارتباط با دستگاههای کوچک، صدق یا عدم صدق قانون دوم ترمودینامیک است. این قانون ماهیتی سلبی دارد تا ثبوتی، و همین ویژگی است که به ما اجازه می‌دهد تا در صحت آن برای دستگاههای به اندازه کافی کوچک تأمل نماییم.

قانون دوم ترمودینامیک کلاسیک با دستگاههایی متشکل از تعداد بیشماری از ذرات سر و کار دارد و تا کنون نیز به خوبی پاسخ‌گو بوده است. زیرا اساساً این قانون در ارتباط با تعبیر آماری دستگاهی است که شامل بی‌نهایت ذره باشد؛ و اصولاً مبنای منطقی مکانیک آماری، بر صدق قانون اعداد بزرگ^۷ استوار است [۱۷]. از همین روست که گرچه تمامی خواص ترمودینامیکی دارای افت و خیز هستند، اما ترمودینامیک کلاسیک فقط با مقادیر متوسط آنها سر و کار دارد، زیرا نوسان خواص در مقایسه با مقدار متوسط کاملاً قابل اغماض است. اما در هر صورت این خواص دارای یک توزیع احتمال هستند، و چنانچه تعداد ذرات محدود باشد آنگاه چنین نیست که احتمال یک توزیع خاص، بسیار بیشتر از سایر توزیعها گردد.

در دستگاههایی که تعداد ذرات آنها محدود است، آمار حاکم، دانه‌ای^۸ است و نه انبوه‌ای. لذا از دیدگاه آمار و احتمال، ممکن است حالتی پیش آید که در دستگاه بزرگ خیلی بعید (و تقریباً غیر ممکن) به نظر می‌رسد. از همین رو است که

پتانسیلهای جدیدی منجر می‌شود که به ترتیب عبارتند از [۱۵]:

انرژی هیل^۱:

$$dL = TdS - PdV - Nd\mu, \quad (6)$$

انرژی ری^۲:

$$dR = TdS + VdP - Nd\mu, \quad (7)$$

تابع گرند^۳:

$$dJ = -SdT - PdV - Nd\mu, \quad (8)$$

و تابع گوگنهايم^۴:

$$dZ = -SdT + VdP - Nd\mu = 0. \quad (9)$$

این چهار پتانسیل نسبت به پتانسیلهای قبلی جدیدتر بوده و برای دستگاههای باز مورد استفاده قرار می‌گیرند.

تابع گوگنهايم در میان سایر پتانسیلهای ترمودینامیکی یک وضعیت کاملاً استثنایی دارد. بدین معنا که Z یک تابع صفر^۵ است [۱۵]. در واقع دلیل این امر آن است که در یک دستگاه ماکروسکوپی تک جزئی، سه متغیر نافزونور P, T, μ نمی‌توانند مستقل از هم تغییر کنند. معادله (۹) در حقیقت نشان دهنده رابطه معروف گیبز-دوهم نیز هست. طبق این رابطه تعداد درجات آزادی دستگاه ماکروسکوپی تک جزئی برابر با دو درجه است [۱۶]. این معادله نشان می‌دهد که از سه متغیر نافزونور در یک دستگاه ماکروسکوپی (تک جزئی)، فقط دو تای آنها می‌توانند مستقل از هم باشند؛ واقعیتی که در دستگاههای به اندازه کافی کوچک، نقض می‌گردد.

از طرف دیگر، در مکانیک آماری با فرض وجود اتمها و مولکولها و نیز این واقعیت که خواص ظاهری ماده ناشی از میانگین تعامل میان ذرات تشکیل دهنده آن است، می‌توان تمامی روابط ترمودینامیکی را به دست آورد. اما لازمه این امر از نظر ریاضی، بی‌نهایت بودن تعداد ذرات دستگاه، و از نظر فیزیکی برقرار بودن حد ترمودینامیکی است. این شرط در مورد

۱. Hill energy

۲. Ray energy

۳. Grand function

۴. Guggenheim function

۵. Null function

۶. Size effects

۷. Law of Large Numbers

۸. Grainier

$$\frac{\Pr(\Sigma_t < 0)}{\Pr(\Sigma_t > 0)} = \left\langle e^{-\Sigma_t} \right\rangle \quad (11)$$

را که در حقیقت شکل انتگرالی معادله (۱۰) است، اندازه‌گیری کردند.

سمت چپ این معادله، با شمارش تعداد مسیرهای مربوط به جذب و تولید آنتروپی در مدت زمان t ، و محاسبه احتمال آنها حاصل می‌شود. سمت راست آن نیز با گرفتن میانگین روی تابع نمایی منفی آنتروپی بی‌بعد به دست می‌آید. تعداد مسیرهای ذرات مورد آزمایش، ۵۴۰ عدد بوده و مبدأ زمان را در آغاز آزمایش قرار داده‌اند (شکل ۱). پژوهشگران مشاهده کردند که از آغاز آزمایش تا حدود ۲ ثانیه پس از آن، جذب آنتروپی در بعضی از مسیرها رخ می‌دهد، که به معنای نقض قانون دوم است (شکل ۲). با گذشت زمان، فرایند جذب به طور نمایی کاهش می‌یابد به قسمی که پس از سپری شدن ۳ ثانیه، رابطه (۱۱) به صفر میل کرده و عملاً احتمال مشاهده مسیری که آنتروپی جذب نماید، به صفر می‌گراید.

گروه مذکور، یک شبیه‌سازی به روش دینامیک مولکولی با استفاده از هنگرد بنادادی را نیز به این آزمایش ضمیمه نموده و نتایج کاملاً مشابهی را با آزمایش مشاهده و اعلام کرده است. پتانسیل مورد استفاده در این شبیه‌سازی، یک پتانسیل جفتی (مثلاً لnard-جونز) بوده، گام زمانی $\delta t = 0.001$ انتخاب شده و حداکثر زمان استمرار یک مسیر در فضای فاز، $t_{\max} = 5000 \delta t$ در نظر گرفته شده است. به گفته این گروه، مزیت شبیه‌سازی بر نتایج آزمایشگاهی اینست که در شبیه‌سازی، تعداد مسیرهای بسیار بیشتری در فضای فاز مورد مطالعه قرار می‌گیرد [۱۹].

مشاهده "مصرف مفید آنتروپی" در مقیاس فضایی میکرومتر و مقیاس زمانی ثانیه که به منزله زیر پا نهادن قانون دوم ترمودینامیک است، مسأله بسیار مهمی است، که در فناوری ساخت موتورهای نانومتری و درک صحیح عملکرد موتورهای پروتئینی باید مد نظر قرار گیرد [۱۹].

باید در نظر داشت که رأی پژوهشگران در انجام این آزمایش، تلویحاً متضمن خصیصه "فزونوری" آنتروپی بوده

نمی‌توان قانون دوم ترمودینامیک را تماماً و بدون هیچ‌گونه تعدیل و اصلاحی، برای مجموعه‌ای که شامل تعداد محدودی ذرات است، پذیرفت.

از دیدگاه آماری، نظریه افت و خیز ایونز^۱ و سیرلز^۲ [۱۸] پیش‌بینی می‌کند که برای دستگاههای کوچک متشکل از تعداد محدودی ذرات، قانون دوم "نقض پذیر" است؛ هر چند که با بزرگ شدن اندازه دستگاه و یا طولانی شدن زمان مشاهده آن، وارد محدوده صحت قانون دوم می‌شویم. در حقیقت این نظریه بیان می‌کند که قانون دوم ترمودینامیک برای دستگاههای کوچک در طی مدت زمانی کوتاه "قابل ابطال" است.

طبق این نظریه، نسبت احتمال مشاهده مسیری در فضای فاز طی مدت زمان t که در آن مقدار $\Sigma_t = A$ آنتروپی بی‌بعد شده" تولید می‌شود، به احتمال مسیری که همین مقدار آنتروپی را در همین مدت زمان مصرف (یا جذب) می‌کند، برابر است با [۱۹]:

$$\frac{\Pr(\Sigma_t = A)}{\Pr(\Sigma_t = -A)} = e^A, \quad (10)$$

با توجه به این که آنتروپی خاصیتی "فزونور" است، لذا مقدار آن با اندازه دستگاه و نیز زمان استمرار مسیر در فضای فاز، t ، و یا مدت زمان مشاهده آن، متناسب خواهد بود [۱۹]. بنابراین با بزرگ شدن اندازه دستگاه و یا طولانی شدن زمان استمرار مسیر در فضای فاز، رابطه (۱۰) بیان می‌دارد که احتمال "جذب آنتروپی" که به منزله نقض قانون دوم است، به سمت صفر میل می‌کند.

با در نظر داشتن این نظریه، محققان [۱۹] جنبه‌های نقض قانون دوم را در دستگاههای کوچک، به وسیله آزمایش و نیز شبیه‌سازی وابسته به رایانه با روش دینامیک مولکولی نشان داده‌اند.

در روش تجربی، وانگ^۳ و دیگران با تعقیب مسیر ذرات کلئیدی "میکرومتری" که مقیاس زمانی آنها از مرتبه ثانیه بوده و در یک تله نوری قرار داده شده‌اند، رابطه [۱۹]:

۱. Evans, 1993

۲. Searles, (1993)

۳. Wang

کلاسیک مورد توجه است، قابل استناد نیست.

به کلام دیگر، هر چند که انجام چنین آزمایشی ما را به واقعیت فیزیکی که در این بعد از فضا-زمان موجود است نزدیک می‌کند، اما ملاحظه می‌کنیم که هنوز آزمایشگران و شبیه‌سازان رایانه‌ای برای تفسیر نتایج خواص یک دستگاه کوچک در حوزه ترمودینامیک، از مفاهیم و بنیادهای موجود در ترمودینامیک کلاسیک استفاده می‌کنند؛ مفاهیم و بنیادهایی که فقط برای دستگاههای ماکروسکوپی بنا نهاده شده و گسترش یافته است.

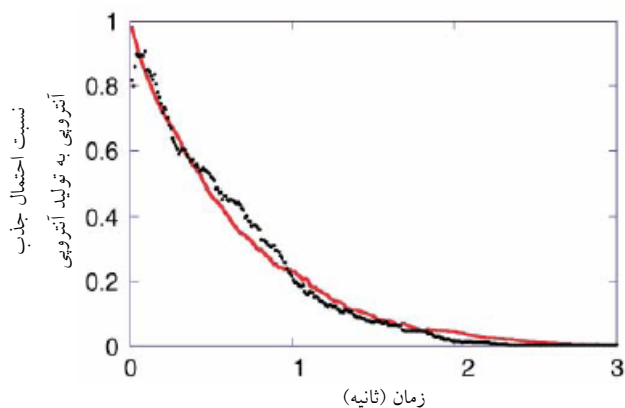
اساس نوشتار حاضر نیز بر آن است که در مورد دستگاههای به اندازه کافی کوچک، در حوزه ترمودینامیک، این مفاهیم و بنیادها باید مورد بازبینی و اصلاح اساسی واقع گردند.

۴. ناتوترمودینامیک

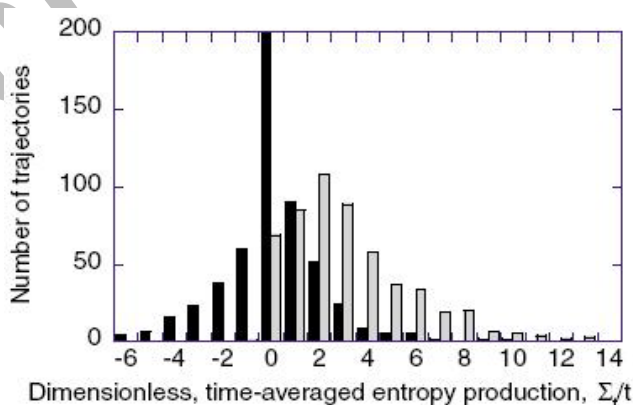
"ناتوترمودینامیک" عبارت است از ترمودینامیک ناظر بر دستگاههای به اندازه کافی کوچک. منظور از این دستگاهها، دستگاههایی هستند که اثرات کوچکی اندازه در آنها قابل توجه بوده و خواص فیزیکی آنها را تحت الشعاع قرار می‌دهد. عموماً وجه مشخصه این گونه دستگاهها این است که اولاً تعداد ذرات آنها شمارش‌پذیر (محدود) باشند؛ و ثانیاً نسبت سطح به حجم در آنها قابل توجه باشد (این یک ویژگی بسیار مهم در دستگاههای کوچک است که در فناوری نانو، از آن استفاده شایانی می‌گردد).

۴.۱. پیشینه ناتوترمودینامیک

اولین بار در اوایل دهه شصت میلادی *ترل هیل*^۱، شیمیدان آمریکایی، با نگارش یک مقاله و یک کتاب، به معرفی مقوله ترمودینامیک حاکم بر دستگاههای کوچک و تفاوت آن با ترمودینامیک متداول پرداخت [۲۰ و ۲۱]. واژه "ناتوترمودینامیک" نیز نخستین بار توسط همکار وی *چمبرلین*^۲ در مقاله‌ای در مجله *Nature*، به معنایی که گذشت،



شکل ۱. نتایج آزمایشگاهی [۱۹]: مقایسه سمت راست و چپ رابطه (۱۱). نقطه‌ها نشان دهنده نسبت آنتروپی جذب شده به آنتروپی مصرف شده علیه زمان هستند (سمت راست رابطه (۱۱)). سمت چپ معادله نیز که نشان دهنده تغییرات میانگین تابع نمایی منفی آنتروپی بی‌بعد در طول زمان است، توسط خط توپر نشان داده شده است. این آزمایش برای ۵۴۰ مسیر در فضای فاز ذره کلونیدی محبوس در تله نوری انجام شده است. همان‌گونه که مشاهده می‌شود، پس از گذشت ۳ ثانیه احتمال جذب آنتروپی بدون انجام کار (یعنی نقض قانون دوم) به صفر می‌گراید.



شکل ۲. نتایج آزمایشگاهی [۱۹]: نمودار ستونی، نشان دهنده متوسط زمانی آنتروپی بی‌بعد شده است که برای ۵۴۰ مسیر در فضای فاز یک ذره کلونیدی محبوس در تله نوری به دست آمده است. خطوط مشکی برای زمان $t=10^{-2}$ ثانیه و خطوط خاکستری برای زمان $t=2$ ثانیه به دست آمده‌اند. همان‌گونه که به طور منطقی نیز انتظار داریم، در ابتدای آزمایش (خطوط مشکی)، فرایند تولید آنتروپی منفی که به معنای مصرف آنتروپی می‌باشد، بسیار شایع‌تر است تا زمانی که به اندازه ۲ ثانیه از آغاز آزمایش گذشته است (خطوط خاکستری).

است. ولی ما در قسمت آتی خواهیم دید که اصولاً در دستگاههای کوچک، ویژگیهای "فزونوری" و "نافزونوری" برای خواص ترمودینامیکی، به آن شکلی که در ترمودینامیک

۱. Trell Hill

۲. Chamberlin

به کار رفته است [۲۲].

فعالیت اصلی هیل در این حوزه، به سه الی چهار سال پژوهش او در آغاز دهه شصت محدود می‌شود. پس از اقبال جامعه علمی به مسئله علوم و فناوری نانو در سالهای اخیر، وی با انتشار یک مقاله کوتاه [۲۳] به یاد آوری دوباره این مبحث پرداخته، با این حال شرح مفصل این مقوله را به همان کتاب مذکور واگذار نموده است.

روابط متداول فیزیک ماکروسکوپی، در مورد دستگاههای کوچک عموماً به آن شکل صادق نبوده و برای اصلاح آنها باید اثرات ناشی از کوچکی اندازه دستگاه را در این روابط وارد نمود. از این گونه دستگاهها امروزه غالباً به دستگاههای نانومتری یاد می‌شود.

در این قسمت، ما رویکرد هیل را در بررسی ترمودینامیک دستگاههای کوچک [۲۰] به تفصیل باز نموده و به بسط و توسعه نظری آن می‌پردازیم. این رویکرد، رویکرد پتانسیل فروبخش^۱ نامیده شده است. سپس با کمک این نتایج و استفاده از "مکانیک آماری کلاسیک"، روابط چنددی را در ارتباط با خواص گرمایی دستگاههای کوچک به دست خواهیم آورد.

در بررسی ترمودینامیک هدایت کننده دستگاههای کوچک، خود را به دستگاههایی محدود می‌کنیم که اولاً آن‌قدر کوچک هستند که ترمودینامیک ماکروسکوپی در مورد آنها صادق نباشد و ثانیاً آن‌قدر بزرگ هستند که بتوان در آنها خواص دستگاه را پیوسته فرض کرد. زیرا در غیر این صورت، یعنی چنانچه اندازه دستگاه به حدی کوچک شود که خواص پیوستگی خود را از دست دهند، آنگاه باید به جای مفهوم مشتق از تفاضل استفاده کنیم [۲۰] که خارج از حوزه بحث حاضر است.

۲.۴. دستگاه کوچک و وابستگی خواص آن به خواص محیط

یک تفاوت بنیادی میان رفتار ترمودینامیکی دستگاههای ماکروسکوپی با دستگاههای کوچک این است که دستگاه کوچک، ولو اینکه در حال تعادل باشد، به نحوی به محیطی که در آن قرار گرفته است وابسته است. یعنی خواص

ترمودینامیکی دستگاه کوچک، مستقل از خواص محیط نیست، بلکه این خواص محیط است که رفتار و خواص ترمودینامیکی دستگاه کوچک را جهت می‌دهد. قبل از باز نمودن این موضوع، یادآوری این نکته سودمند است که:

در ارتباط با دستگاههای ماکروسکوپی از دیدگاه مکانیک آماری متداول، مفهوم هنگرد^۲ که اولین بار توسط گیبز ارائه شد، بسیار مورد استفاده واقع می‌شود. اما باید توجه داشت که به کارگیری هنگردهای متفاوت در مکانیک آماری جهت بررسی این دستگاهها، صرفاً یک ابزار محاسباتی است که البته هیچ‌گونه تأثیری بر فیزیک مسئله نخواهد داشت.

• مثال مقایسه‌ای میان دستگاه کوچک و بزرگ

به عنوان مثال، اگر ما به منظور بررسی خواص ترمودینامیکی یک دستگاه ماکروسکوپی، آن را با هر یک از هنگردهای بنیادی (NVT)، میکرو بنیادی (NVE)، و یا گرنند بنیادی (μVT) و غیره مورد مطالعه قرار دهیم، آنگاه نتایج حاصله می‌بایست کاملاً بر هم منطبق باشند. به کلام دیگر، استفاده از هنگردهای گوناگون که در حقیقت دارای فرمول‌بندهای متفاوت از یکدیگرند، برای یک دستگاه خاص، به یک جواب واحد منجر می‌گردد و چنین نیست که مثلاً مقدار انرژی داخلی دستگاه، با استفاده از یکی از هنگردها، مقداری متفاوت با هنگرد دیگر به دست دهد. اما در مورد دستگاههای کوچک، این قضیه بدین شکل صادق نیست. متغیرهای طبیعی هنگرد که در حکم متغیرهای محیطی برای دستگاه کوچک هستند، باید به دقت و با توجه به شرایط حاکم بر مسأله انتخاب گردند. اصولاً به دلیل وابستگی خواص دستگاه کوچک به خواص محیط، نقش این متغیرهای محیطی تا آنجا پیش می‌رود که دیگر نمی‌توان به منظور بررسی آماری یک دستگاه کوچک، از هر هنگردی استفاده نمود؛ متغیرهای طبیعی هنگردی که برای بررسی دستگاه کوچک به کار گرفته شده است، لزوماً باید یک نحوه هماهنگی و این همانی با متغیرهای محیطی دستگاه کوچک داشته باشند. اما این پرسش که متغیرهای محیطی دستگاه کوچک را چگونه

۲. Ensemble

۱. Subdivision potential approach

نیز هست (زیرا هر گونه بی‌نظمی در ساختار میکروسکوپی دستگاه، منجر به افزایش آنتروپی می‌شود). این عامل در مورد دستگاه کوچک اول، به دلیل محیط خاصی که در آن قرار گرفته بود، وجود نداشت. بنابر این آنتروپی دستگاه دوم بزرگتر از آنتروپی دستگاه اول خواهد بود [۲۰] و لذا کلیه خواصی که به نحوی با آنتروپی دستگاه در ارتباطند، در دو دستگاه مذکور، متفاوتند. علت این امر فقط و فقط ناشی از تفاوتی است که بین محیطها وجود دارد.

از اینجا می‌توان نتیجه گرفت که خواص دستگاه کوچک به خواص محیط بستگی دارد. از این‌رو برای بررسی رفتار ترمودینامیکی دستگاه کوچک، اولین قدم این است که متغیرهای محیطی را در آن تعیین کنیم.

۳.۴. رویکرد پتانسیل فروبخش

معادله اساسی ترمودینامیک (معادله (۱))، نشان دهنده عوامل مؤثر در انرژی یک دستگاه میکروسکوپی است. اما با کوچک شدن اندازه دستگاه تعدادی عوامل دیگر نیز در انرژی دستگاه دارای اهمیت می‌شوند. منظور از این عوامل، انرژیهای هستند که به لحاظ مرتبه اهمیت، با اندازه دستگاه نسبت معکوس دارند. از مهمترین آنها می‌توان به این موارد اشاره کرد:

۱- انرژی آزاد سطح،

۲- اثرات لبه،

۳- چرخش ذره (که به عنوان یک دستگاه کوچک تلقی می‌شود).

اما با این حال معادله (۱) شامل هیچ‌یک از این اثرات نیست. زیرا برای یک دستگاه میکروسکوپی در حالت عادی، هیچ‌کدام از این عوامل در انرژی دستگاه دارای اهمیت نیستند. بنابر این به نظر می‌رسد که معادله اصلی ترمودینامیک برای یک دستگاه کوچک پاسخگو نباشد. لذا برآنیم تا این دستگاه کوچک را با رویکرد پتانسیل فروبخش [۲۰] بررسی نماییم.

در این رویکرد ابتدا به عنوان یک اصل می‌پذیریم که می‌توان

باید تعیین کنیم، بستگی به شرایط حاکم بر مسئله مورد مطالعه دارد. بدین معنا که ابتدا باید تعامل دستگاه کوچک را با محیط پیرامون در نظر آورده و ببینیم که دستگاه تحت چه فرایندی قرار گرفته است.

مثلاً دو دستگاه میکروسکوپی را در نظر بگیرید که با حجمهای یکسان V در تماس با منبع گرمایی در دمای T هستند، اما یکی دارای تعداد ذرات ثابت N (دستگاه بسته) و دیگری دارای تعداد متوسط ذرات \bar{N} (دستگاه باز) است. دستگاه دوم در تماس با منبع گرمی نیز هست. اکنون اگر پتانسیل شیمیایی در آن طوری باشد که $\bar{N} = N$ ، آنگاه به رغم این که دو دستگاه محیطهای گوناگونی را تجربه می‌کنند، خواص ترمودینامیکی آنها کاملاً یکسان است. این به معنای استقلال دستگاه میکروسکوپی از محیط است.

اینک یک انبوهه^۱ خطی تراکم‌ناپذیر از N مولکول را که در تماس با یک منبع گرمایی خنثی با دمای T است، می‌توان به عنوان یک دستگاه کوچک در نظر گرفت. منبع برای دستگاه در حکم یک محیط عمل می‌کند. به دلیل تراکم‌ناپذیر بودن دستگاه، از فشار به عنوان یک متغیر مستقل صرف‌نظر می‌کنیم. متغیرهای N و T را که مقادیر آنها از جانب محیط در دستگاه کوچک ثابت نگاه داشته می‌شود، متغیرهای محیطی^۲ دستگاه می‌گوییم. توجه کنید که متغیرهای محیطی، خواص دستگاه کوچک هستند که از جانب محیط در دستگاه کوچک اعمال می‌شوند. دستگاه مذکور دارای یک مقدار معین آنتروپی S_1 است که ناشی از حرکت انتقالی، چرخشی و ارتعاشی ذرات آن است. حالا یک دستگاه کوچک دیگر مشابه با این دستگاه را با متغیرهای محیطی T و μ در نظر می‌گیریم. تفاوت این دستگاه با اولی در این است که علاوه بر تماس با منبع گرمایی، با یک منبع گرمی از جنس همان مولکولها نیز در تعادل است (دستگاه باز) به گونه‌ای که \bar{N} مساوی با N باشد. اگر آنتروپی این دستگاه جدید S_2 باشد آنگاه مقدار S_2 علاوه بر این که تابع عوامل پیش گفته است، ناشی از نوسان در تعداد ذرات دستگاه

۳. Surface free energy

۴. Edge effects

۱. Aggregate

۲. Environmental variables

از هنگامی که اثرات اندازه دستگاه اهمیت می‌یابد، مثلاً انرژی آزاد سطح در قیاس با انرژی داخلی دستگاه مهم می‌شود و حتی می‌تواند با آن برابری نماید. لذا برای تقسیم کردن چنین دستگاهی باید آن قدر انرژی صرف کنیم تا، به عنوان مثال، بر انرژی آزاد سطح آن غلبه کنیم. این انرژی در هر یک از دستگاههای کوچک مجموعه ذخیره می‌گردد.

نکته در خور اعتناء این است که در این رویکرد، فقط ترمودینامیک دستگاه کوچک به علت کوچکی اندازه دستگاه تغییر می‌کند، اما مکانیک آماری حاکم بر آن همان مکانیک آماری کلاسیک متداول هدایت کننده دستگاههای ماکروسکوپی است، با این تفاوت که در اینجا از تقاربی که به واسطه بزرگی N (یعنی تعداد ذرات دستگاه) زده می‌شود استفاده نمی‌کنیم.

از مجموع آنچه که گذشت چنین استنباط می‌کنیم که با "فروبخش کردن" یک دستگاه ماکروسکوپی به مجموعه‌ای از دستگاههای کوچک غیر وابسته به هم، پس از این که اثرات اندازه در هر یک از دستگاههای کوچک اهمیت یافت، آنگاه یک سری انرژیهای خاص در هر یک از دستگاههای کوچک بروز می‌نماید؛ هر چند که ممکن است که این انرژیهای خاص، بسته به طبیعت دستگاه ماکروسکوپی اولیه و نیز طریقه فروبخش کردن، از حالتی به حالت دیگر تفاوت کند. لذا در بررسی ترمودینامیک دستگاههای کوچک، ما خود را به یک انرژی خاص محدود نکرده و کنکاش خود را به طریقی فراگیر انجام می‌دهیم. برای این منظور، آن انرژی کلی را که در اثر تقسیم کردن دستگاه بزرگ به دستگاههای کوچک اهمیت پیدا می‌کند، پتانسیل فروبخش نامیده و به \mathcal{E} نمایش می‌دهیم.

اکنون معادله (۱) را برای دستگاه ماکروسکوپی فروبخش شده بازنویسی می‌کنیم:

$$dE_t = TdS_t - PdV_t + \mu dN_t, \quad (12)$$

اندیس t نماینده خاصیت مربوطه روی کل مجموعه

از مکانیک آماری متداول، بدون هیچ گونه تغییر بنیادی، برای دستگاههای کوچک نیز استفاده نمود.

پس از پذیرفتن این اصل، اساس کار این است که یک دستگاه ماکروسکوپی را به M زیردستگاه غیر وابسته تقسیم می‌کنیم. توجه کنید که این عدد (M) نماینده تعداد زیردستگاههای کوچک است که حاصل از فروبخش کردن یک دستگاه بزرگ هستند. اکنون چنانچه M عدد بزرگی باشد، آنگاه مطمئن هستیم که هر یک از زیردستگاهها، به اندازه کافی کوچک بوده و اثرات اندازه در هر یک از آنها اهمیت پیدا می‌کند. لذا با توجه به توضیحات گذشته می‌توان انتظار داشت که روابط ترمودینامیک متداول در مورد تک تک آنها صادق نباشد.

بنابراین واقعاً نمی‌توانیم از قوانین ترمودینامیک کلاسیک برای هر یک از این دستگاههای کوچک استفاده کنیم. اما از طرف دیگر مجموعه این دستگاههای کوچک، خود در حکم یک دستگاه ماکروسکوپی بوده و می‌توان برای آن از روابط ترمودینامیک کلاسیک استفاده کرد. لذا با استفاده از ترمودینامیک متداول سعی می‌کنیم که معادله (۱) را برای مجموعه دستگاههای کوچک اصلاح کرده، و سپس معادله حاکم بر انرژی هر یک از دستگاههای کوچک را استخراج نماییم.

عدم وابستگی دستگاههای کوچک به یکدیگر، به این معناست که کنار هم بودن این دستگاهها موجب تعامل آنها در هم، و در نتیجه از بین رفتن اثرات کوچکی اندازه در هر یک از آنها نمی‌گردد. این ویژگی ما را مجاب می‌کند که در بررسی دستگاه ماکروسکوپی که شامل مجموعه این دستگاهها است، معادله اساسی ترمودینامیک باید اصلاح گردد. در حقیقت، این ویژگی را می‌توان به عنوان نقطه آغاز در رویکرد پتانسیل فروبخش دانست.

باید توجه کرد که این تقسیم‌بندی، یک تقسیم‌بندی صرفاً انتزاعی نیست. بلکه در عمل نیز چنانچه بخواهیم چنین تقسیم‌بندی‌ای انجام دهیم به نحوی که زیردستگاههای کوچک غیر وابسته به هم باشند، باید انرژی صرف کنیم. در حقیقت

۱. Subdivision potential

دستگاههای کوچک است.:

$$E_t = \mathcal{M}E,$$

$$S_t = \mathcal{M}S,$$

$$V_t = \mathcal{M}V,$$

$$N_t = \mathcal{M}N.$$

N_t نشان دهنده تعداد کل ذرات دستگاه ماکروسکوپی و N نشان دهنده تعداد ذرات یک زیردستگاه کوچک است.

انرژی این دستگاه ماکروسکوپی ویژه، تابع \mathcal{M} نیز هست که در معادله (۱۲) به حساب نیامده است. از طرف دیگر، عامل همیوگ \mathcal{M}^1 ، همانا \mathcal{E} است. لذا شکل صحیح معادله اخیر چنین خواهد بود:

$$dE_t = TdS_t - PdV_t + \mu dN_t + \mathcal{E}d\mathcal{M}, \quad (13)$$

که از آن:

$$\mathcal{E} = \left(\frac{\partial E_t}{\partial \mathcal{M}} \right)_{S_t, V_t, N_t}^{subdivision}. \quad (14)$$

یعنی \mathcal{E} برابر است با تغییر انرژی دستگاه بزرگ ناشی از تغییر تعداد دستگاههای کوچک؛ لذا می توان \mathcal{E} را یک نوع پتانسیل شیمیایی در سطح دستگاهی دانست. توجه کنید که افزایش \mathcal{M} ناشی از ریزتر شدن تقسیمات است.

از آنجا که معادله (۱۳) برای یک دستگاه ماکروسکوپی نوشته شده است، با استفاده از قضیه اولر داریم:

$$E_t = TS_t - PV_t + \mu N_t + \mathcal{E}\mathcal{M}. \quad (15)$$

این معادله، معادله انتگرالی انرژی مجموعه دستگاهها است که از آن می توان معادله انتگرالی انرژی یک دستگاه کوچک را استنباط کرد. مبنای این استنباط این است که انتظار داریم در گروهی از اشیاء، به شرط این که ویژگیهای غیر عادی و محیرالعقولی خود را نشان ندهند، اثر مجموع، برابر با مجموع آثار باشد. لذا برای یک دستگاه کوچک خواهیم داشت:

$$E = TS - PV + \mu N + \mathcal{E}. \quad (16)$$

این معادله، معادله انتگرالی انرژی دستگاه کوچک است که در مقایسه با معادله (۲) دارای مقوله اضافه \mathcal{E} می باشد که به دلیل اثرات اندازه وارد شده است.

در واقع \mathcal{E} مقوله ای است که در گذار از ترمودینامیک

کلاسیک به نانوترمودینامیک ظاهر می گردد و در این صورت معادله (۲) به معادله (۱۶) تبدیل خواهد شد، و بالعکس، چنانچه از نانوترمودینامیک به ترمودینامیک کلاسیک گذار کنیم، مقدار E در مقایسه با سایر عوامل مؤثر در انرژی دستگاه، ناچیز شده و می توان از آن صرف نظر کرد. در این صورت از معادله (۱۶) به معادله (۲) می رسیم. از این نظر معادلاتی که در نانوترمودینامیک حاصل می گردند، طبعاً کلی تر از معادلات همردیفشان در ترمودینامیک ماکروسکوپی هستند. بنابر این ترمودینامیک ماکروسکوپی را می توان به عنوان حدی از نانوترمودینامیک دانست که با بزرگ شدن دستگاه، به سمت آن میل می کند.

با جایگذاری مقادیر E_t و غیره در معادله (۱۳)، پس از مرتب کردن خواهیم داشت:

$$\mathcal{M}(dE - TdS + PdV - \mu dN) =$$

$$(E - TS + PV - \mu N - \mathcal{E})d\mathcal{M}$$

که از آن معادله دیفرانسیلی انرژی یک دستگاه کوچک به دست می آید:

$$dE = TdS - PdV + \mu dN. \quad (17)$$

اکنون از مقایسه دو معادله (۱۶) و (۱۷) به مهم ترین ویژگی ترمودینامیکی دستگاههای کوچک پی می بریم: انرژی \mathcal{E} دستگاه کوچک (یعنی انرژی داخلی آن)، تابع همگن خطی از متغیرهای طبیعی خود (S ، V و N) نیست. مفهوم فزونوری و نافزونوری بودن خواص، به آن شکلی که در ترمودینامیک کلاسیک و مکانیک آماری تعریف می شود، در دستگاه کوچک قابل استناد نیست و اصولاً مفهوم تابعیت خطی خواص فزونور از اندازه دستگاه، و نیز مفهوم مستقل بودن خواص نافزونور از اندازه دستگاه از بین می روند. اگر چه خواصی را که عادت داشتیم در دستگاه ماکروسکوپی به آنها فزونور گوئیم، در دستگاه کوچک نیز تابع جرم هستند، اما این تابعیت به شکل همگن خطی نیست. در حقیقت در دستگاه کوچک نیز E ، S ، V و N توابعی از جرم دستگاه هستند، ولی این تابعیت به شکل همگن خطی بروز نمی کند. به همین دلیل است که در معادله انتگرالی انرژی دستگاه کوچک، یک مقوله اضافه ظهور می کند که همان

پتانسیل فروبخش است.

کوچک و ترمودینامیک کلاسیک است. یعنی تابع گوگنهایم در دستگاه کوچک برابر با صفر نیست؛ بلکه برابر با پتانسیل فروبخش است. بنابر این می‌توان گفت: ملاک قرار گرفتن در حیطه نانو ترمودینامیک، عدم صدق رابطه گیبز-دوهم است. از این منظر، رابطه گیبز-دوهم یک نقش اساسی را در ارتباط میان نانو ترمودینامیک با ترمودینامیک کلاسیک به عهده دارد.

معادلات (۱۶)، (۱۷) و (۱۸) اساس و مبنای نانو ترمودینامیک در رویکرد پتانسیل فروبخش هستند. از معادله (۱۸) می‌توان خواص فزونور دستگاه کوچک را بر حسب پتانسیل فروبخش به دست آورد:

$$S = - \left(\frac{\partial \mathcal{E}}{\partial T} \right)_{P, \mu}, \quad (19)$$

$$V = \left(\frac{\partial \mathcal{E}}{\partial P} \right)_{T, \mu}, \quad (20)$$

$$N = - \left(\frac{\partial \mathcal{E}}{\partial \mu} \right)_{T, P}. \quad (21)$$

از این پس می‌توان بسته به این که دستگاههای کوچک در چه محیطی واقع شده باشند، روابط نانو ترمودینامیکی را برای آنها حاصل نمود. واضح است که به دلیل وابستگی دستگاه کوچک به خواص محیط، روابط نانو ترمودینامیکی حاصل شده برای دستگاه کوچک بستگی به محیط دارند؛ بر خلاف ترمودینامیک دستگاه ماکروسکوپی که روابط آن کاملاً مستقل از محیط هستند.

۴.۴. محیط NVT ثابت

دستگاه کوچک در یک محیط NVT ثابت، یک دستگاه بسته با حجم معین V و تعداد ذرات ثابت N است که در تماس با منبع حرارتی در دمای T قرار دارد. در تحلیلهای نانو ترمودینامیکی، به دلیل وابستگی خواص دستگاه کوچک به خواص محیط، از پتانسیلی استفاده می‌نماییم که متغیرهای طبیعی آن، همان متغیرهای محیطی دستگاه کوچک باشند. در مورد محیط NVT ثابت، پتانسیل مناسب، انرژی آزاد هلمهولتز است. طبق تعریف داریم:

$$A \equiv E[T] = E - TS,$$

با ملاحظه این توضیحات چنین به نظر می‌رسد که ناچاریم در مورد خواص دستگاه کوچک، به تعاریف دیگری به جای "فزونور" و "نافزونور" روی آوریم. اما هنوز تعریف مشخصی در این زمینه از سوی هیچ‌کس ارائه نشده است. لذا فعلاً به ناچار از این دو واژه استفاده خواهیم نمود؛ لیکن واضح است که منظورمان نه آن معنایی است که در ترمودینامیک کلاسیک اراده شده است.

با استفاده از (۱۶) و (۱۷) خواهیم داشت:

$$d\mathcal{E} = -SdT + VdP - Nd\mu. \quad (18)$$

این معادله نحوه ارتباط پتانسیل فروبخش را با متغیرهای نافزونور دستگاه کوچک نشان می‌دهد. پتانسیل فروبخش تابع خواص نافزونور دستگاه است؛ هر چند که خود \mathcal{E} خاصیتی است که وابسته به اندازه دستگاه است. علت این امر این است که خواص نافزونور دستگاه، تابع اندازه آن نیز هستند. مثلاً از این معادله می‌بینیم که T تابعی است از P ، μ و \mathcal{E} یعنی هر خاصیت نافزونور، تابعی است از دو خاصیت نافزونور دیگر و پتانسیل فروبخش. این در حالی است که در دستگاه ماکروسکوپی، هر خاصیت نافزونور فقط تابع دو خاصیت نافزونور دیگر است (معادله گیبز-دوهم). بنابر این خواص نافزونور در دستگاه کوچک، تابع اندازه دستگاه نیز هستند همان‌گونه که پیش از این نیز به آن اشاره شد.

مقایسه معادله (۱۸) با رابطه گیبز-دوهم (معادله (۹)) نشان می‌دهد که در دستگاه کوچک، متغیرهای نافزونور T ، P و μ به یکدیگر وابسته نیستند. یعنی دستگاه کوچک دارای یک درجه آزادی بیشتر از دستگاه ماکروسکوپی است. یکی از پیامدهای بلافاصله این واقعیت این است که در دستگاه کوچک، روابط ترمودینامیکی بسیار بیشتری نسبت به دستگاه ماکروسکوپی وجود دارند.

همچنین می‌توان دید که پتانسیل فروبخش در دستگاه کوچک، نقش تابع گوگنهایم را در دستگاه ماکروسکوپی ایفا می‌کند. می‌دانیم که تابع گوگنهایم در دستگاه ماکروسکوپی برابر با صفر است؛ و این دقیقاً نقطه افتراق ترمودینامیک دستگاههای

نیز برای ظرفیت حرارتی در حجم ثابت داریم:

$$C_V = -T \left(\frac{\partial^2 A}{\partial T^2} \right)_{V,N} = -T \left[-V \left(\frac{\partial^2 P}{\partial T^2} \right)_{V,N} + N \left(\frac{\partial^2 \mu}{\partial T^2} \right)_{V,N} + \left(\frac{\partial^2 \mathcal{E}}{\partial T^2} \right)_{V,N} \right] \quad (30)$$

دو جمله اول در این معادله، برای دستگاه ماکروسکوپی نیز وجود دارند؛ اما جمله آخر فقط مخصوص دستگاه کوچک است که ناشی از اثرات اندازه بوده و با بزرگ شدن اندازه دستگاه، مقدار آن ناچیز می‌گردد. بر حسب تابع پارش:

$$C_V = -k_B T N^2 \left[\left(\frac{\partial^2 \left(\frac{\ln Z^C}{N} \right)}{\partial N^2} \right)_\rho + T \left(\frac{\partial^2 \left(\frac{\ln Z^C}{N} \right)}{\partial T^2 \partial N} \right)_\rho \right] + k_B T V \left[\left(\frac{\partial^2 \ln Z^C}{\partial T \partial V} \right)_N + T \left(\frac{\partial^2 \ln Z^C}{\partial T^2 \partial V} \right)_N \right] + k_B T N \left[\left(\frac{\partial^2 \ln Z^C}{\partial T \partial N} \right)_V + T \left(\frac{\partial^2 \ln Z^C}{\partial T^2 \partial N} \right)_V \right] \quad (31)$$

همچنین برای ضریب تراکم‌پذیری همدمما χ_T داریم:

$$\frac{1}{\chi_T} = -V \left(\frac{\partial P}{\partial V} \right)_T = V \left(\frac{\partial^2 A}{\partial V^2} \right)_{T,N} = V \left[-V \left(\frac{\partial^2 P}{\partial V^2} \right)_{T,N} - V \left(\frac{\partial^2 P}{\partial V^2} \right)_{T,N} + N \left(\frac{\partial^2 \mu}{\partial V^2} \right)_{T,N} + \left(\frac{\partial^2 \mathcal{E}}{\partial V^2} \right)_{T,N} \right] \quad (32)$$

آخرین جمله داخل کروشه، ناشی از اثرات اندازه دستگاه کوچک بوده و نسبت به حالت ماکروسکوپی اضافی می‌باشد. به مانند گذشته، با بزرگ شدن اندازه دستگاه، مقدار این جمله اضافی در مقایسه با سایر عبارتها ناچیز می‌شود.

۵. نتیجه‌گیری

۵.۱. اثر فروبخشی در دستگاه ماکروسکوپی

یک دستگاه بزرگ وقتی به مجموعه‌ای از زیردستگاههای کوچک غیر وابسته فروبخش می‌شود، در برابر این فروبخش شدن از خود مقاومت نشان می‌دهد. این مقاومت به شکل

$$dA = dE - TdS - SdT.$$

با استفاده از روابط (۱۶) و (۱۷):

$$A = -PV + \mu N + \mathcal{E}, \quad (22)$$

$$dA = -SdT - PdV + \mu dN. \quad (23)$$

در مورد انرژی آزاد هلمهولتز دستگاه کوچک نیز ملاحظه می‌کنیم که تابعیت A از خواص فزونور V و N خطی نیست. می‌توان نشان داد که این ویژگی در مورد شش پتانسیل ترمودینامیکی باقیمانده نیز برقرار است.

خواص ترمودینامیکی که علاقه‌مندیم برای دستگاه کوچک

در این محیط به دست آوریم عبارتند از:

$$S = - \left(\frac{\partial A}{\partial T} \right)_{V,N}, \quad (24)$$

$$P = - \left(\frac{\partial A}{\partial V} \right)_{T,N}, \quad (25)$$

$$\mu = \left(\frac{\partial A}{\partial N} \right)_{T,V}. \quad (26)$$

که با عبارات نظیرشان در دستگاه ماکروسکوپی، از لحاظ شکل ظاهری هیچ تفاوتی ندارند. فشار P وارد بر دستگاه کوچک، در حقیقت همان فشار محیط است که دستگاه در آن قرار گرفته است [۲۰].

از روابط (۲۲) و (۲۳) پتانسیل فروبخش را بر حسب A محاسبه می‌کنیم:

$$d \left(\frac{A}{N} \right) = - \frac{S}{N} dT - Pd \left(\frac{1}{\rho} \right) - \frac{\mathcal{E}}{N^2} dN, \quad (27)$$

و از آنجا:

$$\mathcal{E} = -N^2 \left[\frac{\partial \left(\frac{A}{N} \right)}{\partial N} \right]_{T,\rho}, \quad (28)$$

که در آن ρ چگالی ذرات و برابر است با $\frac{N}{V}$. با استفاده از مکانیک آماری، \mathcal{E} را بر حسب تابع پارش به دست می‌آوریم:

$$\mathcal{E} = k_B T N^2 \left[\frac{\partial \left(\frac{\ln Z^C}{N} \right)}{\partial N} \right]_{T,\rho}, \quad (29)$$

که Z^C تابع پارش هنگرد بند/دی است.

که در این پژوهشها و شبیه‌سازی‌ها کماکان از روابط ترمودینامیک کلاسیک برای دستگاههای نانومتری استفاده می‌شود.

۵. ۳. وابستگی خواص دستگاه کوچک به خواص محیط و

اصلاح تعریف "دستگاه" ترمودینامیکی

خواص ترمودینامیکی دستگاه کوچک ولو اینکه در حال تعادل باشد، به یک نحوه نسبت به محیط حساس است. در واقع دستگاه کوچک در اثر قرار گرفتن در محیطهای متفاوت، خواص گوناگونی را از خود بروز می‌دهد. این ویژگی که در تقابل آشکار با دستگاههای ماکروسکوپی است، ناظر به این معناست که دستگاه کوچک از محیط خود/اطلاعات دریافت می‌نماید و ناشی از این امر، خواص خود را متناسب با محیط تنظیم می‌کند. این در حالی است که خواص دستگاه ماکروسکوپی متعادل، کاملاً مستقل از محیط بوده و با تغییر محیط، هیچ تغییری در خواص آن پدید نمی‌آید.

پژوهش پیرامون فرایند "دریافت اطلاعات" توسط دستگاه کوچک و در نتیجه متأثر شدن خواص دستگاه از "اطلاعات دریافتی"، مسئله بسیار مهم و جالبی است که تا آنجا که اطلاع داریم، تا کنون از این منظر بدان نگریسته نشده است.

پيامد بلافاصله این پدیده در فناوری و طراحی ادوات نانومتری آشکار می‌شود: نمی‌توان وسایل نانومتری را در آزمایشگاه یا هر محل تولید دیگری فرآورد، و از شرایط محیطی که این وسایل قرار است در آن عمل نمایند، غافل ماند. به کلام دیگر، ادوات نانومتری بر خلاف وسایل روزمره زندگی ما، در محیطهای گوناگون رفتارهای متفاوت و چه بسا متضادی از خود بروز می‌دهند.

۵. ۴. ایجاد تغییر در تعریف متداول از دستگاه ترمودینامیکی

مسئله مهم دیگر تغییر "تعریف دستگاه" از منظر نانوترمودینامیک است. در ترمودینامیک کلاسیک "دستگاه" را به‌عنوان قسمتی از جهان تعریف می‌کنند که تحت مطالعه ما قرار می‌گیرد؛ خارج از آن "محیط" است، و دستگاه و محیط بر

صرف انرژی برای غلبه بر پتانسیل فروبخش ظاهر می‌گردد. هرچه تقسیمات فروبخشی ریزتر شوند، به لحاظ مرتبه اهمیت، انرژی بیشتری لازم است تا صرف فروبخش کردن دستگاه گردد. ظهور این انرژی اضافه، دقیقاً ناشی از صحت اصل بقای انرژی است؛ چرا که ما برای فروبخش کردن دستگاه ماکروسکوپی اولیه به زیردستگاههای به اندازه کافی کوچک، باید انرژی صرف نماییم. این انرژی اضافه در هر یک از زیردستگاههای کوچک ذخیره شده و به شکل اثرات اندازه در هر یک از آنها نمایان می‌گردد. از این رو به نظر می‌رسد که در رویکرد بالا به پایین در مواجهه با نانوتکنولوژی، که مبنای آن ریز کردن دستگاه ماکروسکوپی تا ابعاد نانومتری است، چنانچه اثرات فروبخشی سیستم در نظر گرفته نشود، آنگاه این رویکرد روشی ناکارآمد خواهد بود؛ چرا که با کوچک‌تر شدن اندازه نقش پتانسیل فروبخش مهم‌تر می‌گردد.

۵. ۲. خواص فزونور و نافزونور

از بین رفتن مفهوم فزونوری و نافزونوری خواص، مهم‌ترین ویژگی ترمودینامیکی دستگاههای کوچک است. یک نتیجه بلافاصله این ویژگی این است که مثلاً اگر اندازه یک دستگاه کوچک را دو برابر کنیم، نمی‌توان انتظار داشت که انرژی یا حجم آن نیز دو برابر شده باشد! همان‌گونه که نمی‌توان انتظار داشت که دمای آن ثابت مانده باشد!

به نظر ما مبنای نظری این ویژگی، یا بهتر آن است که بگوییم فقدان ویژگی، در دستگاههای کوچک کاملاً منطقی و خلل‌ناپذیر است. پس از این، چنانچه بتوان به لحاظ شبیه‌سازی و سپس تجربی نیز این فقدان ویژگی را در دستگاههای کوچک مشاهده نمود، آنگاه نه تنها مبانی ترمودینامیک کلاسیک برای دستگاه کوچک به چالش کشیده می‌شود، بلکه حتی پژوهشها و شبیه‌سازی‌های وابسته به رایانه بسیار جدیدی هم که در زمینه‌های مرتبط با خواص ترمودینامیکی دستگاههای نانومتری انجام شده و در حال انجام است، تحت‌الشعاع قرار خواهد گرفت. چرا

که اگر بخواهیم از دیدگاه ناترمودینامیک، با روشی مشابه ترمودینامیک کلاسیک تعریفی از "دستگاه کوچک" ارائه دهیم، آنگاه باید "دستگاه کوچک" را مساوی با "جهان" دانست!

روی هم "جهان" را تشکیل می‌دهند. اما دیدیم که برای بررسی ناترمودینامیکی دستگاه کوچک، نمی‌توان آن را منقطع و جدای از محیط در نظر گرفت. یعنی مطالعه دستگاه کوچک از این دیدگاه مستلزم مطالعه محیط نیز هست. این بدان معناست

مراجع

1. H Raffii-Tabar, *Physics Reports*, **390** (2004) 235-452
۲. روح‌الله موسوی بایگی، "بررسی اصول بنیادی ناترمودینامیک در رویکرد پتانسیل فروبخش با تکیه بر شبیه‌سازی وابسته به رایانه در روش دینامیک مولکولی"، پایان‌نامه کارشناسی ارشد مهندسی مکانیک تبدیل انرژی، دانشگاه سیستان و بلوچستان (۱۳۸۳).
۳. یونوس سنجل، علم ترمودینامیک رهیافتی در مهندسی، ترجمه محمود ابراهیمی، مرکز انتشارات دانشگاه علم و صنعت، تهران (۱۳۷۹).
4. R Raphael, "Introduction to Thermodynamic", *BIOE 332 Notes*, www.owl.net.rice.edu/~bioe332/Thermodynamics_Review_2004.rtf.
5. F Reif, "Fundamentals of Statistical and Thermal Physics", McGraw-Hill, Tokyo, (1965).
6. W G V Rosser, "An Introduction to Statistical Physics", Ellis Horwood, (1982).
7. M W Zemansky, R H Dittamn, "Heat and Thermodynamics", 7th ed., Singapore, (1997).
8. P M Morse, "Thermal Physics", 2nd ed., Benjamin, New York, (1969).
9. J P Holman, "Thermodynamics", 3rd ed., McGraw-Hill, Tokyo, (1980).
10. T W Leland, "Basic Principles of Classical and Statistical Thermodynamics", lecture notes prepared and edited by G A Mansoori, Department of Chemical Engineering, University of Illinois at Chicago, (2001).
11. R K Pathria, "Statistical Mechanics", Pergamon Press, Oxford, (1972).
12. D A McQuarrie, "Statistical Mechanics", University Science Books, Sausalito, California, (2000).
13. W Jost, "Physical Chemistry", An Advanced Treatise, vol. I, Thermodynamics, Academic Press, New York, (1971).
14. H B Callen, "Thermodynamics and An Introduction to Thermostatistics", John Wiley & Sons, New York, (1985).
15. H W Graben, J R Ray, *Molecular Physics*, **80**, (1993), 1183-1193.
16. E A Guggenheim, "Thermodynamics an Advanced Treatment for Chemists and Physicists", 5th ed., North Holland Publisher Co., Netherlands (1967).
17. C Garrod, "Statistical Mechanics and Thermodynamics", Oxford University Press, (1995).
18. D J Evans, E G D Cohen and G P Morriss, *Phys. Rev. Lett.* **71**, (1993) 2401.
19. G M Wang, E M Sevick, E Mittng, D J Searles and D J Evans, *Phys. Rev. Lett.* **89**, (2002) 050601.
20. T L Hill, "Thermodynamics of small systems", W A Benjamin, Inc, New York (1963).
21. T L Hill, *Chemical Physics*, **36**, 12 (1962) 15.
22. R V Chamberlin, *Nature*, **408** (2000) 337-339.
23. T L Hill, *Nano Letters*, **1**, 45 (2001) 273-275.
24. C Tsallis, *Stat. Phys.* **52** (1988) 479.
25. S R A Salians, C Tsallis, *J. Physica.* (Brazilian), A **261** (1998) L534
26. M Gell-Mann, "Nonextensive Entropy, Interdisciplinary Application", C Tsallis (eds), Oxford University Press, New York (2004).