MIT Açık Ders Malzemeleri
http://ocw.mit.edu

8.333 İstatistiksel Mekanik I: Parçacıkların İstatistiksel Mekaniği

2007 Güz

I.I Kararlılık Koşulları

Bölüm I.G'de türetilen koşullar, mekanik kararlılık için iyi bilinen gerekliliklere benzerdir. Bir dış potansiyel U içinde hareket eden parçacık, U'nun minimum olduğu bir noktada kararlı dengeye oturur. Bu, o noktada $-U'$ kuvvetinin sıfırlanmasının yanında, sürtünme sürecinde kaybedilen enerjinin bir sonucudur. Kararlı denge potansiyel enerjinin minimum olduğu bir noktada oluşur. Bir termodinamik sistemde, denge, uygun bir potansiyelin uçdeğer noktasında oluşur; örneğin yalıtılmış bir sistem için entropinin maksimum olduğu yerde. Kendiliğinden değişimlerin her zaman entropinin artışına yol açması gerekliliği, bu bölümde tartışılacak olan denge tepki fonksiyonları üzerinde önemli koşullar koyar.

Dengede, homojen, ve yoğun durum fonksiyonları $(T,\mathbf{J},\mu)$ ile kapsamsal değişkenler $(E,\mathbf{x},\mathbf{N})$. ile tanımlanan bir sistem ele alalım. Şimdi, sistemin rastgele iki eşit parçaya ayrıldığını, parçalardan birinin diğerine kendiliğinden iş veya ısı biçiminde bir miktar enerji aktardığını düşünelim. İki altsistemin, A ve B, başlangıçta yoğun değişkenleri aynı değerlerdeyken, kapsamsal koordinatları $E_A + E_B = E$, $\mathbf{x}_A + \mathbf{x}_B = \mathbf{x}$, ve $\mathbf{N}_A + \mathbf{N}_B = \mathbf{N}$ koşullarını sağlar. Altsistemler arasında enerji değişiminden sonra, A'nın koordinatları

$$(E_A + \delta E,\ \mathbf{x}_A + \delta\mathbf{x},\ \mathbf{N}_A + \delta\mathbf{N}),\ \text{ve}\ (T_A + \delta T_A,\ \mathbf{J}_A + \delta\mathbf{J}_A,\ \mu_A + \delta\mu_A), \qquad (\mathrm{I}.60)$$

şeklinde değişir, ve B'ninkiler de

$$(E_B - \delta E,\ \mathbf{x}_B - \delta\mathbf{x},\ \mathbf{N}_B - \delta\mathbf{N}),\ \text{ve}\ (T_B + \delta T_B,\ \mathbf{J}_B + \delta\mathbf{J}_B,\ \mu_B + \delta\mu_B) \qquad (\mathrm{I}.61)$$

olur. Dikkat edilirse, sistemin tümü sabit E, $\mathbf{x}$, ve $\mathbf{N}$ değerlerinde tutulmaktadır. Yoğun değişkenlerin kendileri de kapsamsal koordinatların fonksiyonu olduklarından, $(E,\mathbf{x},\mathbf{N})$'in *birinci derece* değişimlerine kadar

$$\delta T_A = -\delta T_B \equiv \delta T, \quad \delta\mathbf{J}_A = -\delta\mathbf{J}_B \equiv \delta\mathbf{J}, \quad \delta\mu_A = -\delta\mu_B \equiv \delta_\mu. \qquad (\mathrm{I}.62)$$

Denklem (I.48) kullanılarak, sistemin entropisi:

$$S = S_A + S_B = \left(\frac{E_A}{T_A} - \frac{\mathbf{J}_A}{T_A}\cdot\mathbf{x}_A - \frac{\mu_A}{T_A}\cdot\mathbf{N}_A\right) + \left(\frac{E_B}{T_B} - \frac{\mathbf{J}_B}{T_B}\cdot\mathbf{x}_B - \frac{\mu_B}{T_B}\cdot\mathbf{N}_B\right). \qquad (\mathrm{I}.63)$$

Varsayım gereği, denge noktası civarında açılım yaptığımızdan, birinci derece değişimler sıfır olup, ikinci dereceye kadar

$$\delta S = \delta S_A + \delta S_B = 2\left[\delta\left(\frac{1}{T_A}\right)\delta E_A - \delta\left(\frac{\mathbf{J}_A}{T_A}\right)\cdot\delta\mathbf{x}_A - \delta\left(\frac{\mu_A}{T_A}\right)\cdot\delta\mathbf{N}_A\right]. \qquad (\mathrm{I}.64)$$

(Burada denklem (I.62)'yi kullanarak, B ve A'nın ikinci dereceden katkıları aynı aldık) Denklem (I.64) yeniden düzenlenirse,

$$\begin{aligned} \delta S &= -\frac{2}{T_A}\left[\delta T_A\left(\frac{\delta E_A - \mathbf{J}_A\cdot\delta\mathbf{x}_A - \mu_A\cdot\delta\mathbf{N}_A}{T_A}\right) + \delta\mathbf{J}_A\cdot\delta\mathbf{x}_A + \delta\mu_A\cdot\delta\mathbf{N}_A\right] \\ &= -\frac{2}{T_A}\left[\delta T_A\delta S_A + \delta\mathbf{J}_A\cdot\delta\mathbf{x}_A + \delta\mu_A\cdot\delta\mathbf{N}_A\right]. \end{aligned} \qquad (\mathrm{I}.65)$$

Kararlı denge koşulu "herhangi bir değişim entropide azalmaya yol açmalıdır" olduğundan, sağlanması gereken koşul:

$$\delta T\delta S + \delta\mathbf{J}\cdot\delta\mathbf{x} + \delta\boldsymbol{\mu}\cdot\delta\mathbf{N} \geq 0. \qquad (\mathrm{I}.66)$$

Burada artık A alttakılarını kaldırdık, çünkü yukarıdaki koşul sistemin tümü veya herhangi bir parçası için geçerlidir.

Yukarıdaki koşul, tüm sistemin sabit E, $\mathbf{x}$, ve $\mathbf{N}$. değerlerinde tutulduğu varsayılarak elde edildi. Aslında, bu ifadede tüm koordinatlar simetrik olarak gözüktüğü için, herhangi diğer kısıt kümeleri için de aynı sonuç elde edilir. Örneğin, $\delta\mathbf{N} = 0$ olarak δT ve $\delta\mathbf{x}$ değişimleri sonucu

$$\begin{cases} \delta S = \left.\dfrac{\partial S}{\partial T}\right|_{\mathbf{x}}\delta T + \left.\dfrac{\partial S}{\partial x_i}\right|_T\delta x_i \\ \delta J_i = \left.\dfrac{\partial J_i}{\partial T}\right|_{\mathbf{x}}\delta T + \left.\dfrac{\partial J_i}{\partial x_j}\right|_T\delta x_j \end{cases}. \qquad (\mathrm{I}.67)$$

Bu değişimleri denklem (I.66)'ya koyarak:

$$\left.\frac{\partial S}{\partial T}\right|_{\mathbf{x}}(\delta T)^2 + \left.\frac{\partial J_i}{\partial x_j}\right|_T\delta x_i\delta x_j \geq 0. \qquad (\mathrm{I}.68)$$

Dikkat edilmelidir ki, $\delta T\delta x_i$ ile orantılı çapraz terimler, denklem (I.56)'daki Maxwell bağıntısı gereği sadeleşir. Denklem (I.68) *kareli biçimde* olduğundan tüm δT ve δx

değerleri için pozitif olmalıdır. Katsayılar üzerinde elde edilen kısıtlar, sistemin başlangıçta nasıl A ve B altsistemlerine ayrıldığından bağımsızdır, ve kararlı bir denge için gerekli koşulları temsil ederler. Eğer sadece δT sıfır değil ise denklem (I.66) $\partial S/\partial T|_{\mathrm{x}} \geq 0$ olmasını zorunlu kılar, bu ise pozitif bir ısı sığası gerektirir, çünkü

$$C_{\mathbf{x}} = \left.\frac{đQ}{đT}\right|_{\mathbf{x}} = T\left.\frac{\partial S}{\partial T}\right|_{\mathbf{x}} \geq 0. \tag{I.69}$$

Eğer denklem (I.66)'daki δx_i lerden sadece biri sıfırdan farklı ise, ona karşılık gelen tepki fonksiyonu $\partial x_i / \partial J_i|_{T, x_{j \neq i}}$ pozitif olmalıdır. Yine de, elimizde daha genel bir koşul bulunmaktadır, çünkü tüm $\delta \mathbf{x}$ değerleri sıfırdan farklı seçilebilir. Genel koşul, $\partial J_i / \partial x_j|_T$ katsayılarının matrisinin *pozitif tanımlı* olmasıdır. Bir matris, tüm özdeğerleri pozitif ise "pozitif tanımlı"dır. Bu tip matrislerin (ters tepki fonksiyonları) tüm köşegen elemanlarının pozitif olması, gerek şart ama yeter şart olmayıp, tepki fonksiyonları arasında ek kısıtlara yol açar. Kimyasal iş dahil bir gaz için uygun matris şöyledir:.

$$\begin{bmatrix} -\left.\frac{\partial P}{\partial V}\right|_{T,N} & -\left.\frac{\partial P}{\partial N}\right|_{T,V} \\ \left.\frac{\partial \mu}{\partial V}\right|_{T,N} & \left.\frac{\partial \mu}{\partial N}\right|_{T,V} \end{bmatrix}. \tag{I.70}$$

Tepki fonksiyonları $\kappa_{T,N} = -V^{-1}\, \partial V/\partial P|_{T,N}$ and $\partial N/\partial \mu|_{T,V}$ 'nın pozitifliğine ek olarak matrisin determinantı pozitif olmalıdır, dolayısıyla

$$\left.\frac{\partial P}{\partial N}\right|_{T,V} \left.\frac{\partial \mu}{\partial V}\right|_{T,N} - \left.\frac{\partial P}{\partial V}\right|_{T,N} \left.\frac{\partial \mu}{\partial N}\right|_{T,V} \geq 0. \tag{I.71}$$

Denklem (I.66)'nın bir başka ilginç sonucu, bir gazın kritik noktasıyla ilgilidir, yani $\partial P/\partial V|_{T_c,N} = 0$. Kritik eşısıl eğrisinin analitik olarak şu şekilde açılabildiğini varsayarak

$$\delta P(T = T_c) = \left.\frac{\partial P}{\partial V}\right|_{T_c,N} \delta V + \frac{1}{2}\left.\frac{\partial^2 P}{\partial V^2}\right|_{T_c,N} \delta V^2 + \frac{1}{6}\left.\frac{\partial^3 P}{\partial V^3}\right|_{T_c,N} \delta V^3 + \cdots, \tag{I.72}$$

$-\delta P \delta V \geq 0$ kararlılık koşulu, $\partial^2 P/\partial V^2|_{Tc,N}$ teriminin sıfır olmasını, ve birinci türev sıfırsa üçüncü türevin negatif olmasını gerektirir. Bu koşul, gazın kritik noktasının, eşısıl eğrilerine (mesela van der Waals eşısıl eğrilerine) ortalama değer yaklaşımından elde edilmesinde kullanılır. Aslında, denklem (I.72)'deki gibi kritik nokta etrafında Taylor açılımı yapmak genellikle doğrulanabilir olmasa da $-\delta P \delta V \geq 0$ kısıtı geçerli kalır.

I.J Üçüncü yasa

İki durum arasındaki entropi farkı ikinci yasa kullanılarak, $\Delta S = \int đQ_{\mathrm{rev}}/T$ ifadesinden hesaplanabilir. Düşük sıcaklıkta yapılan deneyler, herhangi bir koordinat kümesi $\mathbf{X}$ için, $\Delta S(\mathbf{X}, T)$'nin T sıfıra giderken, sıfırlandığını gösterir. Bu gözlem termodinamiğin diğer yasalarından bağımsız olup, Nernst tarafından bir üçüncü yasa olarak şu şekilde ifade edilmiştir:

- *Mutlak sıfır sıcaklığında tüm sistemlerin entropisi, değeri sıfır olarak seçilebilecek, evrensel bir sabittir.*

Yukarıdaki ifade aslında şu anlama gelir

$$\lim_{T \to 0} S(\mathbf{X}, T) = 0, \tag{I.73}$$

ve bu, $\Delta S(\mathbf{X}, T)$ farklarının sıfırlanmasından daha güçlü bir koşuldur. Bu daha sınırlandırıcı koşul, maddenin yarıkararlı fazlarında sınanmıştır. Sülfür veya fosfor gibi bazı malzemeler birden fazla, birbirine benzer kristal yapılarında (allotrop) bulunabilirler. Elbette, belli bir sıcaklıkta bu yapılardan sadece biri gerçekten kararlıdır. Varsayalım, yüksek sıcaklık denge fazı A yavaşça soğutulup, T^* sıcaklığında, L *gizil ısı*sını vererek, B fazına geçsin. Daha hızlı soğutma koşullarında faz geçişine imkan bulamadan, A fazı yarıkararlı dengede devam eder. Bu iki fazdaki entropiler ısı sığaları $C_A(T)$ ve $C_B(T)$ ölçülerek hesaplanabilir. T=0'dan başlayarak T^*'ın az üzerinde bir sıcaklıkta, iki olası yol üzerinden entropi hesaplanabilir:

$$S(T^* + \epsilon) = S_A(0) + \int_0^{T^*} dT' \frac{C_A(T')}{T'} = S_B(0) + \int_0^{T^*} dT' \frac{C_B(T')}{T'} + \frac{L}{T^*}. \tag{I.74}$$

Bu tip ölçümler gerçekten de $S_A(0)= S_B(0)\equiv 0$. sonucunu doğrulamıştır.

Üçüncü yasanın **sonuçları:**

(1) Tüm koordinatlar, $\mathbf{X}$, için $S(T=0,\mathbf{X})=0$ olduğundan,

$$\lim_{T\to 0} \left.\frac{\partial S}{\partial \mathbf{X}}\right|_T = 0. \tag{I.75}$$

(2) Isı sığaları $T \to 0$ limitinde sıfıra gitmelidir, çünkü

$$S(T,\mathbf{X}) - S(0,\mathbf{X}) = \int_0^T dT' \frac{C_{\mathbf{X}}(T')}{T'}, \tag{I.76}$$

integralinin $T \to 0$ limitinde ıraksamaması için gerek şart:

$$\lim_{T\to 0} C_{\mathbf{X}}(T) = 0. \tag{I.77}$$

(3) Isıl genleşirlikler (expansivities) de $T \to 0$ limitinde sıfıra gider, çünkü

$$\alpha_J = \frac{1}{x}\left.\frac{\partial x}{\partial T}\right|_J = \frac{1}{x}\left.\frac{\partial S}{\partial J}\right|_T. \tag{I.78}$$

İkinci eşitlik, denklem (I.56)'daki Maxwell bağıntısından gelir, ve sıfıra gitmesi gerektiği denklem (I.75)'ten görülür.

(4) Herhangi bir sistemi sonlu sayıda adımda mutlak sıfır sıcaklığına soğutmak imkansızdır. Örneğin, bir gazı, basıncını adyabatik olarak düşürerek soğutabiliriz. Değişik basınç değerleri için T'ye göre S eğrileri $T=0$ noktasında birleşmek zorunda olduğundan, sıfır dereceye yaklaşırken, ardışık adımlar S ve T'de gittikçe daha küçük değişimler içerir. Ayrıca, sıfır dereceye ulaşılamazlık, $S(T=0,P)$'nin P'den bağımsız olmasını gerektirir. Bu, üçüncü yasanın daha zayıf bir ifadesidir, çünkü üçüncü yasa aynı zamanda, sıfır derecede entropinin değişik maddeler için eşit olmasını gerektirir.

Sonraki bölümlerde, termodinamiğin yasalarını mikroskobik bir bakış açısıyla doğrulamaya çalışacağız.Birinci yasa, açıkça, mikroskobik seviyede de geçerli olan enerji korunumunun bir yansımasıdır. Sıfırıncı ve ikinci yasalar, dengeye tersinir olmayan bir yaklaşım getirir, ki bu kavramın parçacık seviyesinde benzeri yoktur. Büyük sayıda serbestlik derecesine sahip sistemlerin toplu davranışını yansıttığı doğrulanmıştır. İstatistiksel mekanikte entropi, $S = k_B \ln g$, olarak hesaplanır, burada g durumların çakışıklığıdır (aynı enerjiye sahip konfigürasyon sayısı, ing.: degeneracy). Termodinamiğin üçüncü yasası, dolayısıyla, $T = 0$'da $g = 1$ olmasını, yani her sistemin temel durumunun biricik olmasını gerektirir. Bu koşul klasik istatistiksel makanik çerçevesinde *geçerli değil*dir, çünkü hem etkileşmeyen (ideal gaz), hem etkileşen (bir üçgensel antiferromanyette hedefine ulaşamamış spinler) sistemlerde, çakışık temel durum ve sıfır olmayan sıfır derece entropisi örnekleri vardır. Ama zaten, kuantum etkilerinin önem kazandığı, çok düşük sıcaklık ve enerjilerde klasik mekanik uygulanamaz. O zaman, üçüncü yasa, 'kuantum mekaniksel bir sistemin temel durumu biriciktir' ifadesine denk olur. Bu etkileşmeyen sistemler için ispat edilebilirken, etkileşmelerin varlığında geçerliliğinin genel bir ispatı yoktur. Ne yazık ki, kuantum etkilerinin başlangıcı (ve klasik çakışıklığın ihlal edilişinin diğer olası kaynakları) sisteme özgüdür. Dolayısıyla, üçüncü yasanın öngörülerinin gözlenebilmesi için sıcaklığın ne kadar düşük olması gerektiği önceden bilinemez. Yasanın bir diğer yetersizliği, camsı fazlara uygulanamaz oluşudur. Camlar, aşırı soğutulmuş sıvıların, aşırı yavaş dinamiğe sahip konfigürasyonlara donması sonucu oluşur. Gerçek anlamda denge fazında (dolayısıyla termodinamiğin tüm yasalarına uyan) olmasalar da, dinamiklerinin yavaşlığından etkin olarak o şekilde varsayılabilirler. Üçüncü yasanın camlara uygulanabilirliğinin sınanması 1. sınav değerlendirme problemlerinde tartışılacaktır.