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

8.333 İstatistiksel Mekanik I: Parçacıkların İstatistiksel Mekaniği
2007 Güz

III. Gazların Kinetik Teorisi

III.A Genel Tanımlar

• **Kinetik teori**, *(klasik) hareket denklemlerinden başlayarak büyük sayıda parçacıkların makroskopik özelliklerini çalışır.*

Termodinamik makroskopik öznelerin denge davranışını, iş, ısı, ve entropi gibi kavramlar aracılığıyla tanımlar. Termodinamiğin olgusal yasaları bize, bir sistem dengeye ulaşırken bu niceliklerin nasıl kısıtlandıklarını söyler. Mikroskopik seviyede, bu sistemlerin, etkileşmeleri ve dinamikleri daha temel teorilerle makul derecede iyi anlaşılmış parçacıklardan (atomlar, moleküller) oluştuğunu biliyoruz. Eğer bu mikroskopik betimlemeler eksiksiz ise, makroskopik davranışları da açıklayabilmeliyiz, yani dengedeki makroskopik durum fonksiyonlarını yöneten yasaları türetebilmeliyiz. Kinetik teori bu amaca ulaşmaya çalışır. Özellikle, şu soruları yanıtlamaya çalışacağız:

(1) Hareketli parçacıklar sisteminde "denge"yi nasıl tanımlayabiliriz?

(2) Tüm sistemler, doğal olarak bir denge durumuna mı evrilirler?

(3) Tam olarak dengede olmayan bir sistemin zaman içinde evrimi nedir?

Çalışılacak en basit sistem, termodinamiğin hakiki yük beygiri olan seyreltik (neredeyse ideal) gazdır. Gazın tipik bir hacmi 10^{23} mertebesinde parçacık içerir. Kinetik teori, gazın makroskopik özelliklerini, tekil atomik koordinatların hareketinden çıkarmaya çalışır. Herhangi bir t zamanında, N parçacıklı bir sistemin *mikro durumu*, tüm parçacıkların konumları $\vec{q}_i(t)$ ve momentumları $\vec{p}_i(t)$ belirtilerek tanımlanır. Dolayısıyla mikro durum, $6N$ boyutlu $\Gamma = \prod_{i=1}^{N}\{\vec{q}_i, \vec{p}_i\}$ *faz uzay*ında bir $\mu(t)$ noktasına karşılık gelir. Bu noktanın zaman içinde evrimi şu kanonik denklemler uyarınca olur:

$$\begin{cases} \dfrac{\partial \vec{q}_i}{\partial t} = \dfrac{\partial \mathcal{H}}{\partial \vec{p}_i} \\ \dfrac{\partial \vec{p}_i}{\partial t} = -\dfrac{\partial \mathcal{H}}{\partial \vec{q}_i} \end{cases} , \tag{III.1}$$

burada *Hamiltonyen* $\mathcal{H}(\mathbf{p},\mathbf{q})$ koordinatlar $\mathbf{q} \equiv \{\vec{q}_1, \vec{q}_2, \cdots, \vec{q}_N\}$ ve momentumlar $\mathbf{p} \equiv \{\vec{p}_1, \vec{p}_2, \cdots, \vec{p}_N\}$ cinsinden toplam enerjiyi tanımlar. Mikroskopik hareket denklemleri *zamanda tersinme simetrisi*ne sahiptir, yani eğer tüm momentumlar t=0 anında birden tersine çevrilirse, $\mathbf{p} \to -\mathbf{p}$, parçacıklar geldikleri yol üzerinden geri dönerler, $\mathbf{q}(t) = \mathbf{q}(-t)$. Bu özellik, Hamiltonyenin $T(\mathbf{p}, \mathbf{q}) \rightarrow (-\mathbf{p}, \mathbf{q})$ dönüşümü altında değişmez oluşundan gelir.

Bir ideal gazın *makro durumu*, termodinamik olarak formüle edildiğinde, E, T, P, ve N gibi az sayıda durum fonksiyonu kullanılır. Makro durumların uzayı, mikro durumların doldurduğu faz uzayından çok daha küçüktür. Bu yüzden, aynı makro durum M'ye karşılık gelen çok büyük sayıda mikro durum μ olmalıdır.

Bu özellik, mikro durumların istatistiksel *topluluğu* kavramını getirir. Bir makro durumun $\mathcal{N}$ tane kopyası olduğunu ve her bir kopyanın, Γ faz uzayında bir başka *temsili nokta* $\mu_n(t)$ ile tarif edildiğini düşünelim. $(\mathbf{p}, \mathbf{q})$ noktası etrafındaki sonsuzküçük $d\Gamma = \prod_{i=1}^{N} d^3\vec{p}_i d^3\vec{q}_i$ hacmindeki temsili noktaların sayısı $d\mathcal{N}(\mathbf{p}, \mathbf{q}, t)$ olsun. Bir faz uzayı yoğunluğu, $\rho(\mathbf{p}, \mathbf{q}, t)$, şu şekilde tanımlanır:

$$\rho(\mathbf{p}, \mathbf{q}, t) d\Gamma = \lim_{\mathcal{N} \to \infty} \frac{d\mathcal{N}(\mathbf{p}, \mathbf{q}, t)}{\mathcal{N}}. \tag{III.2}$$

Bu nicelik, önceki bölümde tanımlanmış *nesnel* olasılık ile karşılaştırılabilir. Açıkça $\int d\Gamma \rho = 1,$ ve ρ faz uzayında, uygun şekilde normalleştirilmiş, *olasılık yoğunluğu fonksiyonu*dur. Çeşitli $\mathcal{O}(\mathbf{p}, \mathbf{q})$ fonksiyonlarının makroskopik değerlerini hesaplamak için topluluk ortalamalarını kullanacağız,

$$\langle \mathcal{O} \rangle = \int d\Gamma \rho(\mathbf{p}, \mathbf{q}, t) \mathcal{O}(\mathbf{p}, \mathbf{q}). \tag{III.3}$$

Mikro durumu μ tam olarak belirtildiğinde, sistemin bir *saf durum*da bulunduğu söylenir. Öte yandan, sistem hakkındaki bilgimiz, $\rho(\Gamma)$ yoğunluğu olan bir topluluktan alınıyor anlamında olasılığa dayalı ise, sistemin bir *karışık duruma* sahip olduğu söylenir. Dengeyi bir saf durum bağlamında tanımlamak zordur, çünkü denklem $(\mathrm{III}.1)$'e göre $\mu(t)$ zaman içinde sürekli değişmektedir. Denge, daha uygun bir şekilde, karışık durumlar için, önümüzdeki bölümde tanıtılacak Liouville denklemiyle yönetilen, faz uzayı yoğunluğu $\rho(t)$'nin zamana göre değişimini inceleyerek tanımlanabilir.

III.B Liouville Teoremi

• **Liouville Teoremi**, *faz uzayı yoğunluğu $\rho(\Gamma, t)$'nin bir sıkıştırılamaz akışkan gibi davrandığını ifade eder.*

İspat: $(\mathbf{p}, \mathbf{q})$ noktası etrafındaki sonsuzküçük $d\Gamma = \prod_{i=1}^{N} d^3\vec{p}_i d^3\vec{q}_i$ hacmindeki $d\mathcal{N}$

sayıdaki saf durumun hareketini takip edelim. Denklem (III.1)'e göre, δt süre sonra bu durumlar başka bir $(\mathbf{p}', \mathbf{q}')$ noktası civarına gitmiş olurlar, öyle ki,

$$q'_\alpha = q_\alpha + \dot{q}_\alpha \delta t + \mathcal{O}(\delta t^2) \quad , \quad p'_\alpha = p_\alpha + \dot{p}_\alpha \delta t + \mathcal{O}(\delta t^2). \tag{III.4}$$

Yukarıdaki ifadede, q_α ve p_α $6N$ koordinat ve momentumun her birini, $\dot{q}_\alpha$ ve $\dot{p}_\alpha$ ise bunlara ait hızları temsil eder. Başlangıçtaki hacim elemanı $d\Gamma$, kenarları q_α ve p_α olan bir hiper-küp şeklindedir. δt zaman aralığında biçim değiştirerek yeni hacim elemanının hesaplanan kenarları şöyledir:

$$\begin{cases} dq'_\alpha = dq_\alpha + \dfrac{\partial \dot{q}_\alpha}{\partial q_\alpha} dq_\alpha \delta t + \mathcal{O}(\delta t^2) \\ dp'_\alpha = dp_\alpha + \dfrac{\partial \dot{p}_\alpha}{\partial p_\alpha} dp_\alpha \delta t + \mathcal{O}(\delta t^2) \end{cases} . \tag{III.5}$$

δt^2 mertebesine kadar, yeni hacim elemanı $d\Gamma' = \prod_{i=1}^{N} d^3\vec{p}_i{}' d^3\vec{q}_i{}'$ olur. Denklem (III.5)'den her eşlenik koordinat çifti için şu yazılabilir:

$$dq'_\alpha \cdot dp'_\alpha = dq_\alpha \cdot dp_\alpha \left[1 + \left(\frac{\partial \dot{q}_\alpha}{\partial q_\alpha} + \frac{\partial \dot{p}_\alpha}{\partial p_\alpha} \right) \delta t + \mathcal{O}(\delta t^2) \right]. \tag{III.6}$$

Ama koordinat ve momentumların zaman içindeki değişimleri kanonik denklemler (III.1) ile belirlendiğinden,

$$\frac{\partial \dot{q}_\alpha}{\partial q_\alpha} = \frac{\partial}{\partial q_\alpha} \frac{\partial \mathcal{H}}{\partial p_\alpha} = \frac{\partial^2 \mathcal{H}}{\partial p_\alpha \partial q_\alpha}, \quad \text{ve} \quad \frac{\partial \dot{p}_\alpha}{\partial p_\alpha} = \frac{\partial}{\partial p_\alpha} \left(-\frac{\partial \mathcal{H}}{\partial q_\alpha} \right) = -\frac{\partial^2 \mathcal{H}}{\partial q_\alpha \partial p_\alpha}. \tag{III.7}$$

Böylece, her koordinat çifti için denklem (III.6)'daki izdüşüm alanı değişmez, ve dolayısıyla hacim elemanı etkilenmez: $d\Gamma' = d\Gamma$. Başlangıçta $(\mathbf{p}, \mathbf{q})$ noktası civarındaki $d\mathcal{N}$ saf durumları, $(\mathbf{p}', \mathbf{q}')$ komşuluğuna taşınır ama tamamen aynı hacmi kaplar. $d\mathcal{N}/d\Gamma$ oranı değişmeden kalır ve ρ sıkıştırılamaz bir akışkanın yoğunluğu gibi davranır.

Sıkıştırılamama koşulu $\rho(\mathbf{p}', \mathbf{q}', t + \delta t) = \rho(\mathbf{p}, \mathbf{q}, t)$ diferensiyel biçimde şöyle yazılabilir:

$$\frac{d\rho}{dt} = \frac{\partial \rho}{\partial t} + \sum_{\alpha=1}^{3N} \left(\frac{\partial \rho}{\partial p_\alpha} \cdot \frac{dp_\alpha}{dt} + \frac{\partial \rho}{\partial q_\alpha} \cdot \frac{dq_\alpha}{dt} \right) = 0. \tag{III.8}$$

$\partial\rho/\partial t$ ile $d\rho/dt$ arasındaki farka dikkat edilmelidir: İlki, kısmı türev, faz uzayının belli bir noktasında ρ'daki değişimleri gösterir, sonraki, toplam türev ise, faz uzayında hareket eden bir akışkan hacminin değişimi gibidir. Denklem (III.1) denklem (III.8)'de kullanılırsa,

$$\frac{\partial \rho}{\partial t} = \sum_{\alpha=1}^{3N} \left(\frac{\partial \rho}{\partial p_\alpha} \cdot \frac{\partial \mathcal{H}}{\partial q_\alpha} - \frac{\partial \rho}{\partial q_\alpha} \cdot \frac{\partial \mathcal{H}}{\partial p_\alpha} \right) = -\{\rho, \mathcal{H}\}, \tag{III.9}$$

elde edilir. Burada, faz uzayındaki iki fonksiyonun Poisson parantezini kullandık:

$$\{A, B\} \equiv \sum_{\alpha=1}^{3N} \left(\frac{\partial A}{\partial q_\alpha} \cdot \frac{\partial B}{\partial p_\alpha} - \frac{\partial A}{\partial p_\alpha} \cdot \frac{\partial B}{\partial q_\alpha} \right) = -\{B, A\}. \tag{III.10}$$

(1) Zaman tersinmesini, $(\mathbf{p}, \mathbf{q}, t) \to (-\mathbf{p}, \mathbf{q}, -t)$, uyguladığımızda, Poisson parantezi $\{\rho, \mathcal{H}\}$ işaret değiştirir, ve denklem (III.9) gereğince yoğunluğun değişimi tersine döner, yani $\rho(\mathbf{p}, \mathbf{q}, t) = \rho(-\mathbf{p}, \mathbf{q}, -t)$.

(2) Denklem (III.3)'te verilen topluluk ortalamasının zamana göre değişimi (denklem (III.9) kullanılarak) şöyle yazılabilir:

$$\frac{d\langle \mathcal{O} \rangle}{dt} = \int d\Gamma \frac{\partial \rho(\mathbf{p}, \mathbf{q}, t)}{\partial t} \mathcal{O}(\mathbf{p}, \mathbf{q}) = \sum_{\alpha=1}^{3N} \int d\Gamma \mathcal{O}(\mathbf{p}, \mathbf{q}) \left(\frac{\partial \rho}{\partial p_\alpha} \cdot \frac{\partial \mathcal{H}}{\partial q_\alpha} - \frac{\partial \rho}{\partial q_\alpha} \cdot \frac{\partial \mathcal{H}}{\partial p_\alpha} \right). \tag{III.11}$$

Yukarıdaki eşitlikte, ρ'nun kısmi türevleri, kısmi integral alma yöntemi ile giderilebilir, yani integralin sınırlarında ρ sıfır olduğundan $\int f\rho' = -\int \rho f'$. Böylece,

$$\begin{aligned} \frac{d\langle \mathcal{O} \rangle}{dt} &= -\sum_{\alpha=1}^{3N} \int d\Gamma \rho \left[\left(\frac{\partial \mathcal{O}}{\partial p_\alpha} \cdot \frac{\partial \mathcal{H}}{\partial q_\alpha} - \frac{\partial \mathcal{O}}{\partial q_\alpha} \cdot \frac{\partial \mathcal{H}}{\partial p_\alpha} \right) + \mathcal{O} \left(\frac{\partial^2 \mathcal{H}}{\partial p_\alpha \partial q_\alpha} - \frac{\partial^2 \mathcal{H}}{\partial q_\alpha \partial p_\alpha} \right) \right] \\ &= -\int d\Gamma \rho \{\mathcal{H}, \mathcal{O}\} = \langle \{\mathcal{O}, \mathcal{H}\} \rangle . \end{aligned} \tag{III.12}$$

Dikkat etmek gerekir ki, zamana göre türev integralin içine alınamaz, yani

$$\frac{d\langle \mathcal{O} \rangle}{dt} \neq \int d\Gamma \frac{d\rho(\mathbf{p}, \mathbf{q}, t)}{dt} \mathcal{O}(\mathbf{p}, \mathbf{q}). \tag{III.13}$$

Sıkça yapılan bu hata $d\langle \mathcal{O} \rangle / dt = 0$ sonucunu verir!

(3) Eğer topluluğun üyeleri dengede bir makroskopik duruma karşılık geliyorsa, topluluk ortalamaları zamandan bağımsız olmalıdır. Bu, durağan bir yoğunluk tarafından sağlanabilir, $\partial \rho_{\text{eq}} / \partial t = 0$, yani,

$$\{\rho_{\text{eq}}, \mathcal{H}\} = 0. \tag{III.14}$$

Yukarıdaki denklemin olanaklı bir çözümü, ρ_{eq}'nun $\mathcal{H}$'nin bir fonksiyonu olmasıdır, yani $\rho_{\text{eq}}(\mathbf{p}, \mathbf{q}) = \rho(\mathcal{H}(\mathbf{p}, \mathbf{q}))$. Bu durumda $\{\rho(\mathcal{H}), \mathcal{H}\} = \rho'(\mathcal{H})\{\mathcal{H}, \mathcal{H}\} = 0$ olduğunu göstermek kolaydır. Bu çözüm, faz uzayında, $\mathcal{H}$'nin sabit enerji yüzeylerinde ρ'nun değerinin sabit olmasını gerektirir. Bu, aslında *istatistiksel mekaniğin temel varsayımıdır*. Örneğin, mikrokanonik toplulukta, yalıtılmış bir sistemin toplam enerjisi E bellidir. O yüzden, topluluğun tüm üyeleri, faz uzayında $\mathcal{H}(\mathbf{p},\mathbf{q}) = E$ yüzeyi üzerinde bulunmalıdır. Denklem (III.9) bu yüzey üzerinde sabit yoğunluktaki noktaların zamana göre durağan olmasını gerektirir. İstatistiksel mekaniğin varsayımı, makro durumun gerçekten de bu şekilde sabit yoğunlukta mikro durumlarla temsil edilmesidir. Bu ise, olasılığın denklem (III.2)'deki nesnel ölçüsünün, bir öznel ölçüyle değiştirilmesine denktir.

Hamiltonyenle ilişkili ve $\{L_n, \mathcal{H}\} = 0$ koşulunu sağlayan başka korunumlu nicelikler olabilir. Böyle niceliklerin bulunması durumunda, herhangi bir fonksiyon için $\rho_{\text{eq}}(\mathbf{p},\mathbf{q}) = \rho\big(\mathcal{H}(\mathbf{p},\mathbf{q}), L_1(\mathbf{p},\mathbf{q}), L_2(\mathbf{p},\mathbf{q}), \cdots\big)$ biçiminde durağan bir yoğunluk vardır. Açıkça, sistemin zaman içinde evrimi sırasında L_n'nin değeri değişmez, çünkü

$$\begin{aligned}\frac{dL_n(\mathbf{p},\mathbf{q})}{dt} &\equiv \frac{L_n\left(\mathbf{p}(t+dt),\mathbf{q}(t+dt)\right) - L_n\left(\mathbf{p}(t),\mathbf{q}(t)\right)}{dt}\\ &= \sum_{\alpha=1}^{3N}\left(\frac{\partial L_n}{\partial p_\alpha}\cdot\frac{\partial p_\alpha}{\partial t} + \frac{\partial L_n}{\partial q_\alpha}\cdot\frac{\partial q_\alpha}{\partial t}\right)\\ &= -\sum_{\alpha=1}^{3N}\left(\frac{\partial L_n}{\partial p_\alpha}\cdot\frac{\partial \mathcal{H}}{\partial q_\alpha} - \frac{\partial L_n}{\partial q_\alpha}\cdot\frac{\partial \mathcal{H}}{\partial p_\alpha}\right) = \{L_n, \mathcal{H}\} = 0.\end{aligned} \tag{III.15}$$

Dolayısıyla, ρ_{eq}'nun bu niceliklere fonksiyonel bağımlılığı, sadece, tüm erişilebilir durumların, yani hiçbir korunum yasasını ihlal etmeyecek şekilde bağlantılı durumların, eşit oranda olası olduğunu gösterir.

(4) ρ_{eq} için yukarıda verilen postülat, bu bölümün başında ortaya konan birinci soruyu yanıtlar. Ancak, ikinci soruyu yanıtlamak ve istatistiksel mekaniğin temel varsayımını doğrulamak için, durağan olmayan yoğunlukların durayan çözüm ρ_{eq}'ya yakınsadığını göstermemiz gerekir. Bu ise, yukarıda **(1)**'de bahsedilen zaman tersinmesi simetrisiyle çelişir. ρ_{eq}'ya yakınsayan her $\rho(t)$ çözümü için, zaman tersine çevrildiğinde ρ_{eq}'dan ıraksayan bir çözüm de olmalıdır. Umulabilecek en iyi durum, $\rho(t)$ çözümlerinin zamanın çoğunda ρ_{eq} komşuluğunda bulunmaları ve böylece *zamana göre ortalamalarda* durağan çözümün baskın olmasıdır. Bu bizi, zamana göre ortalamalar yerine topluluk ortalamalarının kullanımını sorgulayan *ergodiklik* problemine getirir. Herhangi bir sistemin özelliklerini ölçerken denge topluluğunun sadece bir temsiliyle ilgileniriz. Oysa ki, çoğu makroskopik özellikler anlık değerlere sahip değildir ve bir biçimde ortalama alınması gerekir. Örneğin, bir gazın uyguladığı P basıncı, parçacıkların kabın duvarlarına çarpmasından oluşur. Farklı zaman ve konumlarda bu parçacıkların sayısı ve momentumları değişkendir. Ölçülen basınç, çok sayıda karakteristik mikroskopik zaman dilimi üzerinden alınan ortalamayı yansıtır. Eğer bu zaman ölçeği boyunca, sistemin temsili noktası gezinip, faz uzayındaki erişilebilir noktaları eşit oranda örneklerse, zamana göre ortalama yerine topluluk ortalamasını koyabiliriz. Az sayıda sistem için, ergodiklik teoremini, yani temsili noktanın yeterince uzun bir zamandan sonra, faz uzayındaki tüm erişilebilir noktaların dilediğimiz kadar yakınından geçeceğini ispatlamak mümkündür. Ancak, ispat genellikle, parçacık sayısı N'ye göre üstel olarak büyüyen zaman aralıkları için geçerlidir, ve dolayısıyla ispatta öngörülen zaman aralığı, bir gazın basıncının tipik olarak ölçüldüğü sürelerden fazlasıyla uzundur. O derece ki, ergodiklik teoreminin şimdiye kadarki ispatlarının, makroskopik denge gerçeğiyle pek ilgisi yoktur.