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

8.333 İstatistiksel Mekanik I: Parçacıkların İstatistiksel Mekaniği

2007 Güz

Bu materyallerden alıntı yapmak veya Kullanım Şartları hakkında bilgi almak için
http://ocw.mit.edu/terms ve http://tuba.acikders.org.tr
sitesini ziyaret ediniz.

IV. Klasik İstatistiksel Mekanik

IV.A Genel Tanımlar

• **İstatistiksel Mekanik**, *büyük sayıda serbestlik derecesinin, dengedeki makroskopik özelliklerine olasılıkçı bir yaklaşımdır.*

Birinci bölümde tartışıldığı üzere, makroskopik cisimlerin denge özellikleri,olgusal olarak termodinamiğin yasalarıyla açıklanır. Makro-durum M, görece az sayıdaki termodinamik koordinata bağlıdır. Bu özelliklerin daha temelden bir türetimini sağlamak için, makroskopik cismi oluşturan çok sayıdaki, N tane serbestlik derecesinin dinamiğini inceleyebiliriz. Her bir mikro-durum μ,'nun tarifi, muazzam miktarda bilgi gerektirir, ve bunların (bölüm II'de tartışılan) Hamilton denklemleriyle tanımlanan zamana bağlı değişimleri genellikle oldukça karmaşıktır. Tekil (saf) mikro-durumların evrimini takip etmek yerine, istatistiksel mekanik, verili (karışmış) bir makro-duruma karşılık gelen bir mikro-durumlar topluluğunu inceler. Dengedeki topluluk için geçerli olan $p_M(\mu)$ olasılıklarını sağlamayı amaçlar. Liouville teoremi, bir denge topluluğunda, tüm erişilebilir mikro-durumların aynı derecede olası olması varsayımını ispat eder. Bölüm III'te tartışıldığı gibi, böyle bir olasılık ataması özneldir. Bu bölümde, bazı farklı denge topluluklarında, $p_M(\mu)$'nun nesnel tahminlerini sağlayacağız. Önemli bir sonuç olarak, büyük N termodinamik limitinde, tüm bu topluluklar aslında birbirine denktir. Kinetik teorinin aksine, denge istatistiksel mekaniği, değişik sistemlerin dengeye nasıl ulaştığı sorusuyla ilgilenmez.

IV.B Mikrokanonik Topluluk

Termodinamikte başlangıç noktamız, mekanik ve adyabatik olarak izole edilmiş bir sistemdir. Sisteme ısı ve iş girişi olmaığında, içsel enerji E ve genelleştirilmiş koordinatlar $\mathbf{x}$ sabittir ve bir makro-durumu, $M \equiv (E,\mathbf{x})$, belirtirler. Bu duruma karşılık gelen karışmış mikro-durumlar kümesine *mikrokanonik topluluk* denir. Klasik istatistiksel mekanikte bu mikro-durumlar faz uzayında noktalarla tanımlanır, zamana göre değişimleri, Bölüm II'de tartışıldığı gibi bir $\mathcal{H}(\mu)$ Hamiltonyeni tarafından yönetilir. Hamilton denklemleri (II.1) verili bir sistemin toplam enerjisini koruduğu için, tüm mikro-durumlar, faz uzayında $\mathcal{H}(\mu)= E$ yüzeyiyle sınırlanmıştır. Varsayalım ki

(cc) BY-NC-SA www.acikders.org.tr

başka korunan nicelik olmasın, böylece bu yüzeydeki tüm noktalar karşılıklı olarak erişilebilir olsun. İstatistiksel mekaniğin merkezi postülatı, denge olasılık dağılımının şöyle olduğudur,

$$p_{(E,\mathbf{x})}(\mu) = \frac{1}{\Omega(E,\mathbf{x})} \cdot \begin{cases} 1 & \text{eğer } \mathcal{H}(\mu) = E \\ 0 & \text{aksi taktirde} \end{cases} . \tag{IV.1}$$

Bu postülatla ilgili bazı yorum ve açıklamalar yerinde olur:

(1) *Boltzmann'ın dengede eşit olasılıklar varsayımı*, yukarıdaki potülata işaret eder. Postülat, aslında, sabit enerji kısıtına tabi faz uzayında, nesnel olasılık tahminidir. Bu olasılık ataması, Liouville teoremiyle uyumludur, ama teoremce gerektirilmez. Mikro-durumlar μ'yu tanımlayan faz uzayı, kanonik olarak eşlenik çiftlerden oluşmalıdır. Bir kanonik değişken dönüşümünde, $\mu \to \mu'$, faz uzayındaki hacimler değişmez. Bu dönüşümlerde Jacobiyen birdir ve dönüştürülen olasılık, $p(\mu') = p(\mu)|\partial\mu/\partial\mu'|$, sabit enerji yüzeyinde yine tekdüzedir.

(2) *Normalleştirme çarpanı*, $\Omega(E,\mathrm{x})$, faz uzayında E sabit enerji yüzeyinin alanıdır. Değeri, sadece bir yüzey üzerinde sıfırdan farklı olan yoğunlukların getireceği zorluklardan sakınmak için, mikrokanonik topluluğu $E-\Delta \leq \mathcal{H}(\mu) \leq E+\Delta$, koşuluyla tanımlamak, yani topluluğun enerjisini bir Δ belirsizliğiyle atamak bazen daha uygundur. Bu durumda, erişilebilir faz uzayı, E enerjili yüzeyin etrafında Δ kalınlıkta bir kabuk oluşturur. Normalleştirme bu sefer kabuğun hacmi, $\Omega' \approx 2\Delta\Omega$, ile olur. Ω tipik olarak E'ye üstel bağlı olduğundan, $\Delta \sim \mathcal{O}(E^0)$ (hatta $\mathcal{O}(E^1)$) için kabuğun alanı ve hacmi arasındaki fark, $E \propto N \to \infty$ limitinde ihmal edilebilir, ve bundan dolayı Ω ile Ω''yı birbirinin yerine kullanacağız.

(3) Tekdüze olasılık dağılımının entropisi şöyle verilir,

$$S(E,\mathbf{x}) = k_B \ln \Omega(E,\mathbf{x}). \tag{IV.2}$$

Denklem (III.68)'den farklı olarak, k_B çarpanı eklenerek, entropinin termodinamikte kullanılan doğru boyutu, enerji bölü derece Kelvin, elde edilir. Ω ve S, faz uzayında bir kanonik koordinat değişiminden etkilenmez. Bir bağımsız sistemler koleksiyonunda, toplam faz uzayı, bireysel uzayların çarpımıdır, yani

(cc) BY-NC-SA

$\Omega_{\text{Toplam}} = \prod_i \Omega_i$. Sonuçta entropi, kapsamsal bir nicelikten beklendiği gibi toplanırdır.

Termodinamikteki çeşitli sonuçlar, çok sayıda serbestlik derecesine sahip makroskopik sistemler için, artık denklem (IV.1)'den elde edilebilir.

• *Sıfırıncı yasa*: Termodinamikte denge özellikleri, önceden izole edilmiş iki sistemi bir araya getirip, ısı alışverişi yapmalarına izin vererek tartışılır. Benzer şekilde, iki mikrokanonik sistemi, iş değil ama enerji alışverişine izin vererek biraraya getirebiliriz. Eğer sistemlerin başlangıçtaki enerjileri E_1 ve E_2 ise, birleşik sistemin enerjisi, $E = E_1 + E_2$'dir. İki bölüm arasındaki etkileşmelerin küçük olduğunu varsayarsak, birleşik sistemin her bir mikro-durumu, iki bileşenin mikro-durumları çiftlerinden oluşur, yani $\mu=\mu_1 \otimes \mu_2$, ve $\mathcal{H}(\mu_1 \otimes \mu_2) = \mathcal{H}_1(\mu_1) + \mathcal{H}_2(\mu_2)$. Birleşik sistem, dengede, $E = E_1 + E_2$ enerjili bir mikrokanonik toplulukta olduğundan,

$$p_E(\mu_1 \otimes \mu_2) = \frac{1}{\Omega(E)} \cdot \begin{cases} 1 & \text{eğer } \mathcal{H}_1(\mu_1) + \mathcal{H}_2(\mu_2) = E \\ 0 & \text{aksi taktirde} \end{cases} . \qquad \text{(IV.3)}$$

Sadece toplam enerji sabit tutulduğundan, izin verilen faz uzayı şöyle hesaplanır:

$$\Omega(E) = \int dE_1 \Omega_1(E_1)\Omega_2(E - E_1) = \int dE_1 \exp\left[\frac{S_1(E_1) + S_2(E - E_1)}{k_B}\right]. \qquad \text{(IV.4)}$$

İki sistemin, yeni, birleşik denge durumundaki özellikleri, denklem (IV.3)'te gizlidir. Bunları, denklem (IV.4)'ten elde edilen entropiyi inceleyerek açığa çıkarabiliriz. Entropilerin kapsamsal oluşu, S_1 and S_2'nin sistemlerdeki parçacık sayılarıyla orantılı olmasını hatıra getirir, bu ise denklem (IV.4)'teki integrandı üstel olarak büyük bir nicelik yapar. Bu yüzden, integralin sonucu, eyer noktası yöntemiyle, integrandın E_1^* ve $E_2^* = E - E_1^*$ enerjilerinde elde edilen maksimum değerine eşitlenir, yani,

$$S(E) = k_B \ln \Omega(E) \approx S_1(E_1^*) + S_2(E_2^*). \qquad \text{(IV.5)}$$

Maksimumun konumu, denklem (IV.4)'teki üstel fonksiyonun E_1'e göre uç değerlerinin bulunmasıyla elde edilir; bu bize şu koşulu verir,

(cc) BY-NC-SA

$$\left.\frac{\partial S_1}{\partial E_1}\right|_{\mathbf{x}_1} = \left.\frac{\partial S_2}{\partial E_2}\right|_{\mathbf{x}_2}. \tag{IV.6}$$

Tüm birleşik mikro-durumlar eşit derecede olası olsalar da, yukarıdaki sonuçlar, $(E_1^*,\ E_2^*)$ civarında üstel olarak daha fazla sayıda durumun varlığını işaret eder. Birleşik sistem, ilk olarak, $(E_1,\ E_2)$ noktasının civarından başlar. Enerji alışverişi gerçekleştikten sonra birleşik sistem, yeni mikro-durumların tüm kümesini keşfe çıkar. Olasılığa dayalı savlar, bu mikro-durumların zamanda evriminin dinamiği veya dengeye ulaşmak için gereken zaman konusunda hiç bilgi vermezler. Ancak, eşit olasılıklar varsayımının yeniden geçerli olacağı kadar yeterli zaman geçtiğinde, sistemin (E_1^*, E_2^*) içsel enerjili bir durumda olması, ezici bir şekilde olasıdır. Bu *denge* noktasında, denklem (IV.6)'daki koşul, iki durum fonksiyonu arasındaki ilişkiyi belirleyerek sağlanır. Bu iki durum fonksiyonu, dolayısıyla, deneysel sıcaklıklara denktir, ve gerçekten de termodinamiğin temel sonucuyla uyumlu olarak, şu yazılabilir:

$$\left.\frac{\partial S}{\partial E}\right|_{\mathbf{x}} = \frac{1}{T}. \tag{IV.7}$$

• *Birinci yasa*: Sonra, $S(E,\mathbf{x})$'nin $\mathbf{x}$'e göre değişimlerine, koordinatları $\delta\mathbf{x}$ kadar değiştirerek bakalım. Bu, sistem üzerinde $dW = \mathbf{J}\cdot\delta\mathbf{x}$, kadar iş yapılmasına yol açar ve içsel enerjiyi $E + \mathbf{J}.\delta\mathbf{x}$ 'e değiştirir. Entropideki birinci derece değişim şöyle olur:

$$\delta S = S(E + \mathbf{J}\cdot\delta\mathbf{x}, \mathbf{x}+\delta\mathbf{x}) - S(E,\mathbf{x}) = \left(\left.\frac{\partial S}{\partial E}\right|_{\mathbf{x}} \mathbf{J} + \left.\frac{\partial S}{\partial \mathbf{x}}\right|_{E}\right)\cdot\delta\mathbf{x} \quad . \tag{IV.8}$$

Parantez içindeki nicelik sıfır değilse, sistemi daha olası bir duruma götürerek değişim kendiliğinden olacaktır. Denklem (IV.7)'yi kullanarak şu türevleri tanımlamamızı sağlar,

$$\left.\frac{\partial S}{\partial x_i}\right|_{E, x_{j\neq i}} = -\frac{J_i}{T}. \tag{IV.9}$$

Böylece, S'nin tüm değişimlerini tanımladığımızda,

$$dS(E,\mathbf{x}) = \frac{dE}{T} - \frac{\mathbf{J}\cdot d\mathbf{x}}{T}, \quad \Longrightarrow \quad dE = TdS + \mathbf{J}\cdot d\mathbf{x}, \tag{IV.10}$$

(cc) BY-NC-SA

olur, ve ısı girişi $đQ = TdS$ 'i tanımlamamızı sağlar.

• *İkinci yasa*: Açıkçası, dengenin yukarıdaki istatistiksel tanımı, çok sayıda serbestlik derecesinin, $N \gg 1$, var oluşuna dayanır. Bu durum, birleşik sistemin, $(E_1^*,\ E_2^*)$'den farklı bileşen enerjilerinde bulunma olasılığını N'nin üstel fonksiyonuyla orantılı derecede düşük yapar. Bu anlamda, başlangıç noktasına göre denge noktasının daha büyük sayıda erişilebilir durumu vardır, yani

$$\Omega_1(E_1^*, \mathbf{x}_1)\Omega_2(E_2^*, \mathbf{x}_2) \geq \Omega_1(E_1, \mathbf{x}_1)\Omega_2(E_2, \mathbf{x}_2). \qquad \text{(IV.11)}$$

Daha olası (ve daha yoğun doldurulmuş) bölgelere evrilme sürecinde, tersinmez bir bilgi kaybı ve termodinamiğin ikinci yasası gereği, ona eşlik eden bir entropi artışı vardır,

$$\delta S = S_1(E_1^*) + S_2(E_2^*) - S_1(E_1) - S_2(E_2) \geq 0. \qquad \text{(IV.12)}$$

İki cisim ilk temas ettirildiğinde, denklem (IV.6)'daki eşitlik sağlanmaz. Entropideki değişim,

$$\delta S = \left(\left.\frac{\partial S_1}{\partial E_1}\right|_{\mathbf{x}_1} - \left.\frac{\partial S_2}{\partial E_2}\right|_{\mathbf{x}_2} \right) \delta E_1 = \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right) \delta E_1 \geq 0, \qquad \text{(IV.13)}$$

şeklindedir, yani ikinci yasanın Clausius'un ifadesindeki gibi, ısı (enerji) sıcak cisimden daha soğuk olana akar.

• *Kararlılık koşulları*: $(E_1^*,\ E_2^*)$ noktası bir maksimum olduğundan, $S_1(E_1)+S_2(E_2)$'nin ikinci türevi bu noktada negatif olmalıdır, yani

$$\left.\frac{\partial^2 S_1}{\partial E_1^2}\right|_{\mathbf{x}_1} + \left.\frac{\partial^2 S_2}{\partial E_2^2}\right|_{\mathbf{x}_2} \leq 0. \qquad \text{(IV.14)}$$

Yukarıdaki koşulu sistemin iki parçasına uyguladığımızda, kısım (I.I)'de tartışıldığı gibi, ısıl kararlılık koşulunu, $C_{\mathbf{x}} \geq 0$, elde ederiz. Benzer şekilde, denklem (IV.8)'deki ikinci derece değişimler negatif olmalıdır, bu ise $\partial^2 S/\partial x_i \partial x_j|_E$ matrisinin pozitif tanımlı olmasını gerektirir.

IV.C İki Seviyeli Sistemler

Bir katı matriste hapsedilmiş N tane safsızlık atomu düşünelim. Bu atomların her biri enerjileri 0 ve ϵ olan iki durumdan birinde olabilir. Bu örnek şimdiye kadar ele

BY-NC-SA

aldığımız durumlardan biraz farklıdır, öyle ki izin verilen mikro-durumlar ayrıktır. Liouville teoremi, bir sürekli faz uzayında Hamiltonyen evrimi için geçerlidir. Ayrık durumları saymada daha az belirsizlik olsa da, izin verilen tüm mikro-durumların eşit olarak erişileceğini temin eden dinamikler, şu an için belirtilmeyecektir. (Kuantum mekaniksel evrimden bir örnek daha sonra sunulacak.)

İki seviyeli sistemin mikro-durumları *doluluk sayıları* kümesi $\{n_i\}$ ile belirtilir. $i$inci safsızlık atomunun temel veya uyarılmış durumunda olmasına göre $n_i = 0$ veya 1'dir. Toplam enerji

$$\mathcal{H}(\{n_i\}) = \epsilon \sum_{i=1}^{N} n_i \equiv \epsilon N_1, \tag{IV.15}$$

şeklinde yazılır, burada N_1 uyarılmış safsızlıkların toplam sayısıdır. Makro-durum toplam enerji E ve safsızlıkların sayısı N ile belirlenir. Dolayısıyla mikrokanonik olasılık şöyledir:

$$p(\{n_i\}) = \frac{1}{\Omega(E,N)} \delta_{\epsilon \sum_i n_i, E} \quad . \tag{IV.16}$$

Uyarılmış safsızlıkların sayısı $N_1 = E/\epsilon$ olduğundan, normalleştirme çarpanı Ω varolan N tane seviyeden N_1 tane uyarılmış olanı seçme yolunun sayısıdır, ve şu binom katsayısıyla verilir

$$\Omega(E,N) = \frac{N!}{N_1!\,(N-N_1)!}\,. \tag{IV.17}$$

Entropi

$$S(E,N) = k_B \ln \frac{N!}{N_1!\,(N-N_1)!}\,, \tag{IV.18}$$

N_1, $N \gg 1$ limitinde Stirling formülü kullanılarak şöyle sadeleştirilebilir,

$$\begin{aligned} S(E,N) &\approx -Nk_B \left[\frac{N_1}{N}\ln\frac{N_1}{N} + \frac{N-N_1}{N}\ln\frac{N-N_1}{N}\right] \\ &= -Nk_B \left[\left(\frac{E}{N\epsilon}\right)\ln\left(\frac{E}{N\epsilon}\right) + \left(1-\frac{E}{N\epsilon}\right)\ln\left(1-\frac{E}{N\epsilon}\right)\right]. \end{aligned} \tag{IV.19}$$

Denge sıcaklığı denklem (IV.7)'den şöyle hesaplanır,

$$\frac{1}{T} = \left.\frac{\partial S}{\partial E}\right|_N = -\frac{k_B}{\epsilon}\ln\left(\frac{E}{N\epsilon - E}\right). \tag{IV.20}$$

Yada buradan, T sıcaklığındaki içsel enerji şöyle yazılır,

(cc) BY-NC-SA

$$E(T) = \frac{N\epsilon}{\exp\left(\frac{\epsilon}{k_B T}\right) + 1} . \qquad \text{(IV.21)}$$

İçsel enerji, $T = 0$'da minimum 0 değerinden, sonsuz sıcaklıkta $N\epsilon/2$ maksimum değerine kadar artan sıcaklığın bir monoton fonksiyonudur. Ancak, denklem $(\text{IV}.20)$'de *negatif sıcaklıklara* karşılık gelen, $N\epsilon/2$'den daha büyük enerjilerden başlamak mümkündür. Negatif sıcaklığın kökeni, bir çok sistemde olanın aksine, artan enerji ile mikro-durumların sayısındaki *azalmadır*. İki seviyeli sistemlerin enerjilerinde bir üst sınır ve bu maksimum enerjiye yakın çok az sayıda mikro-durum vardır. Dolayısıyla artan enerji, sistemde daha fazla düzene yol açar. Ancak, sıcaklıklığı negatif olan bir sistem evrenin geri kalanı ile temasa geçince (ya da enerjisinde bir üst sınır olmayan herhangi bir bölümüyle), fazla enerjisini kaybeder ve pozitif bir sıcaklıkta dengeye gelir. Negatif sıcaklıklar dünyası oldukça tuhaftır; sistemler ısı ekleyerek soğutulabilir veya ısısı alınarak ısıtılabilir. Negatif sıcaklıkta geçici olarak bir yarıkararlı dengede hazırlanmış sistemlerin, manyetik spinler ve lazerlerde fiziksel örnekleri vardır.

Sistemin ısı sığası şu şekilde yazılabilir,

$$C = \frac{dE}{dT} = N k_B \left(\frac{\epsilon}{k_B T}\right)^2 \exp\left(\frac{\epsilon}{k_B T}\right) \left(\exp\left(\frac{\epsilon}{k_B T}\right) + 1\right)^{-2} , \qquad \text{(IV.22)}$$

ve hem düşük hem de yüksek sıcaklıkta sıfıra gider. Düşük sıcaklıklarda C'nin $\exp(-\epsilon/k_B T)$ biçiminde sıfıra gidişi, temel durum ile en düşük uyarılmış durumları arasında bir *yasak enerji aralığı* olan tüm sistemlerin özelliğidir. Yüksek sıcaklıklarda C'nin sıfıra gidişi, enerjinin bir fonksiyonu olarak durumların sayısında bir maksimumu olan sistemlere özgü, bir *doyum* etkisidir. İki limit arasında, ısı sığası, bir $T_\epsilon \propto \epsilon/k_B$ karakteristik sıcaklığında bir tepe noktası sergiler.

İstatistiksel mekanik, sadece enerji ve ısı sığası gibi makroskopik nicelikleri değil, daha fazlasını sağlar. Denklem $(\text{IV}.16)$ mikro-durumlar hakkında önemli bilgiler içeren bir tam birleşik olasılık dağılımıdır. Örneğin, belirli bir safsızlığı uyarmak için koşulsuz olasılık şuradan elde edilir:

$$p(n_1) = \sum_{\{n_2,\cdots,n_N\}} p(\{n_i\}) = \frac{\Omega(E - n_1\epsilon\, , N-1)}{\Omega(E, N)} . \qquad \text{(IV.23)}$$

İkinci eşitlik, ilk safsızlık tarafından alınan enerji çıkarıldığında, geri kalan enerjinin

(cc) BY-NC-SA

diğer $N-1$ safsızlık arasında dağıtılması gerektiği düşünülerek elde edilir. Denklem (IV.17) kullanılarak,

$$p(n_1 = 0) = \frac{\Omega(E, N-1)}{\Omega(E, N)} = \frac{(N-1)!}{N_1!\,(N-N_1-1)!} \cdot \frac{N_1!\,(N-N_1)!}{N!} = 1 - \frac{N_1}{N}\,, \qquad \text{(IV.24)}$$

ve $p(n_1{=}1) = 1 - p(n_1{=}0) = N_1/N$ bulunur. $N_1 = E/\epsilon$ ve denklem (IV.21) kullanılarak, T sıcaklığındaki doluluk oranları şöyledir:

$$p(0) = \frac{1}{1 + \exp\left(-\frac{\epsilon}{k_B T}\right)}, \quad \text{and} \quad p(1) = \frac{\exp\left(-\frac{\epsilon}{k_B T}\right)}{1 + \exp\left(-\frac{\epsilon}{k_B T}\right)}. \qquad \text{(IV.25)}$$

(cc) BY-NC-SA