MIT Açık Ders Malzemeleri

http://ocw.mit.edu

8.333 İstatistiksel Mekanik I: Parçacıkların İstatistiksel Mekaniği

2007 Güz

IV.G Örnekler

Bölüm (IV.C) ve (IV.D)'deki iki örnek şimdi kanonik topluluk içinde yeniden incelenmektedir.

1. *İki seviyeli sistemler:* N tane safsızlık bir makro-durum $M \equiv (T,\ N)$ ile tanımlanmıştır. $\mathcal{H} = \varepsilon \sum_{i=1}^{N} n_i$ Hamiltonyenine tabi olan $\mu \equiv \{n_i\}$ mikro-durumlarının kanonik olasılıkları şu şekilde verilir

$$p(\{n_i\}) = \frac{1}{Z} \exp\left[-\beta\epsilon \sum_{i=1}^{N} n_i\right]. \tag{IV.71}$$

Üleşim fonksiyonundan,

$$\begin{aligned} Z(T,N) &= \sum_{\{n_i\}} \exp\left[-\beta\epsilon \sum_{i=1}^{N} n_i\right] = \left(\sum_{n_1=0}^{1} e^{-\beta\epsilon n_1}\right) \cdots \left(\sum_{n_N=0}^{1} e^{-\beta\epsilon n_N}\right) \\ &= \left(1 + e^{-\beta\epsilon}\right)^N , \end{aligned} \tag{IV.72}$$

serbest enerjiyi elde ederiz

$$F(T,N) = -k_B T \ln Z = -N k_B T \ln\left[1 + e^{-\epsilon/(k_B T)}\right]. \tag{IV.73}$$

Entropi bu durumda şu şekilde verilir:

$$S = -\left.\frac{\partial F}{\partial T}\right|_N = \underbrace{N k_B \ln\left[1 + e^{-\epsilon/(k_B T)}\right]}_{-F/T} + N k_B T \left(\frac{\epsilon}{k_B T^2}\right) \frac{e^{-\epsilon/(k_B T)}}{1 + e^{-\epsilon/(k_B T)}} . \tag{IV.74}$$

İçsel enerji

$$E = F + TS = \frac{N\epsilon}{1 + e^{\epsilon/(k_B T)}} , \tag{IV.75}$$

şöyle de elde edilebilir:

$$E = -\frac{\partial \ln Z}{\partial \beta} = \frac{N\epsilon e^{-\beta\epsilon}}{1 + e^{-\beta\epsilon}}. \tag{IV.76}$$

Denklem (IV.71)'deki birleşik olasılık bir çarpım şeklinde olduğu için, farklı safsızlıkların uyarılmaları, şu koşulsuz dağılım ile birbirinden *bağımsızdır*

$$p(n) = \frac{e^{-\beta\epsilon n}}{1 + e^{-\beta\epsilon}} . \tag{IV.77}$$

Bu sonuç, mikrokanonik toplulukta daha ayrıntılı bir analiz ile elde edilmiş olan denklem (IV.25) ile aynıdır. Beklendiği gibi, büyük N limitinde, mikrokanonik ve kanonik topluluklar, hem makroskopik, hem de mikroskopik seviyede aynı fiziği tanımlar.

2. *Ideal Gaz*: Kanonik makro-durum $M \equiv (T, V, N)$'de mikro-durumlar $\mu \equiv \{\vec{p}_i, \vec{q}_i\}$ için birleşik OYF şöyledir,

$$p(\{\vec{p}_i, \vec{q}_i\}) = \frac{1}{Z} \exp\left[-\beta \sum_{i=1}^{N} \frac{p_i^2}{2m}\right] \cdot \begin{cases} 1 & \text{eğer } \{\vec{q}_i\} \in \text{kutu} \\ 0 & \text{aksi taktirde} \end{cases} . \tag{IV.78}$$

Denklem (IV.51)'de özdeş parçacıkların faz uzayındaki düzeltmeleri dahil, boyutsuz üleşim fonksiyonu şöyle hesaplanır,

$$\begin{aligned} Z(T, V, N) &= \int \frac{1}{N!} \prod_{i=1}^{N} \frac{d^3\vec{q}_i d^3\vec{p}_i}{h^3} \exp\left[-\beta \sum_{i=1}^{N} \frac{p_i^2}{2m}\right] \\ &= \frac{V^N}{N!} \left(\frac{2\pi m k_B T}{h^2}\right)^{3N/2} = \frac{1}{N!} \left(\frac{V}{\lambda(T)^3}\right)^N , \end{aligned} \tag{IV.79}$$

burada,

$$\lambda(T) = \frac{h}{\sqrt{2\pi m k_B T}} , \tag{IV.80}$$

eylem h'ye ait karakteristik uzunluktur. Daha sonra gösterileceği gibi, bu uzunluk ölçeği, ideal gazdaki kuantum mekaniksel etkilerinin ortaya çıkış bölgesini tanımlar.

Serbest enerji şöyle yazılır,

$$\begin{aligned} F = -k_B T \ln Z &= -N k_B T \ln V + N k_B T \ln N - N k_B T - \frac{3N}{2} k_B T \ln\left(\frac{2\pi m k_B T}{h^2}\right) \\ &= -N k_B T \left[\ln\left(\frac{Ve}{N}\right) + \frac{3}{2} \ln\left(\frac{2\pi m k_B T}{h^2}\right)\right] . \end{aligned} \tag{IV.81}$$

İdeal gazın çeşitli termodinamik özellikleri, $dF = -SdT - PdV + \mu dN$ kullanılarak elde edilebilir. Örneğin, aşağıdaki entropi ifadesinden

$$-S = \left.\frac{\partial F}{\partial T}\right|_{V,N} = -N k_B \left[\ln \frac{Ve}{N} + \frac{3}{2} \ln\left(\frac{2\pi m k_B T}{h^2}\right)\right] - N k_B T \frac{3}{2T} = \frac{F - E}{T}, \tag{IV.82}$$

içsel enerji olarak $E = 3Nk_BT/2$ bulunur. Durum denklemi şöyle elde edilir

$$P = -\left.\frac{\partial F}{\partial V}\right|_{T,N} = \frac{N k_B T}{V}, \qquad \Longrightarrow \qquad PV = N k_B T, \tag{IV.83}$$

ve kimyasal potansiyel aşağıdaki şekilde verilir,

$$\mu = \left.\frac{\partial F}{\partial N}\right|_{T,V} = \frac{F}{N} + k_B T = \frac{E - TS + PV}{N} = k_B T \ln\left(n\lambda^3\right) . \tag{IV.84}$$

Ayrıca, denklem (IV.78)'e göre, N parçacığın momentumları bağımsız Maxwell-

Boltzmann dağılımlarından alınmıştır, ve bu, denklem (IV.39) ile uyumludur.

IV.H Gibbs Kanonik Topluluğu

İçsel enerjinin hem ısı hem iş eklenerek değiştiği, bir genelleştirilmiş kanonik topluluk da tanımlayabiliriz. $M \equiv (T, \mathbf{J})$ makrodurumları, dış sıcaklık ve sistem üzerine etkiyen kuvvetler cinsinden belirlenir; termodinamik koordinatları, $\mathbf{x}$, ek rassal değişkenler olarak görünür. Sistem dışarıdan elemanlarla (örneğin piston veya mıknatıs) sabit kuvvet altında tutulur. Bu kuvvetlere karşı yapılan iş dahil, dış elemanları da içeren toplam sistemin enerjisi $\mathcal{H} - \mathbf{J} \cdot \mathbf{x}$ 'dir. Dikkat edilirse, *sistem üzerinde* yapılan iş $+\mathbf{J} \cdot \mathbf{x}$ iken, $\mathbf{x}$ koordinatlarına sahip dış elemanlarla ilişkili enerji değişimi ters işaretlidir. Birleşik sistemin mikrodurumları şu (kanonik) olasılıklarla oluşur:

$$p(\mu_S, \mathbf{x}) = \exp\left[-\beta \mathcal{H}(\mu_S) + \beta \mathbf{J} \cdot \mathbf{x}\right] / \mathcal{Z}(T, N, \mathbf{J}), \tag{IV.85}$$

burada *Gibbs üleşim fonksiyonunu*, tanımladık,

$$\mathcal{Z}(N, T, \mathbf{J}) = \sum_{\mu_S, \mathbf{x}} e^{\beta \mathbf{J} \cdot \mathbf{x} - \beta \mathcal{H}(\mu_S)}. \tag{IV.86}$$

(Burada kimyasal iş olmadığını belirtmek için parçacık sayısı N'yi açıkça yazdık. Kimyasal iş, sonra tartışılacak Büyük Kanonik Topluluk'ta ele alınacaktır.)

Bu toplulukta, koordinatların beklenen değerleri şöyle elde edilir,

$$\langle \mathbf{x} \rangle = k_B T \frac{\partial \ln \mathcal{Z}}{\partial \mathbf{J}}, \tag{IV.87}$$

bu ifade, termodinamik eşitlik $x = -\partial G / \partial \mathbf{J}$ ile birlikte şu tanımlamayı önerir:

$$G(N, T, \mathbf{J}) = -k_B T \ln \mathcal{Z}, \tag{IV.88}$$

burada, $G = E - TS - \mathbf{x} \cdot \mathbf{J}$ *Gibbs serbest enerjisidir*. (Aynı sonuca, denklem (IV.86)'daki $\mathcal{Z}$ ile $\mathbf{x}$'e göre olasılığı maksimum yapan terimi eşitleyerek de ulaşılır.) Bu toplulukta, *entalpi* $H \equiv E - \mathbf{x} \cdot \mathbf{J}$ kolayca şöyle elde edilir,

$$-\frac{\partial \ln \mathcal{Z}}{\partial \beta} = \langle \mathcal{H} - \mathbf{x} \cdot \mathbf{J} \rangle = H. \tag{IV.89}$$

Dikkkat edilirse, sabit kuvvet altında ısı sığaları (dış kuvvetlere karşı yapılan işi de kapsayacak şekilde) entalpiden elde edilir: $C_{\mathbf{J}} = \partial H / \partial T$.

Aşağıdaki örnekler Gibbs kanonik topluluğunun kullanımını tasvir eder:

1. *Ideal Gaz, eşbasınçlı* toplulukta $M \equiv (N, T, P)$ makrodurumu ile tanımlanır. Hacmi V

olan bir mikro-durum $\mu \equiv \{\vec{p}_i, \vec{q}_i\}$, şu olasılıkla meydana gelir.

$$p(\{\vec{p}_i, \vec{q}_i\}, V) = \frac{1}{\mathcal{Z}} \exp\left[-\beta \sum_{i=1}^{N} \frac{p_i^2}{2m} - \beta PV\right] \cdot \begin{cases} 1 & \text{eğer } \{\vec{q}_i\} \in V \text{ hacimli kutu} \\ 0 & \text{aksi taktirde} \end{cases} . \quad \text{(IV.90)}$$

Normalleştirme çarpanı şöyledir:

$$\begin{aligned} \mathcal{Z}(N,T,P) &= \int_0^\infty dV e^{-\beta PV} \int \frac{1}{N!} \prod_{i=1}^{N} \frac{d^3\vec{q}_i d^3\vec{p}_i}{h^3} \exp\left[-\beta \sum_{i=1}^{N} \frac{p_i^2}{2m}\right] \\ &= \int_0^\infty dV V^N e^{-\beta PV} \frac{1}{N!\lambda(T)^{3N}} = \frac{1}{(\beta P \lambda(T)^3)^N}. \end{aligned} \quad \text{(IV.91)}$$

Gibbs serbest enerjisi şöyle verilir:

$$G = -k_B T \ln \mathcal{Z} = N k_B T \left[\ln P - \frac{5}{2} \ln(k_B T) + \frac{3}{2} \ln\left(\frac{h^2}{2\pi m}\right)\right]. \quad \text{(IV.92)}$$

$dG = -SdT + VdP + \mu dN$'den başlayarak gazın hacmi şöyle bulunur,

$$V = \left.\frac{\partial G}{\partial P}\right|_{T,N} = \frac{N k_B T}{P}, \qquad \Longrightarrow \quad PV = N k_B T. \quad \text{(IV.93)}$$

Entalpi, $H = \langle E + PV \rangle$ kolayca hesaplanır,

$$H = -\frac{\partial \ln \mathcal{Z}}{\partial \beta} = \frac{5}{2} N k_B T,$$

ve buradan $C_P = dH/dT = 5/2 N k_B$ elde edilir.

2. *Spin:* Bir dış manyetik alan $\vec{B}$ içindeki spinler, Gibbs kanonik topluluğunun kullanımına sıklıkla örnek olarak verilir. Manyetik alana karşı yapılan işin, içsel Hamiltonyen $\mathcal{H}$'ye eklenmesi, Gibbs üleşim fonksiyonunu verir,

$$\mathcal{Z}(N,T,B) = \mathrm{tr}\left[\exp\left(-\beta\mathcal{H} + \beta \vec{B} \cdot \vec{M}\right)\right],$$

burada $\vec{M}$ net *mıknatıslanmadır*. tr sembolü tüm spin serbestlik dereceleri üzerinden toplamayı belirtir, ve kuantum mekaniksel bir formülasyonda, spinler ayrık değerlere sınırlanmıştır. En basit durum, manyetik alan boyunca iki olası yönelimiyle, spin 1/2'dir. N tane spin içeren bir mikrodurum, *Ising* değişkenleri kümesi $\{\sigma_i = \pm 1\}$ ile tanımlanır. Manyetik alan yönü doğrultusundaki mıknatıslanma $M = \mu_0 \sum_{i=1}^{N} \sigma_i$ ile verilir. Spinler arasında hiç etkileşme olmadığını varsayarsak ($\mathcal{H} = 0$), mikrodurumun olasılığı şudur,

$$p\left(\{\sigma_i\}\right) = \frac{1}{\mathcal{Z}} \exp\left[\beta B \mu_0 \sum_{i=1}^{N} \sigma_i\right]. \qquad \text{(IV.94)}$$

Açıkçası, bu, kanonik toplulukta tartıştığımız iki seviyeli sistemler örneğiyle yakından ilişkilidir, ve Gibbs üleşim fonksiyonunu,

$$\mathcal{Z}(N,T,B) = \left[2\cosh(\beta\mu_0 B)\right]^N, \qquad \text{(IV.95)}$$

ve aşağıdaki Gibbs serbest enerjisini kolayca elde edebiliriz:

$$G = -k_B T \ln \mathcal{Z} = -N k_B T \ln\left[2\cosh(\beta\mu_0 B)\right]. \qquad \text{(IV.96)}$$

Ortalama mıknatıslanma şöyle bulunur,

$$M = -\frac{\partial G}{\partial B} = N\mu_0 \tanh(\beta\mu_0 B). \qquad \text{(IV.97)}$$

Denklem (IV.97)'yi küçük B için açmak, etkileşmeyen spinlerin manyetik *alınganlığı* için meşhur Curie yasasını verir,

$$\chi(T) = \left.\frac{\partial M}{\partial B}\right|_{B=0} = \frac{N\mu_0^2}{k_B T}. \qquad \text{(IV.98)}$$

Entalpi basitçe $H = \langle \mathcal{H} - BM \rangle = -BM$, ve $C_B = -B\partial M/\partial T$'dir.

IV.I Büyük Kanonik Topluluk

Önceki kısımların ortaya koyduğu haliyle, kanonik ve mikrokanonik topluluklar termodinamik limitte tamamen denk olsa da, kanonik çerçevede istatistiksel mekanik hesapları yapmak, genelde çok daha kolaydır. Bazen, mekanik işe değil ama kimyasal işe izin vermek (sabit parçacık sayısı yerine, kimyasal potansiyel μ'yü sabit tutarak) daha elverişli olur. Bunun sonucunda $M \equiv (T, \mu, x)$ makrodurumları *büyük kanonik* toplulukça yönetilir. Buna karşılık gelen μ_s mikrodurumları, belirsiz sayıda $N(\mu_s)$ parçacık içerir. Kanonik topluluktaki gibi, S sistemi, T sıcaklığında ve μ kimyasal potansiyelinde bir R rezervuarı ile temas halinde sabit bir kimyasal potansiyelde tutulabilir. S sisteminin mikrodurumlarının olasılık dağılımı denklem (IV.53)'teki gibi rezervuarın tüm durumları üzerinden toplam alınarak elde edilebilir, ve şöyle verilir

$$p(\mu_{\mathrm{S}}) = \exp\left[\beta\mu N(\mu_{\mathrm{S}}) - \beta\mathcal{H}(\mu_{\mathrm{S}})\right]/\mathcal{Q}. \qquad \text{(IV.99)}$$

Normalleştirme çarpanı *büyük üleşim fonksiyonudur*,

$$\mathcal{Q}(T,\mu,\mathbf{x}) = \sum_{\mu_S} e^{\beta\mu N(\mu_S)-\beta\mathcal{H}(\mu_S)} . \tag{IV.100}$$

Yukarıdaki toplamı, aynı parçacık sayısına sahip tüm mikrodurumları biraraya toplayarak yeniden düzenleyebiliriz, yani

$$\mathcal{Q}(T,\mu,\mathbf{x}) = \sum_{N=0}^{\infty} e^{\beta\mu N} \sum_{(\mu_S|N)} e^{-\beta\mathcal{H}_N(\mu_S)} . \tag{IV.101}$$

Denklem (IV.101)'deki kısıtlı toplamlar, N parçacık için üleşim fonksiyonlarıdır. $\mathcal{Q}$'deki her bir terim N parçacıklı mikrodurumların toplam ağırlığı olduğundan, sistemde N parçacık bulunmasının koşulsuz olasılığı şudur,

$$p(N) = \frac{e^{\beta\mu N} Z(T,N,\mathbf{x})}{\mathcal{Q}(T,\mu,\mathbf{x})}. \tag{IV.102}$$

Sistemdeki parçacıkların ortalama sayısı,

$$\langle N \rangle = \frac{1}{\mathcal{Q}} \frac{\partial}{\partial(\beta\mu)} \mathcal{Q} = \frac{\partial}{\partial(\beta\mu)} \ln \mathcal{Q}, \tag{IV.103}$$

olup, parçacık sayısındaki dalgalanmalar varyansla ilişkilidir,

$$\langle N^2 \rangle_C = \langle N^2 \rangle - \langle N \rangle^2 = \frac{1}{\mathcal{Q}} \frac{\partial^2}{\partial(\beta\mu)^2} \ln \mathcal{Q} - \left(\frac{\partial}{\partial(\beta\mu)} \ln \mathcal{Q} \right)^2 = \frac{\partial^2}{\partial(\beta\mu)^2} \ln \mathcal{Q} = \frac{\partial \langle N \rangle}{\partial(\beta\mu)}. \tag{IV.104}$$

Dolayısıyla, varyans N ile orantılıdır, ve termodinamik limitte, *bağıl sayı dalgalanmalarının* sıfıra gitmesi, bu topluluğun öncekilerle denkliğini ortaya koyar.

N'deki dağılımın keskin oluşundan, denklem (IV.101)'deki toplam, $N = N^* \approx \langle N \rangle$ 'deki en büyük terimiyle yaklaşık olarak temsil edilebilir, yani

$$\begin{aligned} \mathcal{Q}(T,\mu,\mathbf{x}) &= \lim_{N\to\infty} \sum_{N=0}^{\infty} e^{\beta\mu N} Z(T,N,\mathbf{x}) = e^{\beta\mu N^*} Z(T,N^*,\mathbf{x}) = e^{\beta\mu N^* - \beta F} \\ &= e^{-\beta(-\mu N^* + E - TS)} = e^{-\beta\mathcal{G}}, \end{aligned} \tag{IV.105}$$

burada

$$\mathcal{G}(T,\mu,\mathbf{x}) = E - TS - \mu N = -k_B T \ln \mathcal{Q}, \tag{IV.106}$$

büyük potansiyeldir. Termodinamik bilgi, $d\mathcal{G} = -SdT - Nd\mu + \mathbf{J}\cdot d\mathbf{x}$ kullanılarak şöyle elde edilir,

$$-S = \left.\frac{\partial\mathcal{G}}{\partial T}\right|_{\mu,\mathbf{x}}, \qquad N = -\left.\frac{\partial\mathcal{G}}{\partial\mu}\right|_{T,\mathbf{x}}, \qquad J_i = \left.\frac{\partial\mathcal{G}}{\partial x_i}\right|_{T,\mu}. \tag{IV.107}$$

Son bir örnek olarak, etkileşmeyen parçacıkların ideal gazının özelliklerini, büyük kanonik toplulukta hesaplayalım. Makrodurum $M \equiv (T, \mu, V)$'dir ve buna ait $\{\vec{p}_1, \vec{q}_1, \vec{p}_2, \vec{q}_2, \cdots\}$ mikrodurumlarında belirsiz sayıda parçacık vardır. Büyük üleşim fonksiyonu şöyle verilir,

$$\begin{aligned}
\mathcal{Q}(T,\mu,V) &= \sum_{N=0}^{\infty} e^{\beta\mu N} \frac{1}{N!} \int \left(\prod_{i=1}^{N} \frac{d^3\vec{q}_i d^3\vec{p}_i}{h^3} \right) \exp\left[-\beta \sum_i \frac{p_i^2}{2m} \right] \\
&= \sum_{N=0}^{\infty} \frac{e^{\beta\mu N}}{N!} \left(\frac{V}{\lambda^3} \right)^N \qquad (\text{with } \lambda = \frac{h}{\sqrt{2\pi m k_B T}}) \\
&= \exp\left[e^{\beta\mu} \frac{V}{\lambda^3} \right],
\end{aligned} \tag{IV.108}$$

ve büyük potansiyel şudur,

$$\mathcal{G}(T,\mu,V) = -k_B T \ln \mathcal{Q} = -k_B T e^{\beta\mu} \frac{V}{\lambda^3}\,. \tag{IV.109}$$

Ama, $\mathcal{G} = E - TS - \mu N = -PV$ olduğundan, gazın basıncı doğrudan şöyle elde edilebilir

$$P = -\frac{\mathcal{G}}{V} = -\left.\frac{\partial \mathcal{G}}{\partial V}\right|_{\mu,T} = k_B T \frac{e^{\beta\mu}}{\lambda^3}. \tag{IV.110}$$

Parçacık sayısı ve kimyasal potansiyel şöyle ilişkilidir

$$N = -\left.\frac{\partial \mathcal{G}}{\partial \mu}\right|_{T,V} = \frac{e^{\beta\mu} V}{\lambda^3}. \tag{IV.111}$$

Durum denklemi, (IV.110) ve (IV.III) denklemleri karşılaştırılarak $P = k_B T N/V$ biçiminde elde edilir. Son olarak, kimyasal potansiyel şöyle verilir,

$$\mu = k_B T \ln\left(\lambda^3 \frac{N}{V} \right) = k_B T \ln\left(\frac{P\lambda^3}{k_B T} \right). \tag{IV.112}$$