MIT Açık Ders Malzemeleri

http://ocw.mit.edu

8.333 İstatistiksel Mekanik I: Parçacıkların İstatistiksel Mekaniği

2007 Güz

V. Etkileşen Parçacıklar

V.A Kümülant Açılımı

Önceki kısımda çalışılan örnekler etkileşmeyen parçacıkları kapsamaktadır. Bu problemleri kesin çözülebilir kılan etkileşmelerin olmamasıdır. Ancak, etkileşmeler doğada gözlenen ilginç malzeme ve fazların zenginliğinden sorumludur. Dolayısıyla parçacıklar arasındaki etkileşmelerin rolünü ve onların istatistiksel mekanikte nasıl ele alınacağını anlamak istiyoruz. Aşağıdaki gibi genel bir Hamiltonyen için,

$$\mathcal{H}_N = \sum_{i=1}^{N} \frac{\vec{p}_i^{\,2}}{2m} + \mathcal{U}(\vec{q}_1, \cdots, \vec{q}_N), \tag{V.1}$$

üleşim fonksiyonu şöyle yazılabilir,

$$\begin{aligned} Z(T,V,N) =& \frac{1}{N!} \int \prod_{i=1}^{N} \left(\frac{d^3\vec{p}_i d^3\vec{q}_i}{h^3} \right) \exp\left[-\beta \sum_i \frac{\vec{p}_i^{\;2}}{2m} \right] \exp\left[-\beta \mathcal{U}(\vec{q}_1, \cdots, \vec{q}_N) \right] \\ =& Z_0(T,V,N) \left\langle \exp\left[-\beta \mathcal{U}(\vec{q}_1, \cdots, \vec{q}_N) \right] \right\rangle^0 , \end{aligned} \tag{V.2}$$

burada $Z_0 \ (T, \ V, \ N) = (V/\lambda^3)^N/N!$ *ideal gazın* üleşim fonksiyonudur (denklem (IV.73)), ve $\langle \mathcal{O} \rangle^0$ etkileşmeyen sistemin olasılık dağılımıyla hesaplanmış, $\mathcal{O}$'nun beklenen değerini belirtir. Rassal değişken $\mathcal{U}$'nun kümülantları cinsinden denklem (V.2) şöyle yeniden düzenlenebilir.

$$\ln Z = \ln Z_0 + \sum_{\ell=1}^{\infty} \frac{(-\beta)^\ell}{\ell!} \left\langle \mathcal{U}^\ell \right\rangle_c^0 . \tag{V.3}$$

Kümülantlar, momentlerle kısım II.B'deki bağıntılarla ilişkilidir. $\mathcal{U}$ sadece, V hacimli kutunun içinde tekdüze ve *bağımsızca* dağılmış olan $\{\vec{q}_i\}$'e bağımlı olduğundan, bu momentler şöyle verilir,

$$\left\langle \mathcal{U}^\ell \right\rangle^0 = \int \left(\prod_{i=1}^{N} \frac{d^3\vec{q}_i}{V} \right) \mathcal{U}(\vec{q}_1, \cdots, \vec{q}_N)^\ell . \tag{V.4}$$

Çeşitli beklenen değerler de pertürbatif olarak şuradan hesaplanabilir,

$$\begin{aligned} \langle \mathcal{O} \rangle =& \frac{1}{Z} \frac{1}{N!} \int \prod_{i=1}^{N} \left(\frac{d^3\vec{p}_i d^3\vec{q}_i}{h^3} \right) \exp\left[-\beta \sum_i \frac{\vec{p}_i^{\;2}}{2m} \right] \exp\left[-\beta \mathcal{U}(\vec{q}_1, \cdots, \vec{q}_N) \right] \times \mathcal{O} \\ =& \frac{\langle \mathcal{O} \exp[-\beta\mathcal{U}] \rangle^0}{\langle \exp[-\beta\mathcal{U}] \rangle^0} = i \, \frac{\partial}{\partial k} \ln \langle \exp[-ik\mathcal{O} - \beta\mathcal{U}] \rangle^0 \Big|_{k=0} . \end{aligned} \tag{V.5}$$

Son beklenen değer ifadesi, rassal değişkenler $\mathcal{O}$ ve $\mathcal{U}$'nun birleşik kümülantlarını şöyle türetir,

$$\ln \langle \exp [-ik\mathcal{O} - \beta\mathcal{U}]\rangle^0 \equiv \sum_{\ell,\ell'=1}^{\infty} \frac{(-ik)^{\ell'}}{\ell'!}\frac{(-\beta)^{\ell}}{\ell!}\left\langle \mathcal{O}^{\ell'}\mathcal{U}^{\ell}\right\rangle_c^0 , \tag{V.6}$$

ve sonuçta,

$$\langle \mathcal{O}\rangle = \sum_{\ell=0}^{\infty} \frac{(-\beta)^{\ell}}{\ell!}\left\langle \mathcal{O}\mathcal{U}^{\ell}\right\rangle_c^0 . \tag{V.7}$$

Etkileşmeleri ele almak için en basit sistem yine seyreltik gazdır. Bölüm II'de tartışıldığı gibi, zayıfça etkileşen gazda şu biçime yoğunlaşabiliriz,

$$\mathcal{U}(\vec{q}_1, \cdots, \vec{q}_N) = \sum_{i<j} \mathcal{V}(\vec{q}_i - \vec{q}_j) , \tag{V.8}$$

burada $\mathcal{V}(\vec{q}_i - \vec{q}_j)$ parçacıklar arasında ikili etkileşmedir. Denklem (V.3)'teki ilk düzeltme şöyledir,

$$\begin{aligned}\langle \mathcal{U}\rangle_c^0 &= \sum_{i<j}\int \frac{d^3\vec{q}_i}{V}\frac{d^3\vec{q}_j}{V}\mathcal{V}(\vec{q}_i - \vec{q}_j)\\ &= \frac{N(N-1)}{2V}\int d^3\vec{q}\,\mathcal{V}(\vec{q}) .\end{aligned} \tag{V.9}$$

Nihai sonuç, $\vec{q}_i$ ve $\vec{q}_j$'nin bağıl ve kütle merkezi koordinatları üzerinden integralleri ayrı ayrı alarak elde edilir. ($N(N-1)/2$ tane çiftin her biri aynı katkıyı yapar.)

İkinci derece düzeltme, şu şekilde gruplanabilen $[N(N-1)/2]^2$ tane terimin toplamıdır:

$$\left\langle \mathcal{U}^2\right\rangle_c^0 = \sum_{i<j,\, k<l}\left[\langle \mathcal{V}(\vec{q}_i - \vec{q}_j)\mathcal{V}(\vec{q}_k - \vec{q}_l)\rangle^0 - \langle \mathcal{V}(\vec{q}_i - \vec{q}_j)\rangle^0\langle \mathcal{V}(\vec{q}_k - \vec{q}_l)\rangle^0\right] , \tag{V.10}$$

(i) Dört altsimge $\{i,j,k,l\}$'nin farklı olduğu terimlerden hiç katkı yoktur. Çünkü, farklı $\{\vec{q}_i\}$'ler bağımsızca dağılmıştır ve $\langle \mathcal{V}(\vec{q}_i - \vec{q}_j)\mathcal{V}(\vec{q}_k - \vec{q}_l)\rangle^0$ ile $\langle \mathcal{V}(\vec{q}_i - \vec{q}_j)\rangle^0\langle \mathcal{V}(\vec{q}_k - \vec{q}_l)\rangle^0$ eşittir.

(ii) İki çift arasında bir ortak altsimge vardır, örneğin $\{(i,j),\ (i,l)\}$. Koordinatları $\vec{q}_{ij} = \vec{q}_i - \vec{q}_j$ ve $\vec{q}_{il} = \vec{q}_i - \vec{q}_l$'ya değiştirerek, yine $\langle \mathcal{V}(\vec{q}_i - \vec{q}_j)\mathcal{V}(\vec{q}_i - \vec{q}_l)\rangle^0$ ile $\langle \mathcal{V}(\vec{q}_i - q j)\rangle 0\langle \mathcal{V}(qi - ql)\rangle 0$ eşit bulunur. Bu terimlerin sıfıra gitmesi, bir dış potansiyel olmadığında problemin *öteleme simetrisinin* bir sonucudur.

(iii) Geriye kalan $N(N-1)/2$ terimde çiftler özdeştir, ve sonuç olarak,

$$\left\langle \mathcal{U}^2\right\rangle_c^0 = \frac{N(N-1)}{2}\left[\int \frac{d^3\vec{q}}{V}\mathcal{V}(\vec{q})^2 - \left(\int \frac{d^3\vec{q}}{V}\mathcal{V}(\vec{q})\right)^2\right] . \tag{V.11}$$

Yukarıdaki denklemde ikinci terim d^3/V kat daha küçüktür, burada d, potansiyel $\mathcal{V}$'nin bir tipik menzilidir. Mesafeyle azalan her makul potansiyel için bu terim termodinamik limitte sıfıra gider.

Benzer gruplamalar bu *kümulant açılımında* daha yüksek dereceli terimlerde de ortaya çıkar. Açılımdaki terimleri şu şekilde diyagramatik olarak gözde canlandırmak yararlıdır:

(a) Derecesi ℓ olan bir terim için, $\mathcal{V}_{ij} \equiv \mathcal{V}(\vec{q}_i - \vec{q}_j)$ etkileşmesini temsil eden bağlarla birleştirilmiş ($\vec{q}_i$ ve $\vec{q}_j$'yi temsil eden) ℓ tane nokta çifti çizin. Bu grafiğe bir genel çarpan $1/\ell!$ eşlik eder.

(b) Aynı altsimge i'nin birden çok seçilimiyle, iki veya daha çok bağ, birbiriyle bağlantılı noktalar diyagramı oluşturmak üzere birleştirilebilir. Grafiğin değişik noktalarını 1'den N'ye kadar numaralandırmanın yollarının sayısıyla bağlantılı bir S_ℓ çarpanı vardır. N, $N-1$, vb. arasındaki farklılıkları gözardı edersek, n_s noktalı bir diyagram N^{n_s} ile orantılı bir katkı yapar. Tipik olarak, birbirine denk atamaların sayısını hesaba katan, bir *simetri çarpanı* ile bölme de vardır. Örneğin, denklem (V.9) ve (V.ll)'de hesaplanan, bir nokta çiftini içeren diyagramlar, 1/2'ye eşit bir simetri çarpanına sahiptir.

(c) Bu sayısal çarpanların dışında, bir diyagramın katkısı, $\vec{q}_i$'ların tüm n_s koordinatları üzerinden, ilgili $\mathcal{V}_{ij}$ çarpımlarının bir R_ℓ integralidir. Eğer grafiklerde n_c tane bağlantısız öbek varsa, öbeklerin kütle merkezi koordinatları üzerinden integral almak bir V^{n_c} çarpanı getirir. Neyse ki, kümulantları hesaplarken çok sayıda sadeleşme olur. Özellikle:

• $\{U^l\}^0$ momentini hesaplarken bir *bağlantısız diyagramın* katkısı basitçe *ayrık öbeklerinin* çarpımıdır. Bu öbeklerin koordinatları bağımsız rassal değişkenlerdir ve birleşik kümulant $\{U^l\}_c^0$ 'ya katkı yapmazlar. Bu sonuç aynı zamanda $\ln Z$'nin kapsamsallığını da garanti eder, çünkü diğer bağlantılı diyagramlar kütle merkezi integrallerinden bir V çarpanı getirirler. (Bağlantısız öbeklerin daha fazla V çarpanları vardır ve kapsamsal değildirler.)

• Ayrıca, *tek parçacıkla indirgenebilir* öbekler vardır; bunlar tamamen bağlantılıdırlar, ama *tek* bir koordinat noktası çıkarıldığında ayrık parçalara dönüşürler. Diğer tüm koordinatları bu özel noktaya göre ölçerek görülebilir ki, (öteleme altında değişmez bir sistemde) böyle bir diyagramın değeri ayrık parçalarının çarpımıdır. Kümülantları hesaplarken bu diyagramların sıfırlandığı gösterilebilir. Dolayısıyla bu kümülant açılımında sadece *tek parçacıkla indirgenemez* öbekler kalır. n_s noktası ve ℓ bağı olan bir öbek $\ln Z$'ye $N(N/V)^{n_s-1}(\beta\mathcal{V})^\ell$ mertebesinde bir katkı yapar.

$1/N$ mertebesindeki terimleri ihmal ederek kümülant açılımı şu düzeltilmiş serbest enerjiye götürür,

$$F(T,V,N) = F_0(T,V,N) + \frac{N^2}{2V}\left(\int d^3\vec{q}\,\mathcal{V}(\vec{q}) - \frac{\beta}{2}\int d^3\vec{q}\mathcal{V}(\vec{q})^2 + \mathcal{O}\left(\beta^2\mathcal{V}^3\right)\right) + \mathcal{O}\left(\frac{N^3\beta^2\mathcal{V}^3}{V^2}\right). \quad \text{(V.12)}$$

Bu ifadeden devam ederek diğer değişmiş durum fonksiyonlarını, örneğin $P = -\partial F/\partial V|_{T,N}$, hesaplayabiliriz. Ancak $\beta\mathcal{V}$'nin kuvvetleri cinsinden açılım kullanışlı değildir. Çoğu parçacık için, atomlar arası potansiyel $\mathcal{V}(\vec{r})$'nin, uzun $r = |\vec{r}|$ mesafelerinde $-1/r^6$ biçiminde azalan van der Waals etkileşmelerinden kaynaklanan bir çekici uzantısı vardır. Kısa mesafelerde, elektron bulutlarının örtüşmesi potansiyeli şiddetle itici yapar. Tipik olarak, birkaç angstrom mesafede birkaç yüz derece Kelvin derinliğinde bir minimum vardır. $\mathcal{V}(\vec{r})$'de kısa mesafelerdeki sonsuza gidiş, onu bir açılım parametresi olarak elverişsiz kılar. Bu problem, diyagramların kısmen yeniden toplanmasıyla giderilebilir. Örneğin, N^2/V mertebesindeki düzeltmeyi bulmak için, bağ sayısından bağımsız olarak tüm iki noktalı öbekler üzerinden toplama yapmamız gerekir. Sonuçtaki toplam oldukça basit olup, şu sonuca götürür,

$$\begin{aligned}\ln Z &= \ln Z_0 + \sum_{n=1}^{\infty}\frac{(-\beta)^n}{n!}\frac{N(N-1)}{2}\int\frac{d^3\vec{q}}{V}\mathcal{V}(\vec{q})^n + \mathcal{O}\left(\frac{N^3}{V^2}\right)\\ &= \ln Z_0 + \frac{N(N-1)}{2V}\int d^3\vec{q}\left[\exp\left(-\beta\mathcal{V}(\vec{q})\right)-1\right] + \mathcal{O}\left(\frac{N^3}{V^2}\right).\end{aligned} \quad \text{(V.13)}$$

$f(\vec{q}) = \exp\left(-\beta\mathcal{V}(\vec{q})\right) - 1$ niceliği çok daha elverişli bir açılım parametresidir; kısa mesafelerde -1'e ve uzun mesafelerde hızla sıfıra gider. Sonraki kısımda pertürbatif açılımı bu nicelik cinsinden tekrar hesaplayacağız.