

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.

## V.B Öbek Açılımı

Kısa menzilli etkileşmeler için, özellikle sert çekirdek varsa, açılım parametresi  $\mathcal{V}(\vec{q})$ 'yi  $f(\vec{q}) = \exp(-\beta\mathcal{V}(\vec{q})) - 1$  ile değiştirmek çok daha iyidir; bu ifade bir kümülanant grafiğindeki iki nokta arasındaki tüm olası bağ sayıları üzerinden toplam alınarak elde edilir. Sonuçta oluşan seri,  $N/V$  yoğunluğunun kuvvetleri şeklinde düzenlenir ve ideal gaz durum denkleminde sapmaları bir kuvvet serisi olarak ifade eden *virial açılımını* elde etmek için en uygun gösterimdir:

$$\frac{P}{k_B T} = \frac{N}{V} \left[ 1 + B_2(T) \frac{N}{V} + B_3(T) \left( \frac{N}{V} \right)^2 + \dots \right]. \quad (\text{V.14})$$

Sıcaklık bağımlı  $B_i(T)$  parametreleri *virial katsayıları* olarak bilinirler ve parçacıklar arası etkileşmelerden kaynaklanırlar. İlk amacımız bu katsayıları temel ilkelerden yola çıkarak hesaplamaktır.

Açılımın farklı bir yöntemini göstermek için hesaplamaları büyük kanonik toplulukta yapacağız. Bir  $M \equiv (T, \mu, V)$  makro-durumu ile, büyük üleşim fonksiyonu şöyle verilir,

$$Q(\mu, T, V) = \sum_{N=0}^{\infty} e^{\beta\mu N} Z(N, T, V) = \sum_{N=0}^{\infty} \frac{1}{N!} \left( \frac{e^{\beta\mu}}{\lambda^3} \right)^N S_N, \quad (\text{V.15})$$

burada

$$S_N = \int \prod_{i=1}^N d^3 \vec{q}_i \prod_{i<j} (1 + f_{ij}), \quad (\text{V.16})$$

ve  $f_{ij} = f(\vec{q}_i - \vec{q}_j)$ 'dir.

$S_N$ 'deki  $2^{N(N-1)/2}$  tane terim  $f_{ij}$ 'nin kuvvetleriyle şöyle düzenlenebilir,

$$S_N = \int \prod_{i=1}^N d^3 \vec{q}_i \left( 1 + \sum_{i<j} f_{ij} + \sum_{i<j,k<l} f_{ij} f_{kl} + \dots \right). \quad (\text{V.17})$$

Pertürbatif serinin düzenlenmesi için etkin bir yöntem, çeşitli katkıları diyagramlarla temsil etmektir. Özellikle şu kuralları uygulayacağız:

(a)  $\vec{q}_1$ 'den  $\vec{q}_N$ 'ye kadar koordinatları temsil etmek üzere,  $i = 1, \dots, N$  ile numaralandırılmış  $N$  tane nokta çizin,

$$\begin{array}{ccccccc} \bullet & \bullet & \dots & \bullet & & & \\ 1 & 2 & & N & & & \end{array}$$

(b) Denklem (V.17)'deki her bir terim, bir  $f_{ij}$  çarpımına karşılık gelir, ve her bir  $f_{ij}$  için  $i$  ve  $j$ 'yi birleştiren çizgilerle temsil edilir. Örneğin, aşağıdaki çizim,

$$\bullet \quad \bullet - \bullet \quad \bullet - \bullet - \bullet \quad \dots \quad \bullet$$

$$1 \quad 2 \quad 3 \quad 4 \quad 5 \quad 6 \quad \dots \quad N$$

şu integrali temsil eder,

$$\left( \int d^3 \vec{q}_1 \right) \left( \int d^3 \vec{q}_2 d^3 \vec{q}_3 f_{23} \right) \left( \int d^3 \vec{q}_4 d^3 \vec{q}_5 d^3 \vec{q}_6 f_{45} f_{56} \right) \dots \left( \int d^3 \vec{q}_N \right).$$

Yukarıdaki örneğin işaret ettiği gibi, her bir grafiğin değeri, *bağlantılı öbeklerinden* gelen katkıların çarpımıdır. Bu öbekler daha temel olduğundan toplamı onlar cinsinden yeniden düzenleriz; bunun için, (tek parçacıkla indirgenebilir olsun veya olmasın) *tüm  $\ell$  parçacıklı bağlantılı öbekler üzerinden toplama* eşit olan bir  $b_\ell$  niceliğini tanımlarız. Örneğin,

$$b_1 = \bullet = \int d^3 \vec{q} = V, \quad (\text{V.18})$$

ve

$$b_2 = \bullet - \bullet = \int d^3 \vec{q}_1 d^3 \vec{q}_2 f(\vec{q}_1 - \vec{q}_2). \quad (\text{V.19})$$

$b_3$ 'e katkı yapan dört diyagram vardır, ve şunu verir

$$b_3 = \int d^3 \vec{q}_1 d^3 \vec{q}_2 d^3 \vec{q}_3 [f(\vec{q}_1 - \vec{q}_2)f(\vec{q}_2 - \vec{q}_3) + f(\vec{q}_2 - \vec{q}_3)f(\vec{q}_3 - \vec{q}_1) + f(\vec{q}_3 - \vec{q}_1)f(\vec{q}_1 - \vec{q}_2) + f(\vec{q}_1 - \vec{q}_2)f(\vec{q}_2 - \vec{q}_3)f(\vec{q}_3 - \vec{q}_1)]. \quad (\text{V.20})$$

Verili bir  $N$ -parçacıklı grafik,  $n_1$  1li-öbek,  $n_2$  2li-öbek,  $\dots$ ,  $n_\ell$   $\ell$  li-öbek, vb. olarak ayrıştırılabilir. Böylece,

$$S_N = \sum_{\{n_\ell\}'} \prod_{\ell} b_\ell^{n_\ell} W(\{n_\ell\}), \quad (\text{V.21})$$

burada kısıtlı toplam,  $N$  noktanın,  $\sum_{\ell} \ell n_\ell = N$  olacak şekilde, bir öbekler kümesi  $\{n_\ell\}$ 'e *tüm farklı bölümlenmeleri* üzerindedir.  $W(\{n_\ell\})$  katsayıları,  $n_\ell$   $\ell$  li-öbeğe  $N$  tane parçacık numarasının atama yollarının sayısıdır. Örneğin, 3 parçacığın bir 1li-öbek ve bir 2li-öbeğe bölümlenme yolları şunlardır

$$\bullet \quad \bullet - \bullet \quad \bullet \quad \bullet - \bullet \quad \bullet \quad \bullet - \bullet$$

$$1 \quad 2 \quad 3 \quad , \quad 2 \quad 1 \quad 3 \quad , \text{ ve } \quad 3 \quad 2 \quad 1$$

Yukarıdaki tüm grafiklerde  $n_1 = 1$  ve  $n_2 = 1$ , ve  $S_3$ 'e  $b_1 b_2$  çarpanı katkısı yapar, dolayısıyla  $W(1,1) = 3$ .

Genel olarak,  $W(\{n_\ell\})$ , 1'den  $N$ 'ye kadar numaraların,  $n_\ell$   $\ell$  li-öbek kutusuna gruplamanın farklı yollarının sayısıdır. Permutasyonların toplam sayısı  $N!$ 'i birbirine

denk atamaların sayısına bölerek elde edilebilir. Her bir  $\ell n_\ell$  parçacıklı kutunun içinde, denk atamalar şöyle elde edilir: (i) herbir altgruptaki  $\ell$  numarayı  $\ell!$  yolla dizerek toplam  $(\ell!)^{n_\ell}$  permutasyon, ve (ii)  $n_\ell$  tane alt grubun  $n_\ell!$  dizilimi vardır. Böylece,

$$W(\{n_\ell\}) = \frac{N!}{\prod_\ell n_\ell! (\ell!)^{n_\ell}}. \quad (\text{V.22})$$

(Yukarıda elde edildiği gibi,  $W(1,1) = 3!/(1!(2!)) = 3$  olduğunu kontrol edebiliriz.)

$W$ 'nun yukarıdaki değerini kullanarak, denklem (V.21)'deki  $S_N$  ifadesi hesaplanabilir. Ancak, toplamın  $\sum_\ell \ell n_\ell = N$  olacak konfigürasyonlarla kısıtlanmış olması hesabı karmaşıktır. Neyse ki, denklem (V.16)'daki büyük üleşim fonksiyonu ifadesinde bu kısıt kalkar.

$$Q = \sum_{N=0}^{\infty} \frac{1}{N!} \left( \frac{e^{\beta\mu}}{\lambda^3} \right)^N \sum_{\{n_\ell\}} \frac{N!}{\prod_\ell n_\ell! (\ell!)^{n_\ell}} \prod_\ell b_\ell^{n_\ell}. \quad (\text{V.23})$$

İkinci toplamdaki kısıt, şu eşitlik dikkate alınırsa kalkar:  $\sum_{N=0}^{\infty} \sum_{\{n_\ell\}} \delta_{N, \sum_\ell \ell n_\ell} = \sum_{\{n_\ell\}}$ . Dolayısıyla,

$$\begin{aligned} Q &= \sum_{\{n_\ell\}} \left( \frac{e^{\beta\mu}}{\lambda^3} \right)^{\sum_\ell \ell n_\ell} \prod_\ell \frac{b_\ell^{n_\ell}}{n_\ell! (\ell!)^{n_\ell}} = \sum_{\{n_\ell\}} \prod_\ell \frac{1}{n_\ell!} \left( \frac{e^{\beta\mu} b_\ell}{\lambda^{3\ell} \ell!} \right)^{n_\ell} \\ &= \prod_\ell \sum_{\{n_\ell\}} \frac{1}{n_\ell!} \left[ \left( \frac{e^{\beta\mu}}{\lambda^3} \right)^\ell \frac{b_\ell}{\ell!} \right]^{n_\ell} = \prod_\ell \exp \left[ \left( \frac{e^{\beta\mu}}{\lambda^3} \right)^\ell \frac{b_\ell}{\ell!} \right] \\ &= \exp \left[ \sum_{\ell=1}^{\infty} \left( \frac{e^{\beta\mu}}{\lambda^3} \right)^\ell \frac{b_\ell}{\ell!} \right]. \end{aligned} \quad (\text{V.24})$$

Yukarıdaki sonucun basit bir geometrik yorumu vardır; bağlantılı olsun ya da olmasın tüm grafikler üzerinden toplam, *bağlantılı* grafikler üzerinden toplamın üstel fonksiyonuna eşittir. Bu, kısım II.B'de tartışılan, momentler ve kümülanlar arasındaki grafiksel bağlantıyla da ilişkili olan, oldukça genel bir sonuçtur.

Büyük potansiyel artık şuradan elde edilir,

$$\ln Q = -\beta G = \frac{PV}{kT} = \sum_{\ell=1}^{\infty} \left( \frac{e^{\beta\mu}}{\lambda^3} \right)^\ell \frac{b_\ell}{\ell!}. \quad (\text{V.25})$$

Denklem (V.25)'te,  $G = E - TS - \mu N = -PV$  ifadesini bulmak için kapsamsallık koşulu kullanıldı. Dolayısıyla, yukarıdaki denklemin sağ tarafındaki terimler de  $V$  hacmi ile orantılı olmalıdır. Her bir hesaplanırken, tüm hacmi dolaşan bir kütle merkezi

koordinatı üzerinden integralin olduğuna dikkat edilirse, bu açıkça doğrulanabilir.

Örneğin,  $b_2 = \int d^3 \vec{q}_1 d^3 \vec{q}_2 f(\vec{q}_1 - \vec{q}_2) = V \int d^3 \vec{q}_{12} f(\vec{q}_{12})$ . Genellikle, şunu yazabiliriz

$$\lim_{V \rightarrow \infty} b_\ell = V \bar{b}_\ell, \quad (\text{V.26})$$

ve basınç şuradan elde edilebilir

$$\frac{P}{kT} = \sum_{\ell=1}^{\infty} \left( \frac{e^{\beta\mu}}{\lambda^3} \right)^\ell \frac{\bar{b}_\ell}{\ell!}. \quad (\text{V.27})$$

Bağlantılı öbek teoremi  $\mathcal{G} \propto V$  olmasını temin eder, çünkü eğer  $\ln Q$ 'da herhangi bir bağlantısız öbek yer alsaydı,  $V$ 'nin daha yüksek bir kuvvetiyle katkıda bulunurdu.

Gaz basıncının bir açılımı olan denklem (V.27), yoğunluk  $n = N/V$ 'nin yerine  $e^{\beta\mu}$ 'nin kuvvetlerini içerdiğinden denklem (V.14)'ten oldukça farklıdır. Bu fark, aşağıdaki eşitliği kullanarak yoğunluğun kimyasal potansiyel cinsinden çözülmesiyle giderilir.

$$N = \frac{\partial \ln Q}{\partial (\beta\mu)} = \sum_{\ell=1}^{\infty} \ell \left( \frac{e^{\beta\mu}}{\lambda^3} \right)^\ell \frac{V \bar{b}_\ell}{\ell!}. \quad (\text{V.28})$$

Durum denklemi, aşağıdaki eşitliklerde *fügasite* terimi  $x = e^{\beta\mu}/\lambda^3$ 'i yok ederek,

$$n = \sum_{\ell=1}^{\infty} \frac{x^\ell}{(\ell-1)!} \bar{b}_\ell, \quad \text{ve} \quad \frac{P}{kT} = \sum_{\ell=1}^{\infty} \frac{x^\ell}{\ell!} \bar{b}_\ell, \quad (\text{V.29})$$

ve şu adımları izleyerek bulunabilir:

**(a)** Aşağıdaki denklemde  $x(n)$ 'i çözelim, ( $\bar{b}_1 = \int d^3 \vec{q}/V = 1$ )

$$x = n - \bar{b}_2 x^2 - \frac{\bar{b}_3}{2} x^3 - \dots \quad (\text{V.30})$$

Her bir mertebedeki pertürbatif çözüm, bir önceki mertebedeki çözümün denklem (V.30)'da yerine konulmasıyla elde edilir,

$$\begin{aligned} x_1 &= n + \mathcal{O}(n^2) \\ x_2 &= n - \bar{b}_2 n^2 + \mathcal{O}(n^3) \\ x_3 &= n - \bar{b}_2 (n - \bar{b}_2 n)^2 - \frac{\bar{b}_3}{2} n^3 + \mathcal{O}(n^4) = n - \bar{b}_2 n^2 + (2\bar{b}_2^2 - \frac{\bar{b}_3}{2}) n^3 + \mathcal{O}(n^4). \end{aligned} \quad (\text{V.31})$$

**(b)**  $x(n)$ 'in pertürbatif çözümünü denklem (V.29)'a yerleştirdiğimizde şunu verir,

$$\begin{aligned}
\beta P &= x + \frac{b_2}{2}x^2 + \frac{b_3}{6}x^3 + \dots \\
&= n - b_2n^2 + (2b_2^2 - \frac{b_3}{2})n^3 + \frac{b_2}{2}n^2 - b_2^2n^3 + \frac{b_3}{6}n^3 + \dots \\
&= n - \frac{b_2}{2}n^2 + (b_2^2 - \frac{b_3}{3})n^3 + \mathcal{O}(n^4).
\end{aligned} \tag{V.32}$$

Nihai sonuç denklem (V.14)'teki virial açılımı biçimindedir,

$$\beta P = n + \sum_{\ell=2}^{\infty} B_{\ell}(T)n^{\ell}$$

Serideki ilk terim ideal gaz sonucunu verir. Sonraki iki düzeltme şöyledir,

$$B_2 = -\frac{b_2}{2} = -\frac{1}{2} \int d^3\vec{q} \left( e^{-\beta\mathcal{V}(\vec{q})} - 1 \right), \tag{V.33}$$

ve

$$\begin{aligned}
B_3 &= b_2^2 - \frac{b_3}{3} \\
&= \left( \int d^3\vec{q} \left( e^{-\beta\mathcal{V}(\vec{q})} - 1 \right) \right)^2 \\
&\quad - \frac{1}{3} \left[ 3 \int d^3\vec{q}_{12} d^3\vec{q}_{13} f(\vec{q}_{12}) f(\vec{q}_{13}) + \int d^3\vec{q}_{12} d^3\vec{q}_{13} f(\vec{q}_{12}) f(\vec{q}_{13}) f(\vec{q}_{12} - \vec{q}_{13}) \right] \\
&= -\frac{1}{3} \int d^3\vec{q}_{12} d^3\vec{q}_{13} f(\vec{q}_{12}) f(\vec{q}_{13}) f(\vec{q}_{12} - \vec{q}_{13}).
\end{aligned} \tag{V.34}$$

Yukarıdaki örnek,  $b_3$ 'te görülen tek parçacıkla indirgenebilir öbeğin sadeleşmesini gösterir.

Tüm öbekler (indirgenebilir veya değil)  $b_{\ell}$ 'yi veren toplamda yer almasına rağmen, önceki kısımda gösterildiği gibi, sadece *tek parçacıkla indirgenemez* olanlar, yoğunluğun kuvvetleri cinsinden bir açılımda bulunabilir.  $\ell$ inci virial katsayısı için nihai sonuç şudur,

$$B_{\ell}(T) = -\frac{(\ell-1)}{\ell!} \bar{d}_{\ell}, \tag{V.35}$$

burada  $\bar{d}_{\ell}$ ,  $\ell$  noktanın tüm tek parçacıkla indirgenemez öbekleri üzerinden toplam olarak tanımlandı. Dikkat edilirse,  $\bar{d}_{\ell}$  cinsinden üleşim fonksiyonu şu biçimde düzenlenebilir,

$$\ln Z = \ln Z_0 + V \sum_{\ell=2}^{\infty} \frac{n^{\ell}}{\ell!} \bar{d}_{\ell}, \tag{V.36}$$

ve yukarıdaki virial açılımını,  $\beta P = \partial \ln Z / \partial V$ 'den başlayarak türetir.