

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.F Varyasyonel Metotlar

Pertürbatif metotlar, etkileşmelerin etkisini hesaba katmada sistematik bir yol sunar fakat bu metotlar kuvvetli etkileşen sistemlerin incelenmesinde kullanışlı değildir. Virial serideki ilk birkaç terim gaz davranışını hafif ölçüde değiştirirken, yoğunlaşma geçişini elde etmek için sonsuz sayıda terimin toplanması gerekir. Kuvvetli etkileşen sistemler için alternatif *fakat yaklaşıklık* bir yöntem varyasyonel metotların kullanımınıdır.

Uygun bir toplulukta $Z = \text{tr} (e^{-\beta\mathcal{H}})$ hesabını yapacağımızı farzedelim. Kanonik formülasyonda Z , $k_B T = 1/\beta$ sıcaklıktaki \mathcal{H} Hamiltonyenine tekabül eden üleşim fonksiyonudur ve klasik bir sistemde tr , N parçacığın faz uzayı üzerinden integraline işaret eder. Fakat, metot daha geneldir ve üstel faktörün uygun değişikliği ile Gibbs veya büyük üleşim fonksiyonunda ve tr 'nin izin verilen tüm kuantum mikro durumlar üzerinden toplam olduğu kuantum sistemleri bağlamında uygulanabilir. Etkileşen \mathcal{H} Hamiltonyeni için Z 'nin hesaplanmasının çok zor olduğunu, ancak hesaplamaların daha kolay olduğu *aynı serbestlik dereceleri kümesi üzerine etkiyen* bir diğer \mathcal{H}_0 Hamiltonyeni bulunduğunu farz edelim. Bu durumda $\mathcal{H}(\lambda) = \mathcal{H}_0 + \lambda(\mathcal{H} - \mathcal{H}_0)$ Hamiltonyenini ve ilgili üleşim fonksiyonunu tanımlarız,

$$Z(\lambda) = \text{tr}\{\exp[-\beta\mathcal{H}_0 - \lambda\beta(\mathcal{H} - \mathcal{H}_0)]\}, \quad (\text{V.70})$$

öyle ki, λ 'nın sıfırdan bire değişmesiyle ikisi arasındaki geçiş sağlanır. Bu durumda dışbükeylik koşulunu ispatlamak daha kolaydır,

$$\frac{d^2 \ln Z(\lambda)}{d\lambda^2} = \beta^2 \langle (\mathcal{H} - \mathcal{H}_0)^2 \rangle_c \geq 0, \quad (\text{V.71})$$

burada $\langle \rangle$ uygun şekilde normalize edilmiş olasılığa göre beklenen değerdir.

Fonksiyonun dışbükeyliğinden, hemen aşağıdaki ifadeye ulaşılır,

$$\ln Z(\lambda) \geq \ln Z(0) + \lambda \left. \frac{d \ln Z}{d\lambda} \right|_{\lambda=0}. \quad (\text{V.72})$$

Üstteki \mathcal{H}_0 . bakımından beklenen değeri göstermek üzere, $d \ln Z / d\lambda|_{\lambda=0} = \beta \langle \mathcal{H}_0 - \mathcal{H} \rangle^0$ olduğunu görmek kolaydır. $\lambda = 1$ alarak şunu elde ederiz,

$$\ln Z \geq \ln Z(0) + \beta \langle \mathcal{H}_0 \rangle^0 - \beta \langle \mathcal{H} \rangle^0. \quad (\text{V.73})$$

Gibbs eşitsizliği olarak bilinen denklem (V.73), çoğu varyasyonel hesaplamaların temelini teşkil eder. Tipik olarak 'daha basit' olan \mathcal{H}_0 Hamiltonyeni (ve dolayısıyla denklem (V.74)'ün sağ tarafı) çeşitli $\{n_\alpha\}$ parametreleri içerir. $\ln Z$ için en

iyi kestirim, bu parametrelere göre sağ tarafın maksimum değerini bularak elde edilir. Şimdi, bir önceki kısımdaki Q büyük üleşim fonksiyonunun yaklaşık hesabının, n yoğunlukta sert çekirdekli parçacıkların bir gazıyla uyumlu \mathcal{H}_0 ile bir varyasyonel işleme eşit olduğunu kontrol edebiliriz, bunun için (toplamı baskın terimiyle değiştirdikten sonra),

$$\ln Q_0 = \beta\mu N + \ln Z = V \left[n(1 + \beta\mu - \ln(\lambda^3)) + n \ln \left(n^{-1} - \frac{\Omega}{2} \right) \right]. \quad (\text{V.74})$$

$\mathcal{H} - \mathcal{H}_0$ farkı, iki-cisim etkileşmelerinin çekici kısmını içerir. Faz uzayının sert çekirdek etkileşmelerince dışlanmamış olan bölgelerinde \mathcal{H}_0 'deki gaz tekdüze n yoğunluğu ile tanımlanır. Böylece,

$$\beta \langle \mathcal{H}_0 - \mathcal{H} \rangle^0 = \beta V \frac{n^2}{2} u, \quad (\text{V.75})$$

ve

$$\beta P = \frac{\ln Q}{V} \geq \left[n(1 + \beta\mu - \ln(\lambda^3)) + n \ln \left(n^{-1} - \frac{\Omega}{2} \right) \right] + \frac{1}{2} \beta u n^2, \quad (\text{V.76})$$

bu da denklem (V.66) ile aynıdır. n yoğunluğu artık denklem (V.76) 'nin sağ tarafında bir parametredir. n 'e göre maksimize ederek en iyi varyasyonel tahminin elde edilmesi denklem (V.65)'i verir.

V.G İlgili Durumlar

Artık bir seyreltik, etkileşen gazın yüksek sıcaklıklardaki davranışına ilişkin iyi bir pertürbatif anlayışa sahibiz. Daha düşük sıcaklıklarda çekici etkileşmeler sıvı duruma yoğunlaşmaya yol açar. Faz diyagramının nitel davranışı çoğu basit gaz için aynıdır. (P, T) koordinatlarında *kritik nokta* adı verilen bir noktada son bulan, $((V, T)$ düzleminde sıvı ve gaz birlikteliğine karşılık gelen) bir geçiş hattı bulunur. Böylece hiçbir tekillikle karşılaşmadan bir sıvıyı gaz haline dönüştürmek mümkündür. İdeal gaz yasası evrensel, yani malzemedenden bağımsız olduğu için, sıvı/gaz yoğunlaşma fenomeni de dahil etkileşen gazları tanımlayan genel bir evrensel durum denkleminin (muhtemelen daha karmaşık) de var olduğunu ümit edebiliriz. Bu ümit, durum fonksiyonlarının uygun biçimde yeniden ölçeklendirilmesiyle elde edilen bir *ilgili durumlar* kanunu arayışında motivasyon sağlamıştır. Basınç, hacim ve sıcaklık için en doğal ölçek tercihi, kritik noktanın değerleridir (P_c, V_c, T_c) .

Van der Waals denklemi, bir genelleştirilmiş, durum denklemi örneğidir. Bu denklemde kritik nokta $\partial P/\partial V|_T$ ve $\partial^2 P/\partial V^2|_T$ 'yi sıfır olarak alarak bulunur. İlk terim sıvı/gaz izotermelerinin, düz bir arada bulunma kısmının limitidir, ikincisi ise $\kappa_T > 0$ kararlılık koşulundan kaynaklanır (bkz. denklem (I.72)'yi takip eden tartışma). Bu nedenle, kritik nokta koordinatları aşağıdaki bağlı denklemlerin çözümü ile elde edilir,

$$\left\{ \begin{array}{l} P = \frac{k_B T}{v-b} - \frac{a}{v^2} \\ \frac{\partial P}{\partial v} \Big|_T = -\frac{k_B T}{(v-b)^2} + \frac{2a}{v^3} = 0, \\ \frac{\partial^2 P}{\partial v^2} \Big|_T = \frac{2k_B T}{(v-b)^3} - \frac{6a}{v^4} = 0 \end{array} \right. \quad (V.77)$$

burada, $v = V/N$ parçacık başına hacimdir. Bu denklemlerin çözümü şöyledir,

$$\left\{ \begin{array}{l} P_c = \frac{a}{27b^2} \\ v_c = 3b \\ k_B T_c = \frac{8a}{27b} \end{array} \right. \quad (V.78)$$

Doğal olarak, kritik nokta a ve b parametreleri vasıtasıyla mikroskopik Hamiltonyene (örneğin 2-cisim etkileşmesine) bağlıdır. Ancak, P , T , ve v 'yi P_c , T_c ve v_c 'lik birimlerde ölçerek bu bağıllık durumunu kaldırabiliriz. $P_r = P/P_c$, $v_r = v/v_c$, ve $T_r = T/T_c$ olarak ayarlandığında aşağıdaki indirgenmiş van der Waals denklemi elde edilir,

$$P_r = \frac{8}{3} \frac{T_r}{v_r - 1/3} - \frac{3}{v_r^2} \quad (V.79)$$

Dolayısıyla, bir *evrensel* durum denklemi (malzemedan bağımsız) oluşturmuş olduk. Özgün van der Waals denklemi sadece *iki* parametreye bağlı olduğundan, denklem (V.78) bir evrensel boyutsuz oran öngörür,

$$\frac{P_c v_c}{k_B T_c} = \frac{3}{8} = 0.375. \quad (V.80)$$

Deneyssel olarak bu oran 0.28 ile 0.33 aralığında bulunmuştur. Bu nedenle van der Waals denklemi farz edilen evrensel durum denklemi olma yolunda iyi bir aday değildir.

Üç bağımsız kritik koordinatı kullanarak, ve deneyssel verilerin çöküşünden $P_r \equiv p_r(v_r, T_r)$ 'yi bularak, genelleştirilmiş bir denklem oluşturmaya *deneyssel olarak* olarak çalışabiliriz. Böylesi bir yöntemin benzer gazları tanımlamada kısıtlı bir

başarısı vardır; örneğin soy gaz dizisi Ne, Xe, Kr vb. Ancak, farklı gaz tipleri (diatomik, iyonik gibi) oldukça farklı davranışlar sergiler. Hamiltonyenlerin temelindeki farkları göz önüne alırsak bu durum çok şaşırtıcı değildir. Virial açılımdan kesin olarak bildiğimiz bir şey var ki, etkileşen gazın pertürbatif çözümü mikroskopik potansiyelin ayrıntılarına bağlıdır. Bu nedenle tüm sıvı ve gazlar için evrensel bir denklem bulma ümidi teorik ya da deneysel bir temele dayanmamaktadır; her bir durumun kendi mikroskopik Hamiltonyeninden yola çıkarak ayrı ayrı incelenmesi gerekir. Bu yüzden gelecek bölümde açıklandığı üzere kritik nokta çevresinde deneysel veri çökmesinin oldukça iyi çalışması şaşırtıcıdır.

V.H Kritik Nokta Davranışı

Kritik noktalarına yakın gazların evrensel davranışını açıklamak için (P_c, v_c, T_c) etrafındaki izotermi inceleyelim. $T \geq T_c$ için, $P(T, v)$ 'nin v_c çevresindeki bir Taylor açılımı herhangi bir T için şunu verir,

$$P(T, v) = P(T, v_c) + \left. \frac{\partial P}{\partial v} \right|_T (v - v_c) + \frac{1}{2} \left. \frac{\partial^2 P}{\partial v^2} \right|_T (v - v_c)^2 + \frac{1}{6} \left. \frac{\partial^3 P}{\partial v^3} \right|_T (v - v_c)^3 + \dots \quad (\text{V.81})$$

$\left. \frac{\partial P}{\partial v} \right|_T$ ve $\left. \frac{\partial^2 P}{\partial v^2} \right|_T$ 'nin her ikisi de T_c 'de sıfır oldukları için kritik nokta çevresindeki türevlerin açılımı şöyledir,

$$\begin{aligned} P(T, v_c) &= P_c + \alpha(T - T_c) + \mathcal{O}[(T - T_c)^2] \\ \left. \frac{\partial P}{\partial v} \right|_{T, v_c} &= -a(T - T_c) + \mathcal{O}[(T - T_c)^2], \\ \left. \frac{\partial^2 P}{\partial v^2} \right|_{T, v_c} &= b(T - T_c) + \mathcal{O}[(T - T_c)^2], \\ \left. \frac{\partial^3 P}{\partial v^3} \right|_{T_c, v_c} &= -c + \mathcal{O}[(T - T_c)], \end{aligned} \quad (\text{V.82})$$

burada, a , b , ve c maddeye bağlı sabitlerdir. $\delta P \delta v \leq 0$ kararlılık koşulu ($T > T_c$) için $a > 0$ ve ($T = T_c$) için $c > 0$ gerektirir fakat b 'nin işareti hakkında bilgi vermez. Eğer, analitik bir açılım mümkünse kritik noktası çevresinde her türlü gaz izotermelerinin şu genel forma sahip olması gerekir,

$$P(T, v) = P_c + \alpha(T - T_c) - a(T - T_c)(v - v_c) + \frac{b}{2}(T - T_c)(v - v_c)^2 - \frac{c}{6}(v - v_c)^3 + \dots \quad (\text{V.83})$$

Üçüncü ve beşinci terimlerin $(T - T_c) \sim (v - v_c)^2$ için karşılaştırılabilir büyüklükte olduğunu dikkate alınız. Bu koşul sağlandığında dördüncü (ve daha yüksek terimler) göz ardı edilebilir.

• Denklem (V.83)'ün analitik açılımı, kritik nokta yakınındaki davranış için aşağıdaki tahminleri verir:

(a) Gaz sıkışabilirliğinin, kritik izokor (eşoylum eğrisi) ($v = v_c$) boyunca, yüksek sıcaklık tarafından kritik noktaya yaklaşırken şöyle ıraksar,

$$\lim_{T \rightarrow T_c^+} \kappa(T, v_c) = -\frac{1}{v_c} \left. \frac{\partial P}{\partial v} \right|_T^{-1} = \frac{1}{v_c a (T - T_c)}. \quad (\text{V.84})$$

(b) ($T = T_c$) kritik izotermi şöyle davranır,

$$P = P_c - \frac{c}{6}(v - v_c)^3 + \dots \quad (\text{V.85})$$

(c) Denklem (V.83)'ün $T < T_c$ 'ye uygulanamaz olduğu açıkça görülmektedir. Fakat, stabil olmayan izotermelere Maxwell konstrüksiyonunu uygulamak suretiyle düşük sıcaklık tarafı için bilgi elde etmeyi deneyebiliriz. Esasen, boyutsal inceleme, düşük sıcaklık tarafından T_c 'ye yaklaşırken bir arada yer alan sıvı ve gaz fazı özgül hacimlerinin birbirlerine aşağıdaki gibi yaklaştıklarını göstermeye yeterlidir,

$$\lim_{T \rightarrow T_c^-} (v_{\text{gaz}} - v_{\text{sıvı}}) \propto (T_c - T)^{1/2}. \quad (\text{V.86})$$

$T < T_c$ için sıvı–gaz geçişine, yoğunlukta bir süreksizlik ve L latent ısısının açığa çıkması eşlik eder. Bu tür geçiş genellikle süreksiz veya *birinci dereceden* faz geçişi olarak anılır. İki faz arasındaki fark birinci derece geçiş hattının kritik noktada son bulmasıyla kaybolur. Bu noktadaki tekil davranış bir *ikinci derece* veya sürekli geçişe bağlanır. Denklem (V.83)'e ulaşmak için, mekanik kararlılık kısıtları ve analitik izotermeler varsayımı yeterlidir. Halen bilinmeyen katsayıların bulunmasına rağmen, denklem (V.85)-(V.86) kritik noktaya yakın tekillikler için evrensel formlar öngörür ve deneysel verilerle karşılaştırılabilir. Deneysel sonuçlar, gerçekten de tekil davranışa yönelik genel beklentileri doğrulamaktadır ve farklı gazlar için bulunan evrensel sonuçlar şu şekilde özetlenebilir,

(a) Kritik noktaya yaklaşırken sıkışabilirlik şöyle ıraksar,

$$\lim_{T \rightarrow T_c^+} \kappa(T, v_c) \propto (T - T_c)^{-\gamma}, \quad \gamma \approx 1.3 \quad (\text{V.87})$$

(b) Kritik izoterm şöyle davranır,

$$(P - P_c) \propto (v - v_c)^\delta, \quad \delta \approx 5.0 \quad (\text{V.88})$$

(c) Sıvı–gaz yoğunlukları arasındaki fark kritik nokta yakınında şöyle sifıra gider,

$$\lim_{T \rightarrow T_c^-} (\rho_{\text{sıvı}} - \rho_{\text{gaz}}) \propto \lim_{T \rightarrow T_c^-} (v_{\text{gaz}} - v_{\text{sıvı}}) \propto (T_c - T)^\beta, \quad \beta \approx 0.3 \quad (\text{V.89})$$

Sonuçlar açıkça gösteriyor ki, denklem (V.83)'e yol açan, izotermilerin analitikliğine ilişkin varsayım doğru değildir. Denklem (V.88)-(V.89)'da karşımıza çıkan δ , γ , ve β üsleri *kritik indisler* olarak bilinir. Bu üslerin kaynağı, evrenselliği ve sayısal değerlerinin anlaşılması, modern, kritik olaylar teorisinde araştırılan son derece ilgi çekici bir konudur.