

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.E Yoğuşmanın Ortalama Alan Teorisi

İlke olarak, faz ayrışması dahil, etkileşen sistemin tüm özellikleri $Z(T, N)$ veya $Q(T, \mu)$ 'nin hesaplanmasıyla elde edilebilen termodinamik potansiyellerde içerilir. Ancak faz geçişleri, çeşitli durum fonksiyonlarında süreksizliklerle tanımlanır ve üleşim fonksiyonlarında tekilliklerin ortaya çıkmasına karşılık gelir. İlk bakışta, (kısa menzilli etkileşmeler için) bu derece iyi davranışlı integrallerin aşağıdaki gibi hesaplanmasından bir tekil davranışın doğması şaşırtıcıdır,

$$Z(T, N, V) = \int \frac{\prod_{i=1}^N d^3 \vec{p}_i d^3 \vec{q}_i}{N! h^{3N}} \exp \left[-\beta \sum_{i=1}^N \frac{p_i^2}{2m} - \beta \sum_{i < j} \mathcal{V}(\vec{q}_i - \vec{q}_j) \right]. \quad (\text{V.57})$$

İntegralleri pertürbatif olarak almak yerine, şimdi makul bir yaklaşım tasarısı oluşturalım. Potansiyelin sert çekirdek ve çekici kısımlarının katkıları yine ayrı ayrı ele alınır ve üleşim fonksiyonu yaklaşık olarak şöyle yazılır,

$$Z(T, N, V) \approx \frac{1}{N!} \frac{1}{\lambda^{3N}} \underbrace{V(V - \Omega) \cdots (V - (N - 1)\Omega)}_{\text{Dışlanan hacim etkileri}} \exp(-\beta \bar{U}). \quad (\text{V.58})$$

Burada \bar{U} , $n = N/V$ tekdüze yoğunluğu varsayılarak aşağıdaki şekilde elde edilmiş bir ortalama çekim enerjisini temsil eder,

$$\begin{aligned} \bar{U} &= \frac{1}{2} \sum_{i,j} \mathcal{V}_{\text{attr.}}(\vec{q}_i - \vec{q}_j) = \frac{1}{2} \int d^3 \vec{r}_1 d^3 \vec{r}_2 n(\vec{r}_1) n(\vec{r}_2) \mathcal{V}_{\text{attr.}}(\vec{r}_1 - \vec{r}_2) \\ &\approx \frac{n^2}{2} V \int d^3 \vec{r} \mathcal{V}_{\text{attr.}}(\vec{r}) \equiv -\frac{N^2}{2V} u. \end{aligned} \quad (\text{V.59})$$

u parametresi çekici etkileşmelerin net etkisini tanımlar. Denklem (V.58)'de yerine koymak üleşim fonksiyonu için şu yaklaşık ifadeyi doğurur,

$$Z(T, N, V) \approx \frac{(V - N\Omega/2)^N}{N! \lambda^{3N}} \exp \left[\frac{\beta u N^2}{2V} \right]. \quad (\text{V.60})$$

Ortaya çıkan serbest enerjiden,

$$F = -k_B T \ln Z = -N k_B T \ln(V - N\Omega/2) + N k_B T \ln(N/e) + 3N k_B T \ln \lambda - \frac{u N^2}{2V}, \quad (\text{V.61})$$

kanonik topluluktaki basınç için ifadeyi aşağıdaki gibi elde ederiz,

$$P_{\text{can}} = - \left. \frac{\partial F}{\partial V} \right|_{T, N} = \frac{N k_B T}{V - N\Omega/2} - \frac{u N^2}{2V^2}. \quad (\text{V.62})$$

Çarpıcı biçimde, tekdüze yoğunluk yaklaşımı, van der Waals durum denklemini üretir. Ancak, şimdi bu yaklaşımın öz tutarlılığını kontrol edelim. κ_T pozitif olduğu sürece

denklem (V.54), yoğunluk varyansının büyük hacimler için $\langle n^2 \rangle_c = k_B T n^2 \kappa_T / V$ olarak sifıra gitmesini gerektirir. Fakat κ_T , T_c 'de ıraksar ve daha düşük sıcaklıklarda negatifliği daha önceki bölümde tartışıldığı gibi yoğunluk dalgalanmalarına doğru bir kararsızlığı gerektirir. Yoğuşma gerçekleştiğinde, yüksek (sıvı) ve düşük (gaz) yoğunluk durumlarına doğru faz ayrımı söz konusu olur ve tek tip yoğunluk varsayımı doğru olmaktan çıkar. *Büyük kanonik toplulukta* bu zorluğun üstesinden gelinir. Kimyasal potansiyel sabitlendiğinde bu topluluktaki parçacık sayısı (ve dolayısıyla yoğunluk) otomatik olarak uygun fazınkine ayarlanır.

Tek tip yoğunluk varsayımı hem sıvı hem gaz fazları için doğru olduğuna göre büyük üleşim fonksiyonunu hesaplamak için denklem (V.59) ve (V.60)'ın yaklaşımlarını kullanabiliriz,

$$Q(T, \mu, V) = \sum_{N=0}^{\infty} e^{\beta \mu N} Z(T, N, V) \approx \sum_{N=0}^{\infty} \exp \left[N \ln \left(\frac{V}{N} - \frac{\Omega}{2} \right) + \frac{\beta u N^2}{2V} + \Delta N \right], \quad (\text{V.63})$$

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 yoğuşmaya 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 malzemedan bağımsız olduğu için, sıvı/gaz yoğuşma 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,

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

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

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

Deneysel 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 deneysel verilerin çöküşünden $P_r \equiv p_r(v_r, T_r)$ 'yi bularak, genelleştirilmiş bir denklem oluşturmaya *deneysel 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,

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

$\partial P / \partial v|_T$ ve $\partial^2 P / \partial v^2|_T$ 'nin her ikisi de T_c 'de sıfır oldukları için kritik nokta çevresindeki türevlerin açılımı şöyledir,

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

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 (eş oylum 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 izoterm 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 iraksar,

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

(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, izotermelerin 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.