

BOLTZMAN İSTATİSTİĞİNİN UYGULAMALARI

Kanonik Topluluk:

$$P_i \propto e^{-E_i/kT}$$

T mutlak sıcaklığındaki bir ısı haznesi ile ısısal dengede olan bir A sistemi bir (i) mikrodurumunda E_i enerjisi ile bulunma olasılığı.

$$P_i = e^{-E_i/kT} / \sum_i e^{-E_i/kT}$$

süreklili notasyonda $\left\{ \begin{array}{l} i \rightarrow (q, p) \\ \sum_i \rightarrow \frac{1}{h^{3N}} \int d^{3N}q \int d^{3N}p \end{array} \right.$

$$P_K(q, p) = \frac{e^{-\beta H(q, p)}}{\frac{1}{h^{3N}} \int d^{3N}q \int d^{3N}p e^{-\beta H(q, p)}}$$

Ⓚanonik faz-uzay yoğunluğu. (tüm mikrodurumlar üzerinden)

$$u = \langle E_i \rangle = \frac{\sum_i E_i e^{-\beta E_i}}{\sum_i e^{-\beta E_i}} ; Z = \sum_i e^{-\beta E_i}$$

Zustandssumme

$$= - \frac{\partial}{\partial \beta} \ln \sum_i e^{-\beta E_i} = - \frac{\partial}{\partial \beta} \ln Z$$

$S = -k \ln \mathcal{P}_K$ entropisinin topluluk ortalaması

$$S = \langle -k \ln \mathcal{P}_K \rangle = \frac{1}{h^{3N}} \int d^{3N}q d^{3N}p \mathcal{P}_K(q, p) (-k \ln \mathcal{P}_K(q, p))$$

$$Z = \frac{1}{h^{3N}} \int d^{3N}q d^{3N}p e^{-\beta H(q, p)}$$

$$\mathcal{P}_K(q, p) = \frac{e^{-\beta H(q, p)}}{Z}$$

$$S = \frac{1}{h^{3N}} \int d^{3N}q d^{3N}p \mathcal{P}_K(q, p) [k\beta H + k \ln Z]$$

$$= k\beta \langle H \rangle + k \ln Z$$

$$= k\beta U + k \ln Z$$

$$\frac{\partial S}{\partial U} = \frac{1}{T} \text{ idi } \Rightarrow \frac{\partial S}{\partial U} = kU \frac{\partial \beta}{\partial U} + k\beta + \frac{\partial}{\partial U} (k \ln Z)$$

$$\textcircled{\#} \frac{\partial}{\partial \beta} (k \ln Z) = \frac{k}{Z} \left(- \sum_i E_i e^{-\beta E_i} \right) = -kU$$

$$\frac{\partial}{\partial U} (k \ln Z) = \frac{\partial}{\partial \beta} (k \ln Z) \frac{\partial \beta}{\partial U} = -kU \frac{\partial \beta}{\partial U}$$

$$\Rightarrow \frac{\partial S}{\partial U} = \frac{1}{T} ; S = k\beta U + k \ln Z$$

$$\Rightarrow U - TS = -kT \ln Z \Rightarrow F(T, V, N) = -kT \ln Z(T, V, N)$$

Boltzmann İstatistiğinde kuantum sist.'leri :

Şimdiye dek öğrendiklerimizin kuantum mekaniksel sistemlere nasıl uygulanabildiğini göstermek istiyoruz. (kuantum mekaniksel parçacıkların ayırtedilemezliğini hesaba katmaktasınız !!!)

$$E_n = \hbar \omega \left(n + \frac{1}{2} \right) \quad n = 0, 1, 2, \dots$$

Tek bir osilatör için kanonik faz-uzay yoğunluğu;

$$\mathcal{P}(q, p) = \frac{e^{-\beta H(p, q)}}{Z(T, V, 1)}$$

$$Z(T, V, 1) = \frac{1}{h} \int dq dp e^{-\beta H(p, q)}$$

$$\mathcal{P}_n = \frac{e^{-\beta E_n}}{Z(T, V, 1)} \quad Z(T, V, 1) = \sum_n e^{-\beta E_n}$$

Osilatörün n kuantum sayılı bir kuantum durumunda bulunma şansı olasılığı.

parçacıkların ayırtedilebilir olduğu etileşmeyen sistemler için

$$Z(T, V, N) = \{ Z(T, V, 1) \}^N$$

Toplam enerji : tüm tek-parçacık enerjilerinin toplamı.

$$E_{n_1, n_2, \dots, n_N} = E_{n_1} + \dots + E_{n_N}$$

$$\begin{aligned} Z(T, V, N) &= \sum_{n_1, \dots, n_N} e^{-\beta \sum_i E_{n_i}} = \prod_i \sum_{n_i} e^{-\beta E_{n_i}} \\ &= [Z(T, V, 1)]^N \end{aligned}$$

4)

$$Z(T, V, N) = \frac{1}{N!} [Z(T, V, 1)]^N$$

ayr-tearlemiyen paracukler iah Gibbs fakt6ri.

Termodinamik 6zellikleri belirlemek iah

$$F(T, V, N) = -kT \ln Z(T, V, N)$$

6rnek: N kuantum mekaniksel harmonik osilat6r.

$$Z(T, V, 1) = \sum_n e^{-\beta \epsilon_n} = \sum_{n=0}^{\infty} e^{-\beta \hbar \omega (n+1/2)}$$

$$= e^{-\beta \hbar \omega / 2} \sum_{n=0}^{\infty} (e^{-\beta \hbar \omega})^n = \frac{e^{-\beta \hbar \omega / 2}}{1 - e^{-\beta \hbar \omega}}$$

$$= \frac{1}{e^{\beta \hbar \omega / 2} - e^{-\beta \hbar \omega / 2}} = \left[2 \sinh\left(\frac{\beta \hbar \omega}{2}\right) \right]^{-1}$$

$$Z(T, V, N) = [Z(T, V, 1)]^N = \frac{1}{\left[2 \sinh\left(\frac{\beta \hbar \omega}{2}\right) \right]^N}$$

$$F(T, V, N) = NkT \ln \left\{ 2 \sinh\left(\frac{\beta \hbar \omega}{2}\right) \right\}$$

$$= \frac{N \hbar \omega}{2} + NkT \ln [1 - e^{-\beta \hbar \omega}]$$

0, sifir -nokta enerjisi.

$$\mu = \left. \frac{\partial F}{\partial N} \right|_{T, V} = \frac{F}{N}, \quad p = - \left. \frac{\partial F}{\partial V} \right|_{T, N} = 0 \quad (\text{6skeme hareketi yok})$$

BS K

$$U = F + TS$$

$$S = - \left. \frac{\partial F}{\partial T} \right|_{V, N} = Nk \left[\frac{\beta \hbar \omega}{2} \coth \left(\frac{\beta \hbar \omega}{2} \right) - \ln \left\{ 2 \sinh \left(\frac{\beta \hbar \omega}{2} \right) \right\} \right]$$

$$= Nk \left[\frac{\beta \hbar \omega}{e^{\beta \hbar \omega} - 1} - \ln \{ 1 - e^{-\beta \hbar \omega} \} \right]$$

$$U = F + TS = N \hbar \omega \left[\frac{1}{2} + \frac{1}{e^{\beta \hbar \omega} - 1} \right]$$

$$U = N \langle \epsilon_n \rangle \quad \langle \epsilon_n \rangle = \hbar \omega \left[\frac{1}{2} + \frac{1}{e^{\beta \hbar \omega} - 1} \right]$$

$$\langle \epsilon_n \rangle = \hbar \omega \left(\langle n \rangle + \frac{1}{2} \right)$$

quantum mekaniksel sistemler için eşbölünüm teoremi geçerli de $\ddot{g}$ il.

$$\Rightarrow \langle n \rangle = \frac{1}{e^{\beta \hbar \omega} - 1} \quad \text{ort. kuantum saym.}$$

$$U_{\text{klasik}} = NkT \quad (\text{eşbölünüm teoremi})$$

$\langle \epsilon_n \rangle$ şuradan da hesaplanabilir

$$\langle \epsilon_n \rangle = \frac{1}{Z} \sum_n \epsilon_n e^{-\beta \epsilon_n} = \frac{1}{Z} \sum_n \hbar \omega \left(n + \frac{1}{2} \right) e^{-\beta \epsilon_n}$$

$$= \frac{\hbar \omega}{Z} \left\{ \underbrace{\sum_{n=0}^{\infty} n e^{-\beta \epsilon_n}}_1 + \frac{1}{2} \sum_{n=0}^{\infty} e^{-\beta \epsilon_n} \right\} = \frac{1}{2} Z$$

(6)

$$1.) = \sum_{n=0}^{\infty} n e^{-\beta \hbar \omega (n + \frac{1}{2})}$$

$$= e^{-\beta \hbar \omega / 2} \sum_{n=0}^{\infty} n e^{-\beta \hbar \omega n} = e^{-\beta \hbar \omega / 2} \sum_{n=0}^{\infty} n (e^{-\beta \hbar \omega})^n$$

$$= e^{-\beta \hbar \omega / 2} \frac{e^{-\beta \hbar \omega}}{(1 - e^{-\beta \hbar \omega})^2}$$

$$\langle \varepsilon_n \rangle = \frac{\hbar \omega}{2} + \frac{\hbar \omega}{2} \frac{e^{-\beta \hbar \omega / 2} e^{-\beta \hbar \omega}}{(1 - e^{-\beta \hbar \omega})^2}$$

$$= \hbar \omega \left(\frac{1}{2} + \langle n \rangle \right) = \hbar \omega \left(\frac{1}{2} + \frac{1}{e^{\beta \hbar \omega} - 1} \right)$$

$T \rightarrow \infty$ ($\beta \hbar \omega \rightarrow 0$) yüksek sıcaklık limiti:

$$U = \frac{N \hbar \omega}{2} + N \hbar \omega \left\{ \frac{1}{(1 + \beta \hbar \omega + \frac{1}{2} (\beta \hbar \omega)^2 + \dots) - 1} \right\}$$

$$\approx \frac{N \hbar \omega}{2} + N \hbar \omega \frac{1}{\beta \hbar \omega (1 + \frac{1}{2} \beta \hbar \omega + \dots)}$$

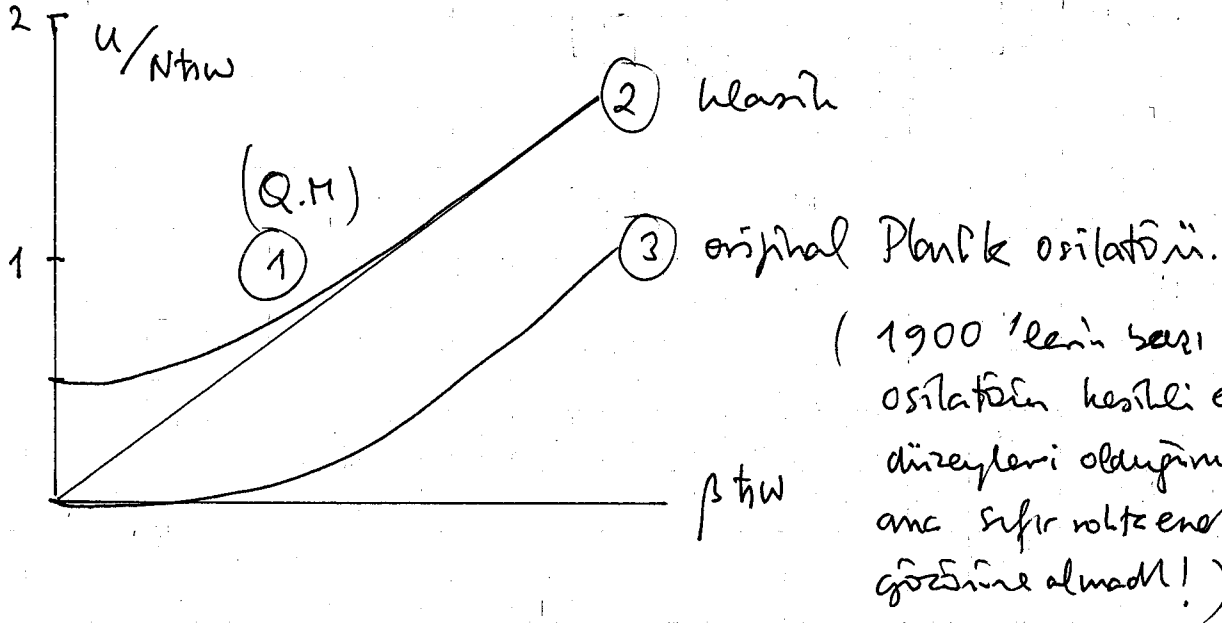
$$\approx \frac{N \hbar \omega}{2} + \frac{N}{\beta} \left(1 - \frac{1}{2} \beta \hbar \omega + \dots \right)$$

$$\approx N k T + \dots$$

$\beta \hbar \omega$: osilatörün kT ort. termel enerjisiye uyusla enerji düzeylerindeki Oranı ölçtüğünden dolayı kT yüksek ise keskin enerji düzeyi yeralmaz.

$T \rightarrow 0$ ($\beta \hbar \omega \rightarrow \infty$) alçak sıcaklık limiti:

$$U \approx \frac{N \hbar \omega}{2} \quad \text{taban durumu.}$$



kuantum-mekanik osilatörün ısı sığam da klasik değerden büyük sarmalar gösterir.

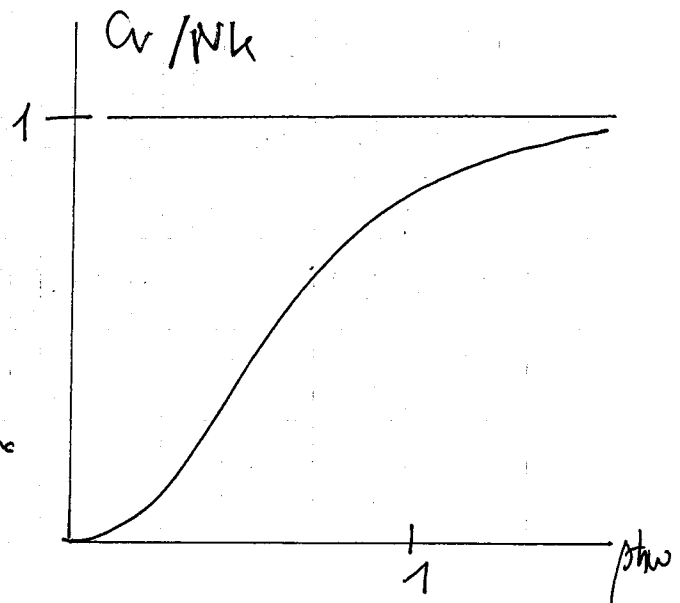
$$C_V^{kl} = C_p^{kl} = Nk \quad \text{idi}$$

$$C_V = \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_{N,V} = Nk (\beta \hbar \omega)^2 \frac{e^{\beta \hbar \omega}}{(e^{\beta \hbar \omega} - 1)^2}$$

$$\beta \hbar \omega \rightarrow 0 \quad C_V = C_V^{kl} = Nk$$

$$\beta \hbar \omega \rightarrow \infty \quad C_V \rightarrow x^2 e^{-x} \rightarrow 0$$

$kT \ll \hbar \omega$ bir osil. daha yüksek bir uyarması durumunda bulunamaz böylece sist. m harmoni tarafından verilen kT enerjisi: seçime imkânı sahip değildir



8

N osilatör sisteminin durum yoğunluğu harici gelen ısı iletim fonksiyonudur.

$$Z(T, V, N) = \left[\frac{e^{-\beta \hbar \omega / 2}}{1 - e^{-\beta \hbar \omega}} \right]^N$$

$$\frac{1}{(1-x)^N} = \sum_{l=0}^{\infty} \binom{l+N-1}{l} x^l$$

$$Z(T, V, N) = \sum_{l=0}^{\infty} \binom{l+N-1}{l} e^{-\beta \hbar \omega l - \beta \hbar \omega / 2} = e^{-\beta \hbar \omega \left(\frac{N}{2} + l \right)}$$

$$= \int dE g(E) e^{-\beta E}$$

$$\downarrow$$

$$= \sum_l g_l e^{-\beta E_l}$$

$$E_l = \hbar \omega \left(l + \frac{N}{2} \right)$$

$$g_l = \binom{l+N-1}{l}$$

= 0 nokta enerjisi (N kuantum)
+
 $\hbar \omega$ enerjisi l kuantu.

N adet ayrılmaz osilatör arasında ayrılmaz enerji kuantalarını dağıtmanın yolu.

(9)

l eşit top alalım ve N kutuya dağıtalım ve bunu yapmanın farklı yollarını hesaplayalım.

⑧ bir kutuyu tek bir top değil (l) top kombinatlı boş kесе gideki kutular boş kalabilir.

⑨ l topun $(N-1)$ girişi ile N kutuya koyabiliriz.

$$\begin{array}{c} \cdot \cdot | \cdot | | \cdot \cdot | \dots \quad (9 \text{ top } 5 \text{ kutu } 4 \text{ girişi}) \\ \cdot | \cdot \cdot | \cdot | \dots | \dots \quad (N+l-1)! \\ | | \dots | | \end{array}$$

$$\frac{(N+l-1)!}{l! (N-1)!} = \binom{N+l-1}{l} = g(N, l)$$

$\swarrow$ topların permutasyon sayısı $\nwarrow$ girişlerin perm. sayısı

⑩ $S = k \ln \Omega \quad N \gg 1 \quad \text{Stirling formülü } \ln n! = n \ln n - n$

$$= k(l+N) \ln(l+N) - l \ln l - N \ln N$$

$$l = \frac{F}{\hbar \omega} - \frac{N}{2}$$

$$S = k \left(\frac{F}{\hbar \omega} + \frac{N}{2} \right) \ln \left\{ \frac{F}{\hbar \omega} + \frac{N}{2} \right\} - k \left(\frac{F}{\hbar \omega} - \frac{N}{2} \right) \ln \left\{ \frac{F}{\hbar \omega} - \frac{N}{2} \right\} - N \ln N$$

$$\frac{1}{T} = \frac{\partial S}{\partial E} \bigg|_{N, V} = \frac{k}{\hbar \omega} \ln \frac{F + \frac{N \hbar \omega}{2}}{F - \frac{N \hbar \omega}{2}} \Rightarrow F = \frac{N \hbar \omega}{2} \frac{e^{\beta \hbar \omega} + 1}{e^{\beta \hbar \omega} - 1}$$

(10)

Paramagnetizma:

Coğm maddenin atomlarının daimi bir $\vec{\mu}$ magnetik dipol momenti olacağı bilhik. Böyle bir madde $\vec{H}$ gibi bir dış magnetik alana konular ise, dipol alan doğrultusuna yönelmeye çalışır, böylece potansiyel enerji $-\vec{\mu} \cdot \vec{H}$ (en düşük enerji ileri).

D_m : maddenin toplam magnetik momenti.

Gök yühreli sıcaklık limitinde tüm dipoller istatistiksel olarak dağılmışlardır ve hepsi birbirini yoheder. Öyleki, $D_m = 0$ olur. Sönel sıcaklık ve sönel magnetik alanda $\langle D_m \rangle$ ort. top. magnetik moment bu ileri ve değerin oranına yer alır.

$$E = - \sum_{i=1}^N \vec{\mu}_i \cdot \vec{H}$$

$\vec{H} \uparrow \uparrow \hat{z}$ ise her bir dipolin yönelimi $\{\theta_i, \phi_i\}$ polar açılar ile ifade edilir.

$$Z(T, H, N) = \int d\Omega_1 \int d\Omega_2 \dots \int d\Omega_N e^{\beta \mu H \sum_{i=1}^N \cos \theta_i}$$

$$\vec{\mu}_i \cdot \vec{H} = \mu_z H \cos \theta_i$$

$$Z(T, H, N) = [Z(T, H, 1)]^N \quad Z(T, H, 1) = \int d\Omega e^{\beta \mu H \cos \theta}$$

$$\cos \theta = x$$

$$\Rightarrow Z(T, H, 1) = \int_0^{2\pi} d\phi \int_0^\pi e^{\beta \mu H \cos \theta} \sin \theta d\theta$$

$$= 2\pi \int_{-1}^1 dx e^{\beta \mu H x}$$

$$= \frac{2\pi}{\beta \mu H} (e^{\beta \mu H} - e^{-\beta \mu H}) = 4\pi \frac{\sinh(\beta \mu H)}{\beta \mu H}$$

BOLTZMAN İSTATİSTİĞİNİN UYGULAMALARI

Boltzman istatistiğinde Kuantum sistemleri:

Şimdiye dek öğrendiklerimizin kuantum mekaniksel sistemlere nasıl uygulandığını göstermek istiyoruz. (kuantum mekaniksel parçacıkların ayırtılabilirliğini hesaba katmadan)

$$E_n = \hbar \omega \left(n + \frac{1}{2} \right) \quad n = 0, 1, 2, \dots$$

Tek bir osilatör için kanonik faz-uzay yoğunluğu,

$$\rho(q, p) = \frac{e^{-\beta H(p, q)}}{Z(T, V, 1)}$$

$$\mathcal{S} \rightarrow \mathcal{P}$$

$$Z(T, V, 1) = \frac{1}{h} \int dq \int dp e^{-\beta H(p, q)}$$

$$p_n \equiv \mathcal{P}_n = \frac{e^{-\beta E_n}}{Z(T, V, 1)} \quad Z(T, V, 1) = \sum_n e^{-\beta E_n}$$

n kuantum sayısı bir kuantum durumunda olma olasılığı.

2)

parçacıkların ayırılabilir olduğu etkileşmeyen sistemler için

$$Z(T, V, N) = [Z(T, V, 1)]^N$$

toplam enerji tüm tek parçacık enerjilerinin bir toplamıdır:

$$E_{n_1, n_2, \dots, n_N} = \epsilon_{n_1} + \epsilon_{n_2} + \dots + \epsilon_{n_N}$$

Ayrılabilir parçacıklar için

$$\begin{aligned} Z(T, V, N) &= \sum_{n_1, n_2, \dots, n_N} e^{-\beta \sum_i \epsilon_{n_i}} \\ &= \sum_{n_1} e^{-\beta \epsilon_{n_1}} \dots \sum_{n_N} e^{-\beta \epsilon_{n_N}} \\ &= [Z(T, V, 1)]^N \end{aligned}$$

$$\left(= \frac{1}{N!} [Z(T, V, 1)]^N \right)$$

(Gibbs faktörü ayrılabilir parçacıklar için eklenmeli)

Termodinamik özellikleri belirlemek için

$$F(T, V, N) = -kT \ln Z(T, V, N)$$

(3)

Örnek: N kuantum mekaniksel harmonik osilatör.

$$\begin{aligned}
 Z(T, V, 1) &= \sum_n e^{-\beta E_n} = \sum_{n=0}^{\infty} e^{-\beta \hbar \omega (n + \frac{1}{2})} \\
 &= e^{-\beta \hbar \omega / 2} \sum_{n=0}^{\infty} (e^{-\beta \hbar \omega})^n \\
 &= \frac{e^{-\beta \hbar \omega / 2}}{1 - e^{-\beta \hbar \omega}} = \frac{1}{e^{\beta \hbar \omega / 2} - e^{-\beta \hbar \omega / 2}} \\
 &= \left[2 \sinh\left(\frac{\beta \hbar \omega}{2}\right) \right]^{-1}
 \end{aligned}$$

$$Z(T, V, N) = [Z(T, V, 1)]^N = \frac{1}{[2 \sinh(\frac{\beta \hbar \omega}{2})]^N}$$

(Ayrıştırılabilir.)

$$\begin{aligned}
 F(T, V, N) &= NkT \ln \left\{ 2 \sinh\left(\frac{\beta \hbar \omega}{2}\right) \right\} \\
 &= \frac{N}{2} \hbar \omega + NkT \ln \{ 1 - e^{-\beta \hbar \omega} \}
 \end{aligned}$$

↖
0 nokta enerjisi.

$$\mu = \left. \frac{\partial F}{\partial N} \right|_{T, V} = \frac{F}{N}$$

$$p = - \left. \frac{\partial F}{\partial V} \right|_{T, N} = 0 \quad (\text{teleme hareketi yok!})$$

9

$$U = F + TS$$

$$S = - \left. \frac{\partial F}{\partial T} \right|_{V, N} = Nk \left[\frac{\beta \hbar \omega}{2} \coth \left(\frac{\beta \hbar \omega}{2} \right) - \ln \left\{ 2 \sinh \left(\frac{\beta \hbar \omega}{2} \right) \right\} \right]$$

$$= Nk \left[\frac{\beta \hbar \omega}{e^{\beta \hbar \omega} - 1} - \ln \left\{ 1 - e^{-\beta \hbar \omega} \right\} \right]$$

$$U = F + TS = N \hbar \omega \left[\frac{1}{2} + \frac{1}{e^{\beta \hbar \omega} - 1} \right]$$

↙
0 nokta enerjisi

$$U = N \langle E_n \rangle \quad \langle E_n \rangle = \hbar \omega \left[\frac{1}{2} + \frac{1}{e^{\beta \hbar \omega} - 1} \right]$$

$$\langle E_n \rangle = \left(\langle n \rangle + \frac{1}{2} \right) \hbar \omega$$

$$\Rightarrow \langle n \rangle = \frac{1}{e^{\beta \hbar \omega} - 1}$$

↙
ort. - kuantum sayisi.

≠ kuantum

mekaniksel ısıt. ile
eşleşen teorini
gösteri değıl.

$$U_{ce} = NkT \quad (\text{eşleşen teorini})$$

(5)

$\langle \epsilon_n \rangle$ şurada da hesaplanabilir:

$$\langle \epsilon_n \rangle = \frac{1}{Z} \sum_{n=0}^{\infty} \epsilon_n e^{-\beta \epsilon_n} = \frac{1}{Z} \sum_n \hbar \omega \left(n + \frac{1}{2} \right) \cdot e^{-\beta \epsilon_n}$$

$$= \frac{\hbar \omega}{Z} \left\{ \underbrace{\sum_{n=0}^{\infty} n e^{-\beta \epsilon_n}}_{1.} + \frac{1}{2} \underbrace{\sum_{n=0}^{\infty} e^{-\beta \epsilon_n}}_{2. = \frac{1}{2} Z} \right\}$$

$$1. = \sum_{n=0}^{\infty} n e^{-\beta \hbar \omega (n + \frac{1}{2})}$$

$$= e^{-\beta \hbar \omega / 2} \sum_{n=0}^{\infty} n e^{-\beta \hbar \omega n} = e^{-\beta \hbar \omega / 2} \frac{e^{-\beta \hbar \omega}}{(1 - e^{-\beta \hbar \omega})^2}$$

$$\langle \epsilon_n \rangle = \frac{\hbar \omega}{2} + \frac{\hbar \omega}{Z} e^{-\beta \hbar \omega / 2} \frac{e^{-\beta \hbar \omega}}{(1 - e^{-\beta \hbar \omega})^2}$$

$$= \hbar \omega \left(\frac{1}{2} + \langle n \rangle \right) = \hbar \omega \left(\frac{1}{2} + \frac{1}{e^{\beta \hbar \omega} - 1} \right)$$

$T \rightarrow \infty$ ($\beta \hbar \omega \rightarrow 0$) yüksek sıcaklık limitinde

$$U = \frac{N \hbar \omega}{2} + N \hbar \omega \left[\frac{1}{(1 + \beta \hbar \omega + \frac{1}{2} (\beta \hbar \omega)^2 + \dots) - 1} \right]$$

$$\approx \frac{N \hbar \omega}{2} + N \hbar \omega \left[\frac{1}{\beta \hbar \omega (1 + \frac{1}{2} \beta \hbar \omega + \dots)} \right]$$

6

$$u \approx \frac{N}{2} \hbar \omega + \frac{N}{\beta} \left(1 - \frac{1}{2} \beta \hbar \omega + \dots \right)$$

$$\approx \frac{N}{2} \hbar \omega + \frac{N}{\beta} \left(1 - \frac{1}{2} \beta \hbar \omega \right)$$

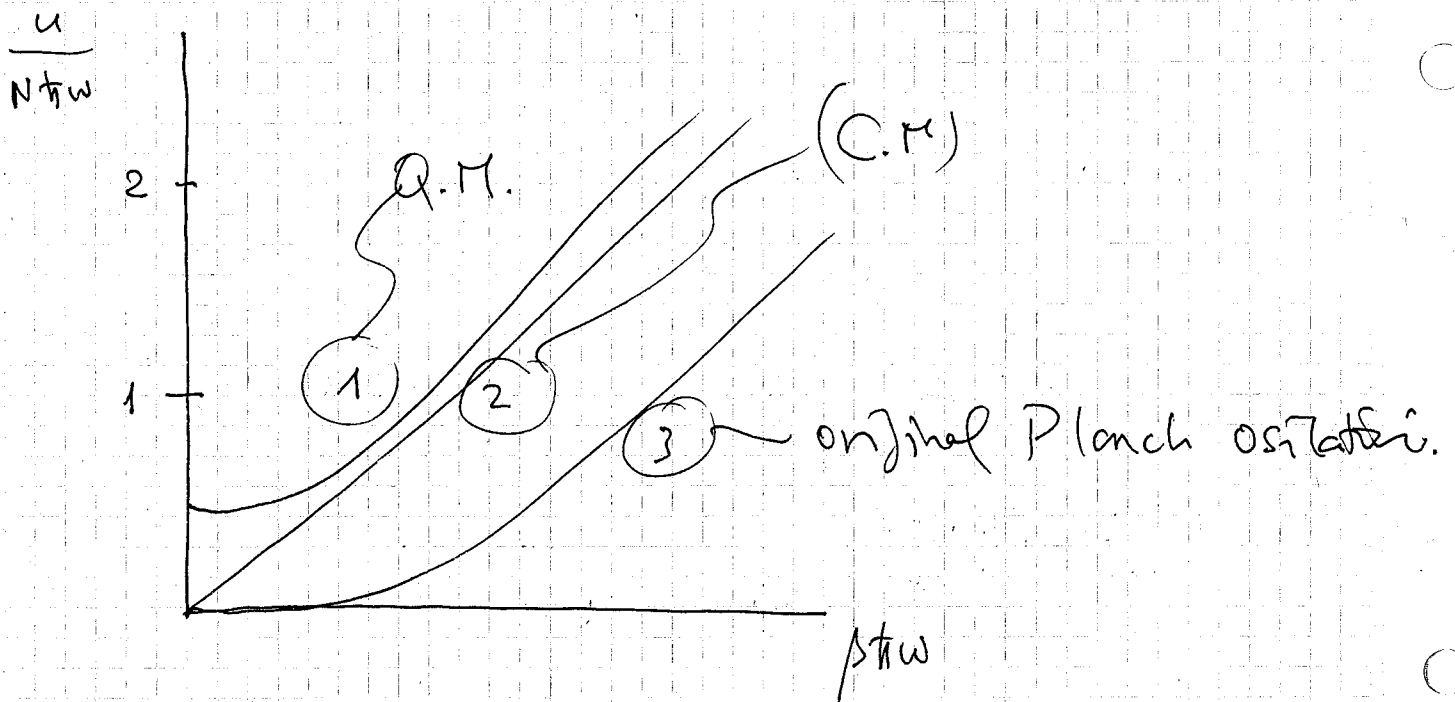
$$\approx N k T + \dots$$

$\beta \hbar \omega$: osilasyon kT ort. termal enerjisi ile $\hbar \omega$ enerji düzeylerindeki ortalama ΔE

kT yavaş $\Rightarrow$ kesikli enerji spektrumu
yazılmaz.

$$T \rightarrow 0 \quad (\beta \hbar \omega \rightarrow \infty)$$

$$\Rightarrow u \approx \frac{N}{2} \hbar \omega \quad (\text{taban durumu})$$



1900 'lerin başında Planck bir siyah cisim thermal ısıması ile ilişkili olarak osilatörler için kesilli enerji düzeyleri olduğunu ilk kez ortaya koydu. Ama bulunduğumuz somuca ters olarak bir ağırlık-rolitz enerjisi dağılımı. 1924 'de Schrödinger denklemini kurduktan sonra çözümleri kaldırıldı.

Kuantum mek. osilatörlerin ısı sırası da klasik değerlerden büyük sapmalar gösteriyordu:

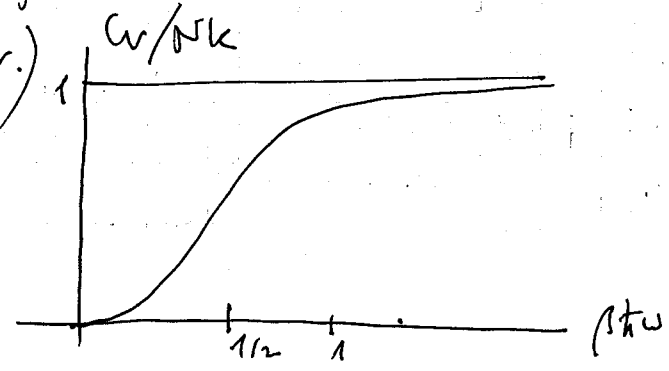
$$C_v^cl = C_p^cl = Nk$$

$$C_v = \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_{N,V} = Nk (\beta \hbar \omega)^2 \frac{e^{\beta \hbar \omega}}{(e^{\beta \hbar \omega} - 1)^2}$$

$\beta \hbar \omega \rightarrow 0 \Rightarrow C_v = C_v^cl$ yüksek sıcaklık

$\beta \hbar \omega \rightarrow \infty \Rightarrow C_v \rightarrow x^2 e^{-x} \rightarrow 0$

(thermal enerji $kT \ll \hbar \omega \Rightarrow$ bir osilatör daha yüksek bir uyarılmış durumda bulunmaz. Böylece sistem ısı kazınca tarafından verilecek LT enerjisini soğutma imkanı sahip değildir.)



8

N osilatör sist. 'nın durum yoğunluğuna karşı gelen bölün-
sün formülünün hesaplanmı. aq-ctırılmalı.

$$Z(T, V, N) = \left[\frac{e^{-\beta \hbar \omega / 2}}{1 - e^{-\beta \hbar \omega}} \right]^N$$

$$\frac{1}{(1-x)^N} = \sum_{l=0}^{\infty} \binom{-N}{l} (-1)^l x^l \quad \text{Binom açılımı.}$$

$$= \sum_{l=0}^{\infty} \binom{l+N-1}{l} x^l$$

$$\Rightarrow Z(T, V, N) = \sum_{l=0}^{\infty} \binom{l+N-1}{l} e^{-\beta \hbar \omega \left(\frac{N}{2} + l \right)}$$

$$Z(T, V, N) = \int dE g(E) e^{-\beta E}$$

↓

$$= \sum_l g_l e^{-\beta E_l}$$

$$E_l = \hbar \omega \left(l + \frac{N}{2} \right) \quad g_l = \binom{l+N-1}{l}$$

0 nokta enerjisi + $\hbar \omega$ enerjisi
(N kuantum) l kuantum

N adet ayntedilebilir os.
arısında bu ayntedilebilir enerji
kuantlarını dağıtmanın yolu.

KANONİK TOPLULUK

$P_i \propto e^{-E_i/kT}$ (bir ısı haznesi ile ısısal dengede olan bir A sistemini E_i enerjili bir (i) mikrodurumunda bulmanın olasılığı.)

$$P_i = e^{-E_i/kT} / \sum_i e^{-E_i/kT}$$

sürekli notasyonda $i \rightarrow (q, p)$

$$\sum_i \rightarrow \frac{1}{h^{3N}} \int d^{3N}q \int d^{3N}p$$

$$P_K(q, p) = \frac{e^{-\beta H(q, p)}}{\frac{1}{h^{3N}} \int d^{3N}q \int d^{3N}p e^{-\beta H(q, p)}}$$

kanonik faz-uzay yoğunluğu.

$$u = \langle E_i \rangle = \frac{\sum_i E_i e^{-\beta E_i}}{\sum_i e^{-\beta E_i}} ; Z = \sum_i e^{-\beta E_i}$$

Zustandssumme

$\sum_i$: mümkün tüm mikrodurumlar üzerinden

$$\beta = - \frac{\partial}{\partial p} \ln \sum_i e^{-\beta E_i} = - \frac{\partial}{\partial p} \ln Z$$

②

$-k \ln p_k \rightarrow S$ entropi topluluk ortalaması

$$S = \langle -k \ln p_k \rangle = \frac{1}{h^{3N}} \int d^3q d^3p p_k(q, p) (-k \ln p_k(q, p))$$

$$Z = \frac{1}{h^{3N}} \int d^3q d^3p e^{-\beta H(q, p)}$$

$$p_k(q, p) = \frac{e^{-\beta H(q, p)}}{Z}$$

$$\Rightarrow S = \frac{1}{h^{3N}} \int d^3q \int d^3p p_k(q, p) [k\beta H(q, p) + k \ln Z]$$

$$= k\beta \langle H \rangle + k \ln Z$$

$$= k\beta U + k \ln Z$$

$$\frac{\partial S}{\partial U} = \frac{1}{T} \quad \text{idi} \Rightarrow \frac{1}{T} = kU \frac{\partial \beta}{\partial U} + k\beta + \frac{\partial}{\partial U} (k \ln Z)$$

$$\frac{\partial}{\partial U} (k \ln Z) = \frac{\partial}{\partial \beta} (k \ln Z) \frac{\partial \beta}{\partial U}$$

$$\frac{\partial}{\partial \beta} (k \ln Z) = \frac{k}{Z} \left(- \sum_i E_i e^{-\beta E_i} \right) = -kU$$

$$\Rightarrow \frac{\partial}{\partial U} (k \ln Z) = -kU \frac{\partial \beta}{\partial U} \Rightarrow \frac{\partial S}{\partial U} = k\beta = \frac{1}{T}$$

BS K

$$S = k_B \ln \Omega + k_B \ln Z$$

$$\Rightarrow U - TS = -k_B T \ln Z = F(T, V, N)$$

$$F(T, V, N) = -k_B T \ln Z(T, V, N)$$

BS K