

1. Εισαγωγή

Η παρατήρηση της συμπεριφοράς της ύλης οδήγησε στην ανάπτυξη της θερμοδυναμικής για καταστάσεις ισορροπίας. Η συσσώρευση γνώσης, που προέκυψε από την απόκριση της φύσης σε πειραματικές διεργασίες, αλλά και από την επινόηση φυσικών μεγεθών, οδήγησε στην ανάπτυξη της θεωρίας με κατάλληλο μαθηματικό υπόβαθρο. Η θερμοδυναμική ολοκληρώθηκε ως κλειστή (φαινομενολογική) θεωρία που συσχετίζει τις φυσικές μεταβλητές οι οποίες χαρακτηρίζουν τις καταστάσεις της ύλης στην ισορροπία. Βασίζεται στο πείραμα για την αναγνώριση (με οικονομία) ενός ελάχιστου αριθμού σχέσεων μεταξύ των μεταβλητών (όπως οι καταστατικές εξισώσεις) μέσω των οποίων μπορούν να παραχθούν όλες οι θερμοδυναμικές ιδιότητες. Παράλληλα, αναπτύχθηκε η στατιστική μηχανική, που βασίζεται στη θεώρηση της μικροσκοπικής κίνησης των σωματιδίων και στον στατιστικό υπολογισμό των ιδιοτήτων, δίδοντας τη δυνατότητα της αναπαραγωγής της συμπεριφοράς της ύλης μέσω των μοριακών αλληλεπιδράσεων. Η συσχέτιση της μικροσκοπικής και μακροσκοπικής περιγραφής ανήγαγε τη συμπεριφορά της ύλης στις αλληλεπιδράσεις των σωματιδίων, οι οποίες μπορούν να προσδιορισθούν είτε πειραματικά μέσω αντιστροφής των σχέσεων της στατιστικής μηχανικής, είτε μέσω θεωρητικού (κβαντικού) υπολογισμού της ηλεκτρονιακής αλληλεπίδρασης των μορίων.

Η πορεία ανάπτυξης των θεωριών δεν ήταν εύκολη και είχε μεγάλη διάρκεια. Αρχικά μελετήθηκαν μηχανικές ιδιότητες και αργότερα γενικεύθηκε η περιγραφή των θερμικών και χημικών ιδιοτήτων. Η σχέση $PV = \text{σταθερά}$ δημοσιεύθηκε από τον Robert Boyle το 1662 για πειράματα που έκανε με τον αέρα, καθώς η πίεση ήταν δυνατόν να μετρηθεί μέσω στήλης Hg. Αργότερα, εισήχθησαν οι θερμοχωρητικότητες από τον J. Black το 1770 χωρίς να είναι κατανοητή η φύση της θερμότητας, που για πολλά χρόνια θεωρήθηκε ως ρευστό με ειδικές ιδιότητες. Κατασκευάστηκαν εμπειρικές κλίμακες θερμοκρασίας, όπως του A. Celsius (Κελσίου) 1772 ή του Lord Kelvin (Κέλβιν) το 1849, μέχρι την αναγνώριση της ύπαρξης απόλυτης κλίμακας με την ολοκλήρωση της θερμοδυναμικής και την εισαγωγή της εντροπίας από τον R. Clausius το 1856. Γενίκευση αποτέλεσε η αναγνώριση της ποσότητας της ύλης ως μεταβλητής και η εισαγωγή του χημικού δυναμικού, μ , ως εντατικής μεταβλητής από τον J. Gibbs το 1875. Με τη θεμελίωση της θερμοδυναμικής, άρχισαν να παράγονται συμβατά αποτελέσματα με βάση τη μικροσκοπική περιγραφή των συστημάτων, όπως η κατανομή ταχυτήτων του J. C. Maxwell το 1858 και η κινητική εξίσωση του L. Boltzmann το 1872, γι' αυτήν την κατανομή. Η αναγνώριση ότι η εντροπία σχετίζεται με τον αρνητικό λογάριθμο της κατανομής στην ισορροπία, οδήγησε στη μικροσκοπική ερμηνεία της εντροπίας μέσω της σχέσης $S = k \ln W$, όπως την παρουσίασε ο M. Planck το 1900, με W να είναι ο αριθμός των καταστάσεων του συστήματος. Λίγο νωρίτερα, το 1878 ο J. Gibbs είχε παρουσιάσει την

έννοια του στατιστικού συνόλου. Όλη αυτή την περίοδο ο μικρόκοσμος της στατιστικής μηχανικής δεν ταυτιζόταν με την κίνηση ειδικά των μορίων του συστήματος, παρά μόνο μετά το 1900, καθώς αναπτύχθηκε η φασματοσκοπία και η μοριακή κβαντική μηχανική. Έκτοτε, ειδικά για χαμηλές θερμοκρασίες, γενικεύθηκε η στατιστική μηχανική με βάση την κβαντική μηχανική περιγραφή και δημιουργήθηκε η θεωρία πολλών σωμάτων που αναπαράγει τις ιδιότητες των κβαντικών ρευστών και εν γένει τις ιδιότητες συστημάτων σε χαμηλές και μη θερμοκρασίες.

Στα επόμενα κεφάλαια παρουσιάζεται η στατιστική μηχανική θεωρία, κυρίως μέσω των στατιστικών συνόλων στα κεφάλαια από 6 μέχρι 9. Αρχικά, στο κεφάλαιο 2 αναπτύσσεται η θερμοδυναμική με βάση τις απαιτήσεις της στατιστικής θεωρίας. Εν γένει, η στατιστική μηχανική με εύλογες υποθέσεις μπορεί να παράξει τη θερμοδυναμική, καθώς και τις ιδιότητες των καταστάσεων της ύλης στην ισορροπία. Αυτό απαιτεί λεπτομερή ταύτιση των αποτελεσμάτων με τους θεμελιακούς νόμους της μακροσκοπικής θεωρίας και εκτενείς αναλυτικές πράξεις. Για την απλοποίηση της απόδειξης των σχέσεων και την άμεση παραγωγή αποτελεσμάτων, εδώ, θεωρούμε αυθύπαρκτη τη θερμοδυναμική, χωρίς να προσπαθούμε να την αποδείξουμε, και χρησιμοποιούμε τα αποτελέσματά της στους υπολογισμούς. Παράδειγμα είναι η ύπαρξη μέγιστου στην εντροπία ως προς τις διακυμάνσεις σε ένα απομονωμένο σύστημα ή η συνθήκη των χημικών δυναμικών στην ισορροπία. Ακολουθεί, στο κεφάλαιο 3, η βασική γνώση της θεωρίας πιθανοτήτων που περιλαμβάνει τις ιδιότητες της πιθανότητας απλών και σύνθετων γεγονότων, καθώς και τον υπολογισμό ροπών της κατανομής και συσχετίσεων τυχαίων μεταβλητών. Η θεωρία αυτή πρόκειται να χρησιμοποιηθεί στην κβαντική μηχανική περιγραφή των μοριακών βαθμών ελευθερίας, καθώς και στην παραγωγή μακροσκοπικών αποτελεσμάτων μέσω της στατιστικής μηχανικής. Η περιγραφή του μικρόκοσμου γίνεται μέσω της κλασικής και της κβαντικής μηχανικής που παρουσιάζονται στο κεφάλαιο 4. Περιγράφεται η κατασκευή της χαμιλτονιανής συνάρτησης και η μετατροπή της στην κβαντική μηχανική σε τελεστή. Μέσω αυτού, υπολογίζονται οι ιδιοσυναρτήσεις που περιγράφουν τις καταστάσεις μοριακών προτύπων και οι ιδιοτιμές της ενέργειας.

Μετά την παρουσίαση των θεωριών, που αποτελούν βάση για την ανάπτυξη και τη χρήση της στατιστικής μηχανικής, στο κεφάλαιο 5 παρουσιάζονται κινητικές ιδιότητες των αερίων, όπως η κατανομή ταχυτήτων και το virial του Clausius. Επίσης, με εύλογες υποθέσεις και συγκεκριμένα πρότυπα υπολογίζονται η μέση ελεύθερη διαδρομή και άλλες ιδιότητες, καθώς και οι συντελεστές μεταφοράς. Ακολουθεί η ανάπτυξη των στατιστικών συνόλων ως βασικών μεθόδων παραγωγής πιθανοτήτων εύρεσης των συστημάτων σε μία μικρο-κατάσταση, και μέσω αυτών του υπολογισμού μέσω των τιμών και διακυμάνσεων των μακροσκοπικών μεγεθών. Ειδικά στο μικροκανονικό σύνολο, κεφάλαιο 6, θεμελιώνεται η παραγωγή των συνόλων, γιατί οι (μακρο-) καταστάσεις ορίζονται μέσω μηχανικών

ιδιοτήτων, της ενέργειας, του όγκου και του αριθμού σωματιδίων. Στο κανονικό σύνολο, κεφάλαιο 7, η ενέργεια αντικαθίσταται με τη θερμοκρασία, και στο μεγαλοκανονικό σύνολο, επιπλέον, ο αριθμός σωματιδίων αντικαθίσταται με το χημικό δυναμικό, κεφάλαιο 8. Στο κεφάλαιο 9 γενικεύεται η κατασκευή και χρήση των στατιστικών συνόλων σε συστήματα με γενικές μεταβλητές, όπως το ηλεκτρικό και το μαγνητικό πεδίο. Τα κεφάλαια 10 και 11 αναφέρονται στην εφαρμογή της θεωρίας σε ιδανικά συστήματα με πολλούς βαθμούς ελευθερίας και σε συστήματα με αλληλεπιδράσεις, αντιστοίχως.

Το τελευταίο κεφάλαιο περιγράφει τη μέθοδο της μοριακής δυναμικής προσομοίωσης συστημάτων στην ισορροπία με χρήση ηλεκτρονικού υπολογιστή. Με βάση την κλασική μηχανική, παρακολουθείται η εξέλιξη των βαθμών ελευθερίας του συστήματος στο χρόνο μέσω ανάπτυξης υπολογιστικών προγραμμάτων και μνημόνευσης των μεταβλητών στη μνήμη του υπολογιστή. Η εξέλιξη στο χρόνο βασίζεται στην ολοκλήρωση των εξισώσεων του Νεύτωνα με δεδομένες αρχικές συνθήκες. Η τεχνική αυτή δίνει τη δυνατότητα παρακολούθησης των ορμών και των θέσεων των σωματιδίων στο χρόνο, μέσω των οποίων υπολογίζονται οι ιδιότητες του συστήματος. Όταν το σύστημα θεωρείται απομονωμένο, η θερμοκρασία υπολογίζεται από τη μέση κινητική ενέργεια και η πίεση από το virial του Clausius (κεφάλαιο 5). Η παραγωγή τεχνικών για την περιγραφή της κίνησης μέσω της κβαντικής μηχανικής είναι υπό ανάπτυξη λόγω δυσκολίας στον υπολογισμό της κυματοσυνάρτησης των συστημάτων. Αντ' αυτών, έχουν αναπτυχθεί τεχνικές που αναμιγνύουν κλασικούς και κβαντικούς βαθμούς ελευθερίας στις εξισώσεις κίνησης.