11. Αλληλεπιδρώντα Συστήματα

Περίληψη

Οι χαρακτηριστικές ιδιότητες των καταστάσεων της ύλης οφείλονται στις αλληλεπιδράσεις των μορίων και μπορούν να υπολογισθούν μέσω της στατιστικής μηχανικής. Εδώ, παρουσιάζεται η συστηματική προσέγγιση των καταστατικών εξισώσεων μέσω ανάπτυξης σε δυνάμεις της πυκνότητας ή αλλοιώς του αριθμού αλληλεπιδρώντων σωμάτων. Απαιτείται ο ορισμός της πιθανοτήτας ν-σωμάτων, καθώς και αντίστοιχων πυκνοτήτων. Οι πρώτες προσεγγίσεις βασίζονται στις κατανομές δύο-σωμάτων και την ακτινική συνάρτηση κατανομής. Οι καταστατικές εξισώσεις εκφράζονται συστηματικά ως διαγραμματικές σειρές όρων που εξαρτώνται από την αλληλεπίδραση δύο, τριών κλπ σωμάτων.

Προαπαιτούμενη Γνώση

Διαφορικός και Ολοκληρωτικός Λογισμός, Στατιστικά Σύνολα,

11.1 Εισαγωγή

Η απομάκρυνση της συμπεριφοράς των πραγματικών αερίων από αυτή των ιδανικών αερίων οφείλεται στις αλληλεπιδράσεις των μορίων, που είναι εντονότερες και μεγαλύτερης διάρκειας. Το κάθε μόριο αλληλεπιδρά συνεχώς με δύο, τρία ή και περισσότερα διπλανά μόρια ανάλογα με την θερμοδυναμική κατάσταση του συστήματος. Η αύξηση των αλληλεπιδράσεων με δεδομένη τη θερμοκρασία μπορεί να συσχετισθεί με την αύξηση της πυκνότητας του συστήματος, γι’ αυτό συχνά, οι ιδιότητες εκφράζονται ως σειρές συναρτήσει της πυκνότητας. Η συστηματική ανάπτυξη των συνεισφορών των όρων αυτών των σειρών μπορεί να γίνει μέσω των στατιστικών συνόλων. Ο αριθμός των όρων που εμφανίζονται αυξάνει γρήγορα με την αύξηση των αλληλεπιδρώντων σωμάτων και γι' αυτό αναπτύσσονται διαγραμματικές σειρές για τη συστηματική περιγραφή των όρων. Η τοπολογία των διαγραμμάτων βοηθάει στη συλλογική περιγραφή παρόμοιων ολοκληρωμάτων και την αναγωγή αυτών σε απλούστερα.

11.2 Σφαιρική Αλληλεπίδραση

Στο κεφάλαιο 7.5, θεωρήσαμε ένα αέριο σε κατάσταση όπου τα μόρια πλησιάζουν συχνά το ένα το άλλο και αλληλεπιδρούν με ένα δυναμικό δύο-σωμάτων. Ο υπολογισμός των ιδιοτήτων τέτοιων καταστάσεων είναι περίπλοκος και γι' αυτό ακολουθήσαμε την προσεγγιστική μέθοδο του μέσου πεδίου. Εν γένει, απαιτείται συστηματική ανάλυση, όπως παρουσιάζεται στο επόμενο κεφάλαιο. Εδώ, οι αλληλεπιδράσεις θεωρούνται ότι εξαρτώνται μόνο από τη θέση των σωματιδίων, $\mathbf{x}_i$, και επομένως είναι άμεσα ολοκληρώσιμες,

$$U_N = \sum_{i=1}^{N} V(\mathbf{x}_i). \tag{11.1}$$

Τέτοια περίπτωση εμφανίζεται στους κρυστάλλους, όπου η συνολική δύναμη που ασκείται στα μόρια μπορεί να προσεγγισθεί με δύναμη που δεσμεύει τα σωματίδια γύρω από μία θέση ισορροπίας, $\boldsymbol{\rho}_i$. Επομένως, μπορούμε να θέσουμε

$$U_N = \sum_{i=1}^{N} V(\mathbf{x}_i - \boldsymbol{\rho}_i + \boldsymbol{\rho}_i).$$

Αλλάζοντας μεταβλητές, θέτοντας $\mathbf{r}_i = \mathbf{x}_i - \boldsymbol{\rho}_i$ με $\boldsymbol{\rho}_i$ σταθερά και $U(\mathbf{r}_i) = V(\mathbf{r}_i + \boldsymbol{\rho}_i)$, προκύπτει

$$U_N = \sum_{i=1}^{N} U(\mathbf{r}_i), \tag{11.2}$$

όπου το δυναμικό $U(\mathbf{r}_i)$ έχει ελάχιστο για $\mathbf{r}_i = 0$. Η χαμιλτονιανή γίνεται

$$H = \sum_{i=1}^{3N} p_i^2 / 2m + \sum_{i=1}^{N} U(\mathbf{r}_i) \tag{11.3}$$

και η συνάρτηση καταμερισμού, (7.111),

$$Q(T,V,N) = \int_{-\infty}^{+\infty} d\mathbf{p_1}...d\mathbf{p_N} \int_{(\text{ογκος V})} d\mathbf{r_1}...d\mathbf{r_N} e^{-\beta\sum_{i=1}^{N}\frac{p_i^2}{2m} - \beta\sum_{i=1}^{N}U(\mathbf{r}_i)}.$$

Οι ορμές ολοκληρώνονται, όπως στην (7.112) και δίδουν

$$Q(T,V,N) = \left(\frac{2\pi m}{h^2\beta}\right)^{3N/2} Z(T, V, N), \tag{11.4}$$

με ολοκλήρωμα διαμόρφωσης,

$$Z(T, V, N) = \int_{(\text{ογκος } V)} d\mathbf{r_1}...d\mathbf{r_N} e^{-\beta \sum_{i=1}^{N} U(\mathbf{r}_i)} . \qquad (11.5)$$

Το δυναμικό θα πρέπει να έχει ελάχιστο στη θέση $\mathbf{r}_i = 0$ και μια πρώτη προσέγγιση αποτελεί το αρμονικό δυναμικό,

$$U(\mathbf{r}_i) = (1/2)m\omega^2 r_i^2, \qquad (11.6)$$

οπότε η Z(T, V, N) γίνεται:

$$Z(T, V, N) = \int_{-\infty}^{+\infty} d\mathbf{r_1}...d\mathbf{r_N} e^{-(1/2)\beta \sum_{i=1}^{N} m\omega^2 r_i^2} = \left(\frac{2\pi kT}{m\omega^2}\right)^{3N/2} . \qquad (11.7)$$

Το συνολικό αποτέλεσμα για την Q είναι:

$$Q(T,V,N) = \left(\frac{2\pi m}{h^2\beta}\right)^{3N/2} \left(\frac{2\pi kT}{m\omega^2}\right)^{3N/2} = \left(\frac{2\pi kT}{h\omega}\right)^{3N} . \qquad (11.8)$$

Από τη σχέση παράγεται το κλασικό όριο των Dulong Petit για το Cv,

$$C_V = \left(\frac{\partial < E >}{\partial T}\right)_{V,N}, \qquad (11.9)$$

μέσω της (7.13),

$$< E > = kT^2 \left(\frac{\partial \ln Q}{\partial T}\right)_{V,N} .$$

Επομένως, προκύπτει:

$$C_V = 3Nk. \qquad (11.10)$$

11.3 Κατανομές και Πυκνότητες

Μέσω των στατιστικών συνόλων, παράγονται πιθανότητες εμφάνισης των (μικρο-) καταστάσεων των συστημάτων στην ισορροπία. Στο κανονικό στατιστικό σύνολο η πιθανότητα αυτή, (7.17), είναι:

$$P(T, V, N) = C_N\ e^{-H(\mathbf{P},\, \mathbf{R})/kT} /Q(T, V, N), \qquad (11.11)$$

όπου $C_N = \dfrac{1}{N!\, h^{3N}}$ για μη-διακρίσιμα σωματίδια. Κάθε κατάσταση "i", εδώ προσδιορίζεται από τις θέσεις και τις ορμές όλων των σωματιδίων $\{\mathbf{R}^N, \mathbf{P}^N\}$, με $\mathbf{R}^N = \{\mathbf{r}_i\} = \{\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, ..., \mathbf{r}_N\} = \{x_1, y_1, z_1, \ldots, x_N, y_N, z_N\}$ και $\mathbf{P} = \{\mathbf{p}_i\} = \{\mathbf{p}_1, \mathbf{p}_2, ..., \mathbf{p}_N\} = \{p_{x1}, p_{y1}, p_{z1}, ... p_{xN}, p_{yN}, p_{zN}\}$. Η συνάρτηση καταμερισμού Q, (7.24), είναι:

$$Q(T, V, N) = C_N \int d\mathbf{R}^N \int d\mathbf{P}^N e^{-H(\mathbf{p}_i,\, \mathbf{r}_i)/kT}. \qquad (11.12)$$

Με βάση τη χαμιλτονιανή

$$H = \sum_{i=1}^{N} \mathbf{p}_i^2 / 2m + U_N\left(\{\mathbf{r}_i\}\right), \qquad (11.13)$$

οι ορμές στην (11.11) ολοκληρώνονται και το αποτέλεσμα του αριθμητή απλοποιείται με το αντίστοιχο του Q(T, V, N) στον παρονομαστή, οπότε λαμβάνεται:

$$P(\mathbf{R}^N) = e^{-\beta U_N\left(\mathbf{R}^N\right)} / Z(T, V, N), \qquad (11.14)$$

όπου το ολοκλήρωμα διαμόρφωσης Z(T, V, N) , (7.114), είναι:

$$Z(T, V, N) = Z_N = \int_{(\text{ογκος } V)} d\mathbf{r_1} ... d\mathbf{r_N} e^{-\beta U_N\left(\mathbf{R}^N\right)}. \qquad (11.15)$$

Η πιθανότητα $P(\mathbf{R}^N)d\mathbf{R}^N$, με $d\mathbf{R}^N = d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2 \ldots d\mathbf{r}_N$, είναι πυκνότητα πιθανότητας εύρεσης του σωματιδίου 1 στη θέση $\mathbf{r}_1$, εντός όγκου $d\mathbf{r}_1$, το ίδιο για το σωματίδιο 2 στη θέση $\mathbf{r}_2$, εντός όγκου $d\mathbf{r}_2$, κ.λ.π. Η συνάρτηση αυτή περιέχει πληροφορία για πολλά αλληλεπιδρώντα μόρια (σώματα) και είναι δύσκολο να χρησιμοποιηθεί απ' ευθείας για την περιγραφή ιδιοτήτων που οφείλονται σε σύγχρονη αλληλεπίδραση μικρού αριθμού σωμάτων. Αναγωγή σε λιγότερα σώματα προκύπτει από την ολοκλήρωση των θέσεων ορισμένων σωματιδίων, (McQuarrie, 1973). Η ολοκλήρωση όλων των θέσεων των σωματιδίων πλην ενός, παράγει την <u>πιθανότητα ενός σωματιδίου</u>,

$$P(\mathbf{r}_1) = \int d\mathbf{r}_2 ... d\mathbf{r}_\mathbf{N} P(\mathbf{R}^N) = \int d\mathbf{r}_2 ... d\mathbf{r}_\mathbf{N} e^{-\beta U_N\left(\mathbf{R}^N\right)} / \int d\mathbf{r_1} ... d\mathbf{r}_\mathbf{N} e^{-\beta U_N\left(\mathbf{R}^N\right)}. \qquad (11.16)$$

Η επιπλέον ολοκλήρωση της $\mathbf{r}_1$ δίδει:

$$\int d\mathbf{r}_1 P(\mathbf{r}_1) = 1. \qquad (11.17)$$

Σε ένα ομογενές σύστημα η $P(\mathbf{r}_1)$, ως πιθανότητα εύρεσης ενός σωματιδίου στο χώρο, θα είναι σταθερή, οπότε προκύπτει:

$$P(\mathbf{r}_1) = 1/V. \qquad (11.18)$$

Εν γένει η <u>πυκνότητα πιθανότητας ν-σωμάτων</u> $P(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2 \ldots \mathbf{r}_\nu)$, με $\nu < N$, παράγεται με την ολοκλήρωση N-ν μεταβλητών θέσης

$$P(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2 \ldots \mathbf{r}_\nu) = \int d\mathbf{r}_{\nu+1} \ldots d\mathbf{r}_{\mathbf{N}} P(\mathbf{R}^N) \ . \qquad (11.19)$$

Όταν τα σωματίδια είναι ανεξάρτητα, δηλαδή δεν αλληλεπιδρούν έντονα, η πιθανότητα μετατρέπεται σε γινόμενο συναρτήσεων ενός σώματος,

$$P(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2 \ldots \mathbf{r}_\nu) = P(\mathbf{r}_1)P(\mathbf{r}_2) \ldots P(\mathbf{r}_\nu). \qquad (11.20)$$

Σε σχέση με αυτή την πιθανότητα ορίζονται οι <u>συναρτήσεις κατανομών ν-σωμάτων</u>,

$$g(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2 \ldots \mathbf{r}_\nu) = P(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2 \ldots \mathbf{r}_\nu) \ / \ P(\mathbf{r}_1)P(\mathbf{r}_2) \ldots P(\mathbf{r}_\nu) \ . \qquad (11.21)$$

Στο όριο όπου τα σωματίδια εμφανίζονται ανεξάρτητα η g τείνει στη μονάδα. Από τις (11.21) και (11.18) έχουμε:

$$g(\mathbf{R}^\nu) = V^\nu \, P(\mathbf{R}^\nu). \qquad (11.22)$$

Για ν = 2 παράγεται η <u>συνάρτηση κατανομής ζεύγους</u>:

$$g(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) = V^2 P(\mathbf{R}^2) = V^2 \int d\mathbf{r}_3 \ldots d\mathbf{r}_{\mathbf{N}} e^{-\beta U_N(\mathbf{R}^N)} \Big/ \int d\mathbf{r}_{\mathbf{1}} \ldots d\mathbf{r}_{\mathbf{N}} e^{-\beta U_N(\mathbf{R}^N)}. \qquad (11.23)$$

Σε ομογενή κατάσταση και για σφαιρικό δυναμικό, η κατανομή αυτή εξαρτάται μόνο από την απόσταση των δυο σωματιδίων, $r = |\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2|$, οπότε ορίζεται η <u>ακτινική συνάρτηση κατανομής</u> ως:

$$g(r) = g(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2)/4\pi r^2 V. \qquad (11.24)$$

Μέσω αυτής υπολογίζονται εύκολα οι ιδιότητες ενός συστήματος, όταν οι αλληλεπιδράσεις περιγράφονται με (σφαιρικά) δυναμικά δύο σωμάτων, $U\left(\mathbf{r}_{ij}\right)$ με $\mathbf{r}_{ij} = \mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j$,

$$U_N\left(\mathbf{R}^N\right) = \sum_{i<j} U\left(\mathbf{r}_{ij}\right). \qquad (11.25)$$

Η μέση τιμή της ενέργειας στο κανονικό στατιστικό σύνολο θα βρίσκεται από τη σχέση, (7.13),

$$< E > = kT^2 \left(\frac{\partial \ln Q}{\partial T}\right)_{V,N},$$

ή

$$< E > = C_N \frac{kT^2}{Q}\frac{\partial}{\partial T} \int d\mathbf{R}^N \int d\mathbf{P}^N e^{-H(\mathbf{p}_i,\, \mathbf{r}_i)/kT} = \frac{C_\mathbf{N}}{Q} \int d\mathbf{R}^N \int d\mathbf{P}^N H(\mathbf{p}_i, \mathbf{r}_i) e^{-H(\mathbf{p}_i,\, \mathbf{r}_i)/kT}$$

ή

$$< E > = \frac{C_\mathbf{N}}{Q} \int d\mathbf{R}^N \int d\mathbf{P}^N [T(\mathbf{p}_i) + \sum_{i<j} U\left(\mathbf{r}_{ij}\right)]\, e^{-H(\mathbf{p}_i,\, \mathbf{r}_i)/kT}. \qquad (11.26)$$

Ο πρώτος όρος της κινητικής ενέργειας που περιέχει μόνο ορμές ολοκληρώνεται αμέσως και ο δεύτερος αναλύεται σε όρους ανά δύο,

$$< E > = \frac{3}{2} NkT + \frac{N(N-1)}{2} \int d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2 U\left(\mathbf{r}_{12}\right) \{ \frac{C_\mathbf{N}}{Q} \int d\mathbf{r}_3 ... d\mathbf{r}_\mathbf{N} e^{-\beta U\left(\mathbf{R}^N\right)} \}. \qquad (11.27)$$

Αφού επιλέγησαν οι N(N-1)/2 ανά δύο περιπτώσεις μεταβλητών στον δεύτερο όρο, τα ολοκληρώματα που προέκυψαν είχαν την ίδια μορφή και γι' αυτό συμπτύχθηκαν σε έναν όρο. Η συνάρτηση στην αγκύλη είναι ανάλογη της ακτινικής κατανομής ζεύγους (11.23), οπότε:

$$< E > = \frac{3}{2} NkT + \frac{N(N-1)}{2V^2} \int d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2 U\left(\mathbf{r}_{12}\right) g(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2). \qquad (11.28)$$

Στην περίπτωση ομογένειας ορίζονται νέες μεταβλητές, $\mathbf{r} = \mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2$ και μία μεταβλητή ενός σωματιδίου, πχ $\mathbf{r}_1$, που ολοκληρώνεται και παράγει όγκο V,

$$< E > = \frac{3}{2} NkT + \frac{N^2}{2V} \int d\mathbf{r} U(\mathbf{r})\, g(\mathbf{r}) = \frac{3}{2} NkT + \frac{2\pi N^2}{V} \int_0^\infty U(r) g(r) r^2 dr\,, \quad (11.29)$$

όπου χρησιμοποιήθηκαν σφαιρικές μεταβλητές στον τελευταίο όρο. Ομοίως, μπορεί να εξαχθεί ανάλογη σχέση για την πίεση μέσω του virial ή της σχέσης (7.123)

$$< P > = kT \left(\frac{\partial \ln Q}{\partial V}\right)_{T,N} = kT \left(\frac{\partial \ln Z}{\partial V}\right)_{T,N},$$

αυτή είναι:

$$\frac{P}{kT} = \frac{N}{V} - \frac{2\pi N^2}{3kTV^2} \int_0^\infty \frac{\partial U(r)}{\partial r} g(r) r^3 dr\,. \quad (11.30)$$

Η g(r) περιγράφει τη μέση μοριακή δομή για τις ανά δύο (σφαιρικές) αλληλεπιδράσεις σε απλά συστήματα και μπορεί να προσδιορισθεί μέσω πειραμάτων σκέδασης ακτίνων Χ ή νετρονίων, (Berne & Pekora, 1976). Γενικεύεται η ακτινική συνάρτηση κατανομής για την περιγραφή της δομής μοριακών συστημάτων, όπου ο προσανατολισμός των μορίων χαρακτηρίζει τις αλληλεπιδράσεις και οι γωνίες προσανατολισμού των μορίων εισάγονται ως μεταβλητές. Γρήγορα, όμως, ο αριθμός των μεταβλητών αυξάνεναι δεσμευτικά με την αύξηση του μεγέθους των μορίων.

11.4 Ανάπτυξη Καταστατικής Εξίσωσης

Στα πραγματικά αέρια, όπου οι αλληλεπιδράσεις μεταξύ των μορίων είναι έντονες, οι καταστατικές εξισώσεις απομακρύνονται από αυτές των ιδανικών αερίων. Έχουν προταθεί πολλοί αναλυτικοί τύποι για την περιγραφή των καταστατικών εξισώσεων με διαφορετική ακρίβεια, όμως η ανάλυση των ιδιοτήτων σε σειρά ως προς την πυκνότητα παρέχει τη δυνατότητα συστηματικής προσέγγισης και ειδικά σε σχέση με τον αριθμό των αλληλεπιδρώντων σωμάτων. Συγκεκριμένα, η εξίσωση virial για την πίεση (2.123) αναλύεται σε σειρά ως προς την πυκνότητα ρ = N/V,

$$PV/NkT = 1 + B_2(N/V) + B_3(N/V)^2 + \ldots\,,$$

ή

$$P/\rho kT = 1 + B_2\rho + B_3\rho^2 + \ldots\,. \quad (11.31)$$

Ανάλογα αναπτύσσεται η σειρά συναρτήσει της ενεργότητας:

$$P/kT = b_1\zeta + b_2\zeta^2 + ... = \sum_{n=1}^{\infty} b_n\zeta^n, \tag{11.32}$$

με $\zeta = e^{\mu/kT}$ ή $\mu = kT \ln\zeta$.

Θα δούμε παρακάτω ότι οι συντελεστές virial B_κ μπορούν να υπολογισθούν από τη στατιστική μηχανική και παράγονται από σχέσεις που βασίζονται στην αλληλεπίδραση δυο-, τριών-, κλπ. σωμάτων. Συγκεκριμένα, η πίεση υπολογίζεται μέσω του κανονικού στατιστικού συνόλου από τη σχέση (7.123):

$$< P > = kT\left(\frac{\partial \ln Q}{\partial V}\right)_{T,N} = kT\left(\frac{\partial \ln Z}{\partial V}\right)_{T,N}. \tag{11.33}$$

Εδώ το ολοκλήρωμα διαμόρφωσης,

$$Z(T, V, N) = \int_{(\text{ογκος } V)} d\mathbf{r_1}...d\mathbf{r_N} e^{-\beta U_N(\{\mathbf{r}_i\})}, \tag{11.34}$$

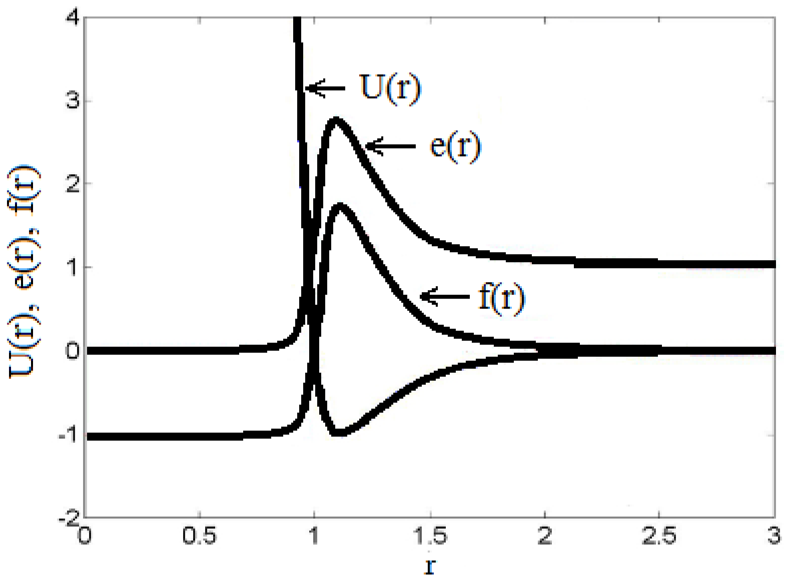
είναι η κύρια συνάρτηση που πρέπει να υπολογισθεί. Υποθέτοντας ότι οι δυνάμεις δρουν ανά ζεύγη, (11.25), έχουμε:

$$U_N\left(\mathbf{R}^N\right) = \sum_{i<j} U\left(\mathbf{r}_{ij}\right), \tag{11.35}$$

οπότε

$$Z(T, V, N) = \int d\mathbf{r_1}...d\mathbf{r_N} e^{-\beta\sum_{i<j} U(\mathbf{r}_{ij})} = \int d\mathbf{r^N} \prod_{i<j} e^{-\beta U(\mathbf{r}_{ij})}, \; (\beta = 1/kT), \tag{11.36}$$

όπου $d\mathbf{r}^N = d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2 ... d\mathbf{r}_N$. Παρατηρούμε ότι οι υπό ολοκλήρωση εκθετικές συναρτήσεις για σύνηθες κεντρικό δυναμικό, U(r) έχουν μορφή που δεν μηδενίζεται στο άπειρο, Σχήμα 11.1, με συνέπεια να μην είναι



Σχήμα 11.1 *Σχηματική παράσταση διαμοριακού δυναμικού U(r), της συνάρτησης e(r) = exp(-U(r)/kT) και συνάρτησης Mayer f(r) = exp(-U(r)/kT) - 1.*

κατάλληλη η χρήση τους για ανάπτυξη σειρών, αφού οι όροι των ολοκληρωμάτων θα απειρίζονται, (Hansen & McDonald, 1976). Πιο κατάλληλη για την ανάπτυξη σειρών είναι η συνάρτηση Mayer,

$$f(r) = e^{-U(r)/kT} - 1, \tag{11.37}$$

που μηδενίζεται στο άπειρο. Βάσει αυτής το ολοκλήρωμα διαμόρφωσης γίνεται:

$$Z(T, V, N) = \int d\mathbf{r}^{\mathbf{N}} \prod_{i<j} (e^{-\beta U(\mathbf{r}_{ij})} - 1 + 1) = \int d\mathbf{r}^{\mathbf{N}} \prod_{i<j} (f(\mathbf{r}_{ij}) + 1), \tag{11.38}$$

ή

$$Z(T, V, N) = \int d\mathbf{r}^{\mathbf{N}} \prod_{i<j} (f_{ij} + 1), \tag{11.39}$$

με $f_{ij} = f(\mathbf{r}_{ij})$. Η ανάπτυξη του γινομένου στο ολοκλήρωμα δίδει:

$$Z(T, V, N) = \int d\mathbf{r}^{\mathbf{N}} (f_{12} + 1)(f_{13} + 1)(f_{14} + 1) \ldots (f_{23} + 1)(f_{24} + 1) \ldots (f_{34} + 1) \ldots \tag{11.40}$$

Παρατηρούμε ότι μπορούμε να υπολογίσουμε εύκολα τους πρώτους όρους

$$Z(T, V, N) = \int d\mathbf{r}^{\mathbf{N}}\,(1 + \sum_{i<j} f_{ij} + \sum_{i<j}\sum_{k<l} f_{ij}f_{kl} + \ldots\,) =$$

$$\int d\mathbf{r}^{\mathbf{N}} + \sum_{i<j}\int d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2 \ldots d\mathbf{r}_N\, f_{ij}(\mathbf{r}_{ij}) + \sum_{i<j}\sum_{k<j}\int d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2 \ldots d\mathbf{r}_N\, f_{ij}(\mathbf{r}_{ij}) f_{kl}(\mathbf{r}_{kl}) + \ldots\,, \quad (11.41)$$

ή

$$Z(T, V, N) = V^N + V^{N-2}\sum_{i<j}\int d\mathbf{r}_i d\mathbf{r}_j\, f_{ij} + \ldots\,. \quad (11.42)$$

Η ολοκλήρωση των Ν-2 μεταβλητών στον δεύτερο όρο της (11.41) οδηγεί στην παραγωγή του όρου V^{N-2}, καθώς και στο ίδιο εναπομείναν ολοκλήρωμα, που εκφράζεται με τις μεταβλητές $\mathbf{r}_i$ και $\mathbf{r}_j$. Οι ταυτόσημοι όροι του αθροίσματος είναι $N(N-1)/2 \approx N^2/2$ οπότε:

$$Z(T, V, N) = V^N + V^{N-2}\frac{N^2}{2}\int d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2\, f_{12} + \ldots\,. \quad (11.43)$$

Το ολοκλήρωμα δύο-σωμάτων, $\int d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2 f_{12}$, απλοποιείται για σφαιρικό δυναμικό με αλλαγή μεταβλητών από ($\mathbf{r}_1$, $\mathbf{r}_2$) σε ($\mathbf{r}_1$, $\mathbf{r} = \mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2$) και ολοκλήρωση της $\mathbf{r}_1$ σε όλο τον όγκο,

$$\int d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2 f_{12} = V\int d\mathbf{r}\, f_{12}(\mathbf{r}), \quad (11.44)$$

οπότε η (11.43) γίνεται:

$$Z(T, V, N) = V^N + V^{N-1}\frac{N^2}{2}\int d\mathbf{r}\, f_{12}(\mathbf{r}) + \ldots\,, \quad (11.45)$$

ή

$$Z(T, V, N) = V^N\Big(1 + \frac{N^2}{2V}\int d\mathbf{r}\, f_{12}(\mathbf{r})\Big) + \ldots \quad (11.46)$$

Μέσω της (11.33) έχουμε:

$$\langle P \rangle = kT\left(\frac{\partial \ln Z}{\partial V}\right)_{T,N} = kT\Big(N/V + \frac{\partial}{\partial V}\ln\Big[1 + \frac{N^2}{2V}\int d\mathbf{r}\, f_{12}(\mathbf{r})\Big]\Big) + \ldots \quad (11.47)$$

Για μεγάλο όγκο ο λογάριθμος απλοποιείται, ($\ln(1+x) \approx x$), οπότε λαμβάνουμε:

$$< P > V/NkT = 1 - \frac{N}{2V} \int d\mathbf{r}\, f_{12}(\mathbf{r})) + \ldots \qquad (11.48)$$

Συγκρίνοντας με τη σχέση virial της πίεσης (11.31) προκύπτει:

$$B_2 = -(1/2) \int d\mathbf{r}\, f_{12}(\mathbf{r}). \qquad (11.49)$$

Χρησιμοποιώντας σφαιρικές μεταβλητές για το $\mathbf{r}$, ($d\mathbf{r} = 4\pi r^2 dr$), και την (11.37), τελικά λαμβάνουμε:

$$B_2 = 2\pi \int_0^\infty r^2 (1 - e^{-U(r)/kT}) dr. \qquad (11.50)$$

Ομοίως, λαμβάνονται συντελεστές υψηλότερης τάξης.

11.5 Διαγραμματικές Σειρές

Οι όροι που προκύπτουν κατά τον υπολογισμό των ολοκληρωμάτων διαμόρφωσης μπορούν να συστηματοποιηθούν, όταν αντιστοιχισθούν με διαγράμματα συγκεκριμένης γεωμετρικής διάταξης. Στην περίπτωση του μεγαλοκανονικού στατιστικού συνόλου η συνάρτηση καταμερισμού, (8.17), είναι:

$$\Xi(T, V, \mu) = \sum_{N=0}^{\infty} Q(T,V,N) e^{\beta\mu N}, \text{ (με } \beta = 1/kT),$$

και μέσω της (7.24) έχουμε:

$$\Xi(T, V, \mu) = \sum_{N}^{\infty} \frac{1}{N!} \frac{1}{h^{3N}} \int d\mathbf{R} \int d\mathbf{P}\; e^{-H(\mathbf{P},\mathbf{R})/kT} e^{\beta\mu N}. \qquad (11.51)$$

Μετά την ολοκλήρωση των ορμών, όπως και για το Q, προκύπτει:

$$\Xi(\mathrm{T, V}, \mu) = \sum_{\mathrm{N}=0}^{\infty} \frac{1}{\mathrm{N}!}\left(\frac{2\pi \mathrm{mkT}}{h^2}\right)^{3\mathrm{N}/2} \mathrm{e}^{\beta\mu \mathrm{N}} \int d\mathbf{R}\, \mathrm{e}^{-\mathrm{U_N}(\mathbf{R}^{\mathrm{N}})/\mathrm{kT}} . \qquad (11.52)$$

Μπορούμε να ορίσουμε το ολοκλήρωμα διαμόρφωσης όπως πριν, (11.34)

$$\mathrm{Z(T, V, N)} = \int d\mathbf{r_1}...d\mathbf{r_N} \mathrm{e}^{-\beta \mathrm{U_N}(\{\mathbf{r}_i\})} . \qquad (11.34)$$

Υποθέτοντας ότι οι δυνάμεις δρουν στα σώματα ανα-δύο θα ισχύει:

$$\mathrm{U_N}\left(\mathbf{R}^{\mathrm{N}}\right) = \sum_{i<j} \mathrm{U}\left(\mathbf{r}_{ij}\right), \qquad (11.35)$$

οπότε:

$$\mathrm{Z(T, V, N)} = \int d\mathbf{r_1}...d\mathbf{r_N} \mathrm{e}^{-\beta\sum_{i<j}\mathrm{U}(\mathbf{r}_{ij})} = \int d\mathbf{r}^{\mathbf{N}} \prod_{i<j} \mathrm{e}^{-\beta \mathrm{U}(\mathbf{r}_{ij})} . \ (\beta = 1/\mathrm{kT}), \qquad (11.36)$$

Επομένως η (11.52) γίνεται:

$$\Xi(\mathrm{T, V}, \mu) = \sum_{\mathrm{N}} \frac{1}{\mathrm{N}!} \zeta^{\mathrm{N}} \mathrm{Z(T, V, N)}, \qquad (11.53)$$

όπου ετέθη για την ενεργότητα $\xi = \mathrm{e}^{\beta\mu}$ και $\zeta = \xi\left(\frac{2\pi \mathrm{mkT}}{h^2}\right)^{3/2}$. Εάν δρα εξωτερικό πεδίο $\varphi(\mathbf{r}_i)$, τότε απαιτείται η χρήση $\zeta\, \mathrm{e}^{\beta\varphi(i)} = \zeta(i)$ στη θέση του ζ και επίσης θέτουμε $\mathrm{e}^{-\beta \mathrm{U}(\mathbf{r}_{ij})} = \varepsilon(i, j)$. Τότε η Ξ γράφεται συντομογραφικά, με $d\mathbf{r}^{\mathrm{N}} = d\mathbf{r}_1\, d\mathbf{r}_2\, d\mathbf{r}_3 \ldots$,

$$\Xi(\mathrm{T, V}, \mu) = \sum_{\mathrm{N}=0}^{\infty} \frac{1}{\mathrm{N}!} \int d\mathbf{r}^{\mathbf{N}} \prod_{i}^{\mathrm{N}} \zeta(i) \prod_{i<j}^{\mathrm{N}} \mathrm{e}^{-\beta \mathrm{U}(\mathbf{r}_{ij})} \qquad (11.54)$$

ή

$$\Xi(\mathrm{T, V}, \mu) = \sum_{\mathrm{N}=0}^{\infty} \frac{1}{\mathrm{N}!} \int d\mathbf{r}^{\mathbf{N}} \prod_{i}^{\mathrm{N}} \zeta(i) \prod_{i<j}^{\mathrm{N}} \varepsilon(i, j) . \qquad (11.55)$$

Όπως και στο κανονικό στατιστικό σύνολο βοηθάει στην ανάπτυξη η χρήση της $f(r) = e^{-U(r)/kT} - 1$, αντί της $e^{-U(r)/kT}$, δηλαδή της $f(i, j) = \varepsilon(i, j) - 1$ αντί της $\varepsilon(i, j)$. Η Ξ τώρα μπορεί να αναπτυχθεί σε όρους του δυναμικού,

$$\Xi(T, V, \mu) = \sum_{N=0}^{\infty} \frac{1}{N!} \int d\mathbf{r}_1 ... d\mathbf{r}_N \prod_{i}^{N} \zeta(i) \prod_{i<j}^{N} (f(i, j) + 1) \qquad (11.56)$$

ή

$$\Xi = 1 + \qquad (N = 0)$$

$$\int d\mathbf{r}_1 \zeta(1) + \qquad (N = 1)$$

$$(1/2) \int d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2\, \zeta(1)\, \zeta(2)\, (f(1,2) + 1) + \qquad (N = 2)$$

$$(1/6) \int d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2 d\mathbf{r}_3\, \zeta(1)\, \zeta(2)\, \zeta(3)\, (f(1,2) + 1)\, (f(2,3) + 1)\, (f(1,3) + 1) + \qquad (N = 3)$$

$$\cdots \qquad (11.57)$$

Πολύ γρήγορα αυξάνει το πλήθος των όρων, αν και πολλά ολοκληρώματα έχουν την ίδια τιμή. Αυτό αναγνωρίζεται εύκολα, αν το κάθε ολοκλήρωμα αντιστοιχισθεί με ένα χαρακτηριστικό διάγραμμα που εξαρτάται από τα ιδιαίτερα χαρακτηριστικά των συναρτήσεων που ολοκληρώνονται. Έτσι, σε κάθε ολοκλήρωμα αντιστοιχίζεται για κάθε συνάρτηση $\zeta(\mathbf{r}_i)$ της οποίας η θέση $\mathbf{r}_i$ ολοκληρώνεται ένας μαύρος κύκλος, ζ_i - μαύρο κύκλο, και για κάθε f(i, j) συνάρτηση ένας δεσμός μεταξύ ενός i και ενος j κύκλου, f - δεσμό. Επίσης, ο όρος (1/N!) προστίθεται σε κάθε διάγραμμα με N μαύρους κύκλους.

Επομένως, στο ολοκλήρωμα

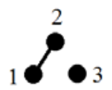
$$(1/2!) \int d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2\, \zeta(1)\, \zeta(2)\, f(1,2)$$

αντιστοιχεί το διάγραμμα:

●—● .

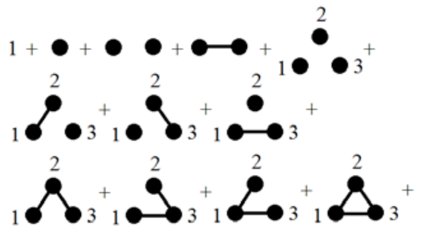
Επίσης, ισχύουν:

$(1/2!) \int d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2 \zeta(1)\zeta(2)$ = [● ●] ,

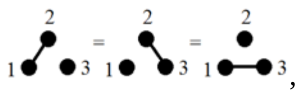
$$(1/3!)\int d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2 d\mathbf{r}_3 \zeta(1)\zeta(2)\zeta(3) f(1,2) = [$$  $$].$$

Μπορούμε τώρα να εκφράσουμε την Ξ, (11.57), με σειρά διαγραμμάτων,

Ξ =



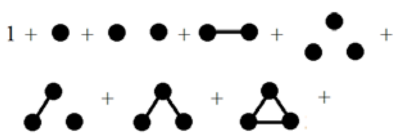
Ορισμένα διαγράμματα έχουν την ίδια τιμή, πχ



και γι'αυτό θεωρούνται τοπολογικά ισοδύναμα. Προκειμένου να μην επαναλαμβάνονται τα ισοδύναμα διαγράμματα στις σειρές, ενσωματώνεται ο αριθμός τους σε ένα από αυτά και παρουσιάζεται μόνο ένα τέτοιο διάγραμμα. Ο αριθμός των ισοδύναμων διαγραμμάτων είναι ίσος με τον αριθμό των μεταθέσεων των αριθμών των μαύρων κύκλων δια του αριθμού των μεταθέσεων που τα αφήνουν αναλλοίωτα, δηλαδή με τον ίδιο αριθμό διασυνδέσεων. Στο προηγούμενο παράδειγμα ο αριθμός 3 προκύπτει από τον λόγο 3!/2, όπου 3! είναι ο αριθμός μεταθέσεων των μαύρων κύκλων και 2 είναι οι μεταθέσεις των συνδεδεμένων κύκλων που αφήνουν αναλλοίωτα τα διαγράμματα.

Μπορούμε τώρα να απλοποιήσουμε τη σειρά του Ξ,

Ξ =



Περαιτέρω σύμπτυξη της σειράς λαμβάνεται μέσω υπολογισμού του λογαρίθμου του Ξ, όπου χρησιμοποιείται η ακόλουθη πρόταση των Morita & Hiroike (1961). Σημειώνεται ότι τα διαγράμματα που έχουν ασύνδετα μέρη αποτελούνται από γινόμενα ολοκληρωμάτων των ασύνδετων μερών. Η πρόταση συνδέει ένα σύνολο διαγραμμάτων A, που δεν είναι γινόμενα διαγραμμάτων του ίδιου του A, με το σύνολο B των διαγραμμάτων που προκύπτουν ως γινόμενα όλων των διαγραμμάτων του A. Σε αυτή την περίπτωση ισχύει:

exp[Άθροισμα όλων των διαγραμμάτων του Α] = 1 + [Άθροισμα όλων των διαγραμμάτων του Β].

Παρατηρούμε ότι η εφαρμογή της πρότασης στην προηγούμενη σειρά διαγραμμάτων δίδει

$\ln \Xi =$


. (11.58)

Η σειρά για ομογενές σύστημα, όπου το $\zeta(i) = \zeta e^{\beta\varphi(i)}$ γίνεται $\zeta(i) = \zeta$, είναι προσαρμοσμένη στην ανάπτυξη της καταστατικής εξίσωσης virial για την ενεργότητα, (11.32),

$$P/kT = b_1\zeta + b_2\zeta^2 + \ldots = \sum_{n=1}^{\infty} b_n\zeta^n. \quad (11.59)$$

Επειδή στο μεγαλοκανονικό στατιστικό σύνολο ισχύει, (8.11)

$$PV = kT\ln \Xi$$

ή

$$PV/kT = \ln \Xi, \quad (11.60)$$

μέσω των δύο προηγούμενων σχέσεων προκύπτει:

$$\ln \Xi = PV/kT = Vb_1\zeta + Vb_2\zeta^2 + \ldots =$$


. (11.61)

Εξισώνοντας τους όρους ως προς τις δυνάμεις του ζ λαμβάνονται οι συντελεστές virial,

$Vb_1 =$  ,

$Vb_2 =$  ,

$Vb_3 =$  ,

... (11.62)

ή

$$Vb_1 = \int d\mathbf{r}$$

$$Vb_2 = \frac{1}{2}\int d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2 f(1,2) = \frac{1}{2} V \int d\mathbf{r}\, f(r)$$

$$Vb_3 = 3(1/3!)\int d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2 d\mathbf{r}_3 f(1,2) f(2,3) + (1/3!)\int d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2 d\mathbf{r}_3 f(1,2) f(2,3) f(1,3)$$

$$= (1/2)V\int d\mathbf{r}_{12} d\mathbf{r}_{23} f(r_{12}) f(r_{23}) + (1/6)V\int d\mathbf{r}_{12} d\mathbf{r}_{13} f(r_{12}) f(r_{23}) f(r_{13})$$

$$\ldots \qquad (11.63)$$

Οι συντελεστές αυτοί σχετίζονται με τους συντελεστές virial για την πίεση, B_n, καθώς η πυκνότητα $\rho = N/V$ σχετίζεται με την ενεργότητα ζ. Συγκεκριμένα ισχύει, (8.15),

$$< N > = kT\left(\frac{\partial \ln \Xi}{\partial \mu}\right)_{T,V} \text{ ή}$$

$$< N > = \zeta\left(\frac{\partial \ln \Xi}{\partial \zeta}\right)_{T,V}, \qquad (11.64)$$

καθώς $\partial\zeta = \partial\, e^{\beta\mu}\left(\frac{2\pi mkT}{h^2}\right)^{3/2} = \beta\zeta\,\partial\mu$. Επειδή $< P > V = kT \ln \Xi(T, V, \mu)$, (8.11), η τελευταία σχέση γίνεται:

$$\rho = < N > /V = \frac{\zeta}{kT}\left(\frac{\partial P}{\partial \zeta}\right)_{V,T}. \qquad (11.65)$$

Εισάγοντας την ανάπτυξη (11.59) προκύπτει:

$$\rho = \sum_{n=1}^{\infty} n b_n \zeta^n. \qquad (11.66)$$

Εάν τώρα θέσουμε

$$\zeta = \alpha_1\rho + \alpha_2\rho^2 + \ldots \qquad (11.67)$$

στην (11.66) και εξισώσουμε όρους, λαμβάνουμε:

$$\alpha_1 = 1$$

$$\alpha_2 = -2b_2^2$$
$$\alpha_3 = 8b_2^2 - 3b_3$$
$$\ldots \tag{11.68}$$

Επομένως, η ζ έχει εκφραστεί συναρτήσει της πυκνότητας μέσω των συντελεστών b_n που μπορούν να υπολογισθούν από τις σχέσεις (11.63). Η εισαγωγή της σειράς (11.67) στην (11.59) παράγει την πίεση συναρτήσει της πυκνότητας και επομένως τους συντελεστές virial για την πίεση,

$$P/\rho kT = 1 + B_2\rho + B_3\rho^2 + \ldots \tag{11.31}$$

με

$$B_2 = - b_2$$
$$B_3 = 4b_2^2 - 2b_3$$
$$\ldots \tag{11.69}$$

Παρατηρούμε ότι για τον B_2 ισχύει (11.63)

$$B_2 = - b_2 = Vb_2 = -\frac{1}{2}\int d\mathbf{r}\, f(r), \tag{11.70}$$

όπως και στην (11.49).

Η μορφή των διαγραμμάτων μπορεί να αλλάξει, ανάλογα με τη δομή των ολοκληρωμάτων που αντιπροσωπεύουν. Όπως, π.χ. όταν υπάρχουν ζ μεταβλητές που δεν ολοκληρώνονται, προστίθενται λευκοί κύκλοι στα διαγράμματα. Διαγραμματικές σειρές αναπτύσσονται και για άλλες ποσότητες, όπως οι ανηγμένες κατανομές και πυκνότητες.

Βιβλιογραφία

Berne, B. J. & Pekora, R. (1976). *Dynamic Light Scattering*. New York: John Wiley.

Hansen, J. P. & McDonald, I. R. (1976). *Theory of Simple Liquids*. London: Academic Press. σελ. 37.

McQuarrie, D. A. (1973). *Statistical Mechanics*. New York: Harper and Row. Κεφ. 13.

Morita, T. & Hiroike, K. (1961). *A New Approach to the Theory of Classical Fluids III*. Prog. Theor. Phys.**25**, 537.

Ασκήσεις

11.1 Υπολογίστε την τρίτη συνεισφορά στο ολοκλήρωμα διαμόρφωσης (11.45)

$$Z(T, V, N) = V^N + V^{N-1}\frac{N^2}{2}\int d\mathbf{r}\, f_{12}(\mathbf{r}) + V^{N-2}\frac{N(N-1)(N-2)}{2\cdot 3}\int d\mathbf{r}_{12} d\mathbf{r}_{13}\, f_{12} f_{13} + \ldots$$

11.2 Υπολογίστε τον δεύτερο συντελεστή virial για την πίεση με δυναμκό σκληρής σφαίρας, $\{V(r) = \infty,\ r \le \sigma$ και $V(r) = 0$ για $r > \sigma\}$.

11.3 Εάν το δυναμικό $U(r) = \varepsilon V^*(\rho r)$ για ορισμένα μόρια προσεγγίζεται από μία συνάρτηση $V^*(r)$, με δύο ματαβλητές (ε και ρ) που είναι χαρακτηριστικές για κάθε μόριο, τότε και ο δεύτερος συντελεστής virial $B_2(T) = \alpha B_2^*(\gamma T)$, θα περιγράφεται από μία γενική συνάρτηση $B_2^*(T)$ και δύο χαρακτηριστικές μεταβλητές (α και γ) που θα εξαρτώνται από τις μεταβλητές (ε και ρ) των αντίστοιχων δυναμικών.