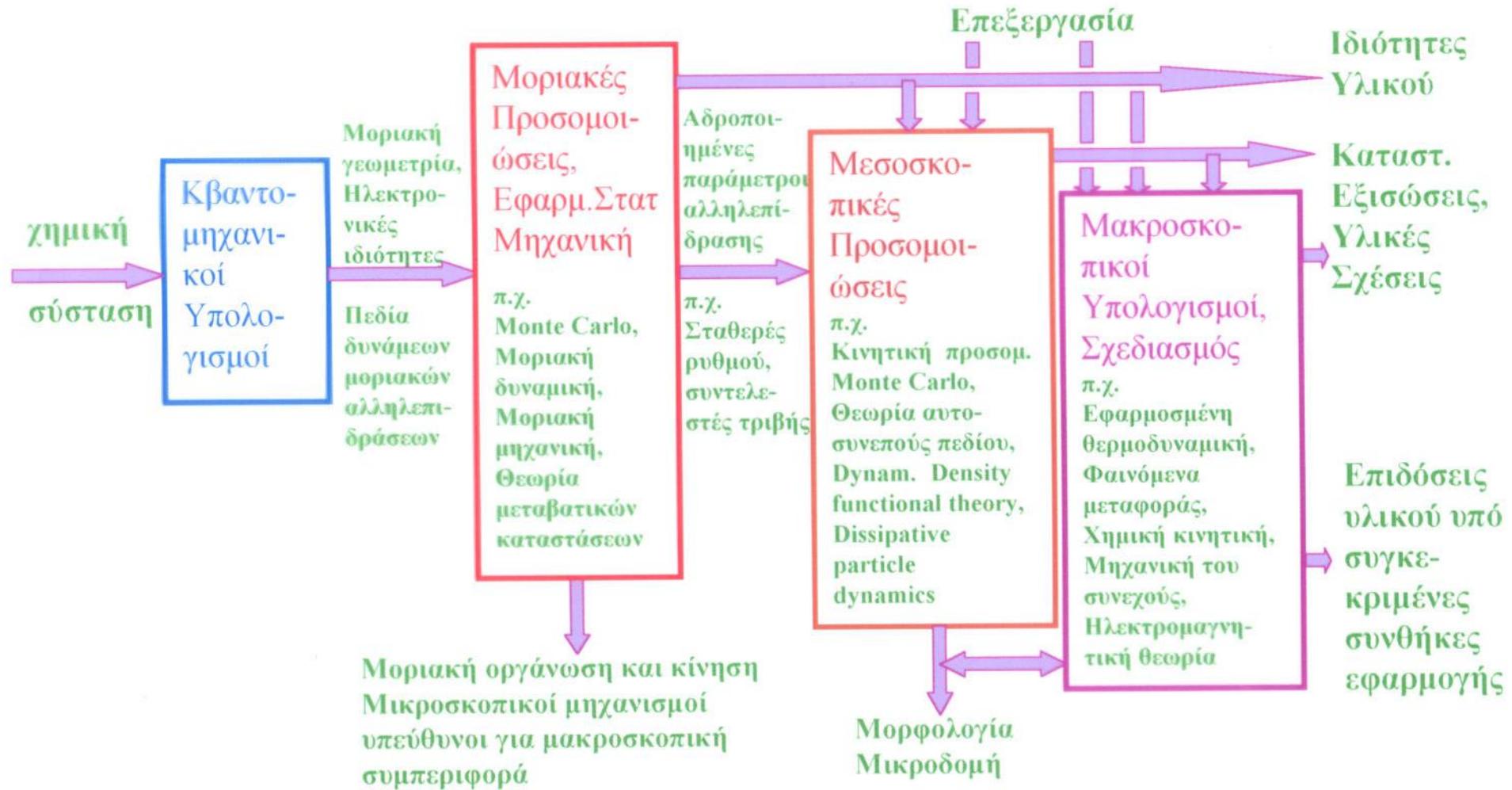
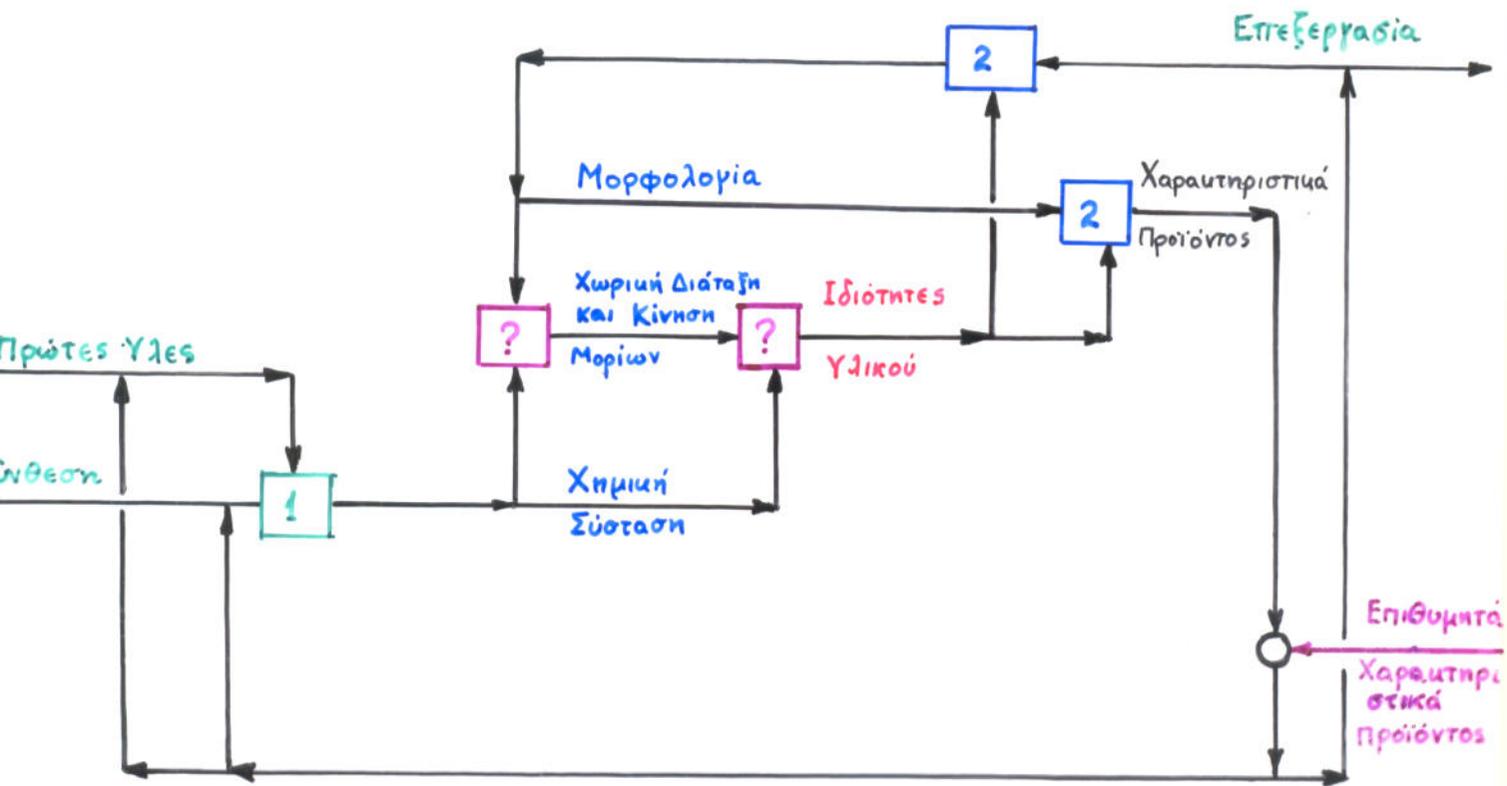


# ΥΠΟΛΟΓΙΣΤΙΚΗ ΕΠΙΣΤΗΜΗ ΚΑΙ ΤΕΧΝΙΚΗ ΤΩΝ ΥΛΙΚΩΝ



Οι υπολογισμοί κατευθύνουν και συμπληρώνουν πειραματικές προσπάθειες για την ανάπτυξη νέων υλικών, διεργασιών και προϊόντων.

# ΣΧΗΜΑΤΙΚΗ ΠΑΡΑΣΤΑΣΗ ΤΟΥ ΠΡΟΒΛΗΜΑΤΟΣ ΣΧΕΔΙΑΣΜΟΥ ΥΛΙΚΩΝ <sup>2</sup>



## ΑΠΑΙΤΟΥΜΕΝΗ ΓΝΩΣΗ

1. Οργανική Χημεία, Χημική Κινητική & Κατάλυση, Μηχανική χημ. αντιδράσεων

2. Τεχνικές Επιστήμες

Θερμοδυναμική

Φαινόμενα μεταφοράς ορμής, μάζας, ενέργειας

Χημική κινητική

Τεχνική μηχανική, Αντοχή υλικών, Ρεολογία

Θεωρία ηλεκτρομαγνητισμού και εφαρμογές

? Ικανότητα πρόβλεψης ιδιοτήτων υλικού από τη χημική σύσταση και τη μορφολογία.

## ΔΟΜΗ

Χημική Σύσταση (κλίμακα Å)

- Φύση ατόμων και ομάδων που αποτελούν τις μαυρομοριακές αλυσίδες.
- Στερεοχημεία αλυσίδων (τακτικότητα).
- Αριθμός και τρόπος σύνδεσης διαφόρων τύπων μονομεριών τμημάτων (συμπολυμερή).
- Κατανομή μοριακών βερών
- Τοπολογία μαυρομορίων (γραμμιά, διαυλαδωμένα, αστεροειδή, πλέγματα)

Διάταξη Μαυρομορίων (κλίμακα ~ 100 Å)

- Προσανατολισμός και διαμόρφωση εύκαμπτων μαυρομορίων σε συνεχείς φάσεις και διεπιφάνειες.
- Διαπλοκές (entanglements) μεταξύ μαυρομοριακών αλυσίδων
- Μέγεθος, σχήμα, και χωρική διάταξη μικροπεριοχών σε συστήματα που διαχωρίζονται σε μικροφάσεις (π.χ. αδρομερή συμπολυμερή)

Μορφολογία (κλίμακα ~ 1 μm)

- αριθμός, μέγεθος, σχήμα, προσανατολισμός κρυστάλλων σε ημικρυσταλλικά πολυμερή
- Μέγεθος, σχήμα, χωρική διάταξη περιοχών σε συστήματα που περιέχουν πολλές φάσεις (π.χ. πολυμερικό κράμα, σύνθετα υλικά).

## ΙΔΙΟΤΗΤΕΣ

## Μηχανικές

- Μέτρα ελαστικότητας (storage, loss modulus)
- Ανθεκτικότητα (toughness)
- Αντοχή (strength)

## Ρεολογικές

- Υλικές σχέσεις τάσης - παραμόρφωσης (constitutive relations)
- Ιξώδες
- Φάσμα χρόνων χαλαρώσεως (relaxation times)

## Θερμοδυναμικές

- Καταστατική εξίσωση
- Διαλυτότητα
- Διαγράμματα φάσεων
- Θερμοχωρητικότητα

## Ρόφησης- Διάχυσης

- Ισόθερμες ρόφησης μικρομορίων
- Συντελεστές διάχυσης μικρομορίων
- Πλαστικοποίηση

## Διεπιφανειακές

- Επιφανειακή τάση
- Έργο συνάφειας
- Συντελεστής τριβής

## Ηλεκτρομαγνητικές

- Διηλεκτρική σταθερά
- Ηλεκτρική αγωγιμότητα.

# ? ΠΡΟΣΔΙΟΡΙΣΜΟΣ ΣΧΕΣΕΩΝ ΔΟΜΗΣ - ΙΔΙΟΤΗΤΩΝ

## ΑΜΕΣΗ ΜΕΤΡΗΣΗ

Σύνθεση/επεξεργασία μεγάλου αριθμού υλικών

Χαρακτηρισμός δομής

Μέτρηση ιδιοτήτων

Επιλογή υλικού με τις καλύτερες ιδιότητες

+ μέθοδος ασφαλής

- μέθοδος συνεπάγεται μεγάλες δαπάνες σε χρόνο και χρήμα.

## ΦΑΙΝΟΜΕΝΟΛΟΓΙΚΕΣ ΣΥΣΧΕΤΙΣΕΙΣ (Group Contribution Methods)

π.χ. van Krevelen, D.W. Properties of Polymers: Their Estimation and Correlation With Chemical Structure; 2nd Ed.; Elsevier: Amsterdam, 1976.

Εκτίμηση ιδιότητας σαν αθροίσματος συνεισφορών προερχόμενων από τα δομικά συστατικά (άτομα, δεσμούς, χημικές ομάδες) που συναποτελούν το υλικό.

Τράπεζα δεδομένων σχηματίζεται από συσχέτιση των αποτελεσμάτων πειραματικών μετρήσεων για μεγάλο αριθμό υλικών.

- + Συσχετίσεις απλές, εύχρηστες. Παρέχουν ικανοποιητικές εκτιμήσεις σε πολλές περιπτώσεις.
- Συσχετίσεις βασίζονται σε δεδομένα που συχνά λήφθηκαν υπό στενές περιοχές συνθηκών. Χρήση τους εκτός αυτών των περιοχών είναι παρακινδυνευμένη.
- Συσχετίσεις λαμβάνουν υπ' όψη ορισμένα, αλλά όχι όλα τα χαρακτηριστικά δομής (π.χ. χημική σύσταση μονομερικών τμημάτων, αλλά όχι επακριβή διάταξη τους κατά μήκος αλυσίδων).
- Συσχετίσεις δεν παρέχουν πληροφορίες ως προς τα μικροσκοπικά αίτια που διαμορφώνουν τη μακροσκοπική συμπεριφορά των υλικών.

# ΠΡΟΒΛΕΨΗ ΙΔΙΟΤΗΤΩΝ ΜΕ ΧΡΗΣΗ ΜΟΡΙΑΚΩΝ ΜΟΝΤΕΛΩΝ (MOLECULAR MODELING)



Πειραματικές μετρήσεις μπορούν να χρησιμοποιηθούν για τον έλεγχο της συνέπειας και ορθότητας των μεθοδολογιών του molecular modeling και των αποτελεσμάτων από την εφαρμογή του σε υλικά συστήματα, σε όλα τα επίπεδα.

- Χ. Μέτρηση δυναμικών ιονισμού, XPS για έλεγχο υπολογισμών ηλεκτρονικής δομής
- Φασματοσκοπία IR για έλεγχο δυνάμεων δεσμών
- Σιέδωση μοριακών ακτίνων για έλεγχο διαμοριακών δυναμικών αλληλεπίδρασης
- Περίθλαση ακτίνων X, νετρονίων, ηλεκτρονίων για έλεγχο μοριακής γεωμετρίας και διάταξης μορίων στο χώρο.
- Ηλεκτρονική μικροσκοπία για έλεγχο μεγέθους και χωρικής διάταξης μικροφάσεων.
- Scanning Tunneling Microscopy, Atomic Force Microscopy για έλεγχο δομής επιφανειών.
- Φασματοσκοπία NMR για έλεγχο χημικής σύστασης και μοριακής κινητικότητας.
- Μετρήσεις μακροσκοπιών ιδιοτήτων υλικού.

# ΕΦΑΡΜΟΣΜΕΝΗ ΣΤΑΤΙΣΤΙΚΗ ΜΗΧΑΝΙΚΗ

## ΘΕΩΡΙΕΣ

- Καταστρώνονται υπό κλειστή μορφή σαν συστήματα αλγεβρικών ή ολοκληρο-διαφορικών εξισώσεων, που επιδέχονται αναλυτική ή αριθμητική επίλυση.
- Συνήθως βασίζονται σε απλοποιητικές παραδοχές.

## ΠΡΟΣΟΜΙΩΣΕΙΣ

- Περιλαμβάνουν τη δημιουργία, με τη βοήθεια ηλεκτρονικού υπολογιστή, μιμροαταστάσεων που αντιπροσωπεύουν το υπό μελέτη υλικό σύστημα. ("Υπολογιστικά Πειράματα").
- Ικανές, κατ' αρχήν, να παράσχουν την ακριβή λύση του στατιστικο-μηχανικού προβλήματος υπολογισμού της μακροσκοπικής συμπεριφοράς για δεδομένο μοντέλο της μοριακής γεωμετρίας και των διαμοριακών αλληλεπιδράσεων. (Μέθοδοι αριθμητικής επίλυσης του στατιστικο-μηχανικού προβλήματος).
- Εφαρμογή τους σε υλικά είναι συνήθως πολύ απαιτητική σε χρόνο υπολογισμού.
- Συχνά επικαλούνται απλοποιητικές παραδοχές.

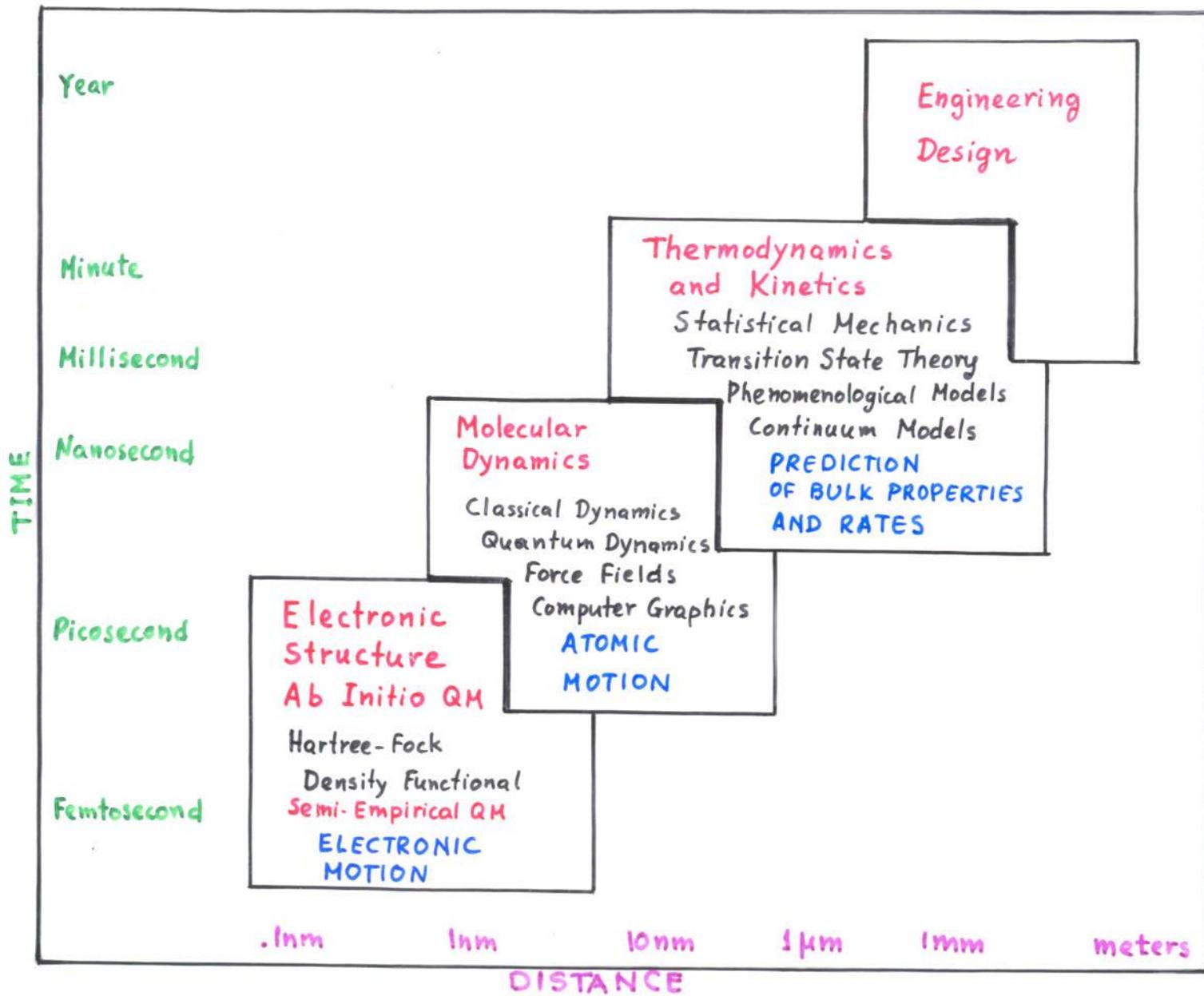
Ήδη υπάρχουν παραδείγματα τεχνολογιών εφαρμογών <sup>συμμετρικών</sup> μεγάλης πρακτικής σημασίας που αναπτύχθηκαν εν μέρει ή εξ ολοκλήρου <sup>επιτυχών δυνατότητας με τα υπαρκτά</sup> χρησιμοποιώντας μοριακά μοντέλα.

Απαιτείται η ανάπτυξη μίας ιεραρχίας θεωρητικών και υπολογιστικών μεθόδων που να καλύπτουν το ευρύ φάσμα κλιμάκων μεγέθους και χρόνου που χαρακτηρίζουν τη συμπεριφορά των υλικών. Μέθοδοι πρέπει να συνδυάζουν επιστημονική αυστηρότητα και λογικό υπολογιστικό κόστος.

- Αξιοποίηση δυνατοτήτων σύγχρονων υπολογιστικών μέσων (pipeline supercomputers, massively parallel architectures).
- Δημιουργική εφαρμογή των αρχών της στατιστικής μηχανικής

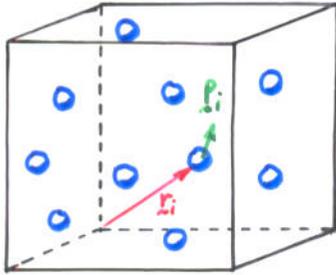
Ανασκόπηση εφαρμογών: Deem, M.W. *AICHE J.* 1998, 44, 2569-2596.

Shevlin, S.; Castro, B.; Li, X. Computational Materials Design. *Nature Mater.* **2021**, 20, 727.



# 1.1. ΑΠΟ ΤΗ ΔΥΝΑΜΙΚΗ ΣΤΗ ΣΤΑΤΙΣΤΙΚΗ ΜΗΧΑΝΙΚΗ: ΚΑΤΑΝΟΜΕΣ ΠΙΘΑΝΟΤΗΤΩΝ ΣΕ ΔΥΝΑΜΙΚΑ ΣΥΣΤΗΜΑΤΑ

## 1.1.1. Τροχιές στο χώρο φάσεων



Υλικό σύστημα αποτελούμενο από  
 $N$  μόρια  
που εφελίσσεται στο χρόνο συνεπεία  
αλληλεπιδράσεων μεταξύ των μορίων.

Πλήρης περιγραφή της μικροσκοπικής κατάστασης του συστήματος:

**Κβαντομηχανική:** Συνάρτηση κύματος  $\Psi$ , εξαρτώμενη από τις θέσεις όλων των πυρήνων και ηλεκτρονίων που αποτελούν το σύστημα, και το χρόνο.

$\Psi^* \Psi$ : πυκνότητα πιθανότητας

**Κλασική Μηχανική** (υποθέτοντας ότι αυτή περιγράφει ικανοποιητικά το σύστημα)

Γενικευμένες συντεταγμένες  $(\underline{q}_1, \underline{q}_2, \dots, \underline{q}_N) \equiv \underline{q}^N$  σε χρόνο  $t$ .

(π.χ. Καρτεσιανές συντεταγμένες  $(\underline{r}_1, \underline{r}_2, \dots, \underline{r}_N) \equiv \underline{r}^N$  κέντρων μορίων  
γιά μονατομικό αέριο)

Γενικευμένες ορμές  $(\underline{p}_1, \underline{p}_2, \dots, \underline{p}_N) \equiv \underline{p}^N$  σε χρόνο  $t$ .

Χώρος Απεικονίσεων: Πολυδιάστατος διανυσματικός χώρος από τον οποίο  
(configuration space) παίρνει τιμές το διάνυσμα γενικευμένων συντεταγμένων

$$\underline{q}^N \equiv (\underline{q}_1, \underline{q}_2, \dots, \underline{q}_N)$$

Χώρος Ορμών : Πολυδιάστατος διανυσματικός χώρος από τον οποίο  
(momentum space) παίρνει τιμές το διάνυσμα γενικευμένων ορμών

$$\underline{p}^N \equiv (\underline{p}_1, \underline{p}_2, \dots, \underline{p}_N)$$

# Χώρος Φάσεων (phase space)

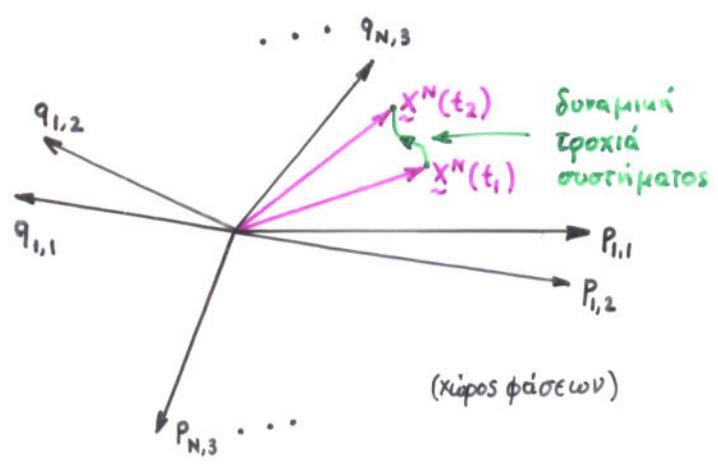
Πολυδιάστατος διανυσματικός χώρος από τον οποίο παίρνει τιμές το δάνυσμα

$$\underline{X}^N \equiv (\underline{p}^N, \underline{q}^N) \equiv (\underbrace{p_1, p_2, \dots, p_N}_{\text{γενικευμένες ορμές}}, \underbrace{q_1, q_2, \dots, q_N}_{\text{γενικευμένες συντεταγμένες}})$$

μικροσκοπικοί βαθμοί ελευθερίας

π.χ. Μονατομικό αέριο:

- Διάσταση χώρου απεικονίσεων:  $3N$
- Διάσταση χώρου ορμών:  $3N$
- Διάσταση χώρου φάσεων:  $6N$



- Μικροσκοπική κατάσταση (μικροκατάσταση) συστήματος σε χρόνο  $t$  ορίζεται σαν ένα σημείο  $\underline{X}^N(t)$  στο χώρο φάσεων.
- Αν είναι γνωστό το σημείο  $\underline{X}^N(t)$  για συγκεκριμένο χρόνο  $t$ , καθώς και όλες οι αλληλεπιδράσεις στο σύστημα, τότε μπορεί να βρεθεί  $\underline{X}^N$  για οποιαδήποτε χρόνο (παρελθόν ή μέλλον).  
(ολοκλήρωση εξισώσεων κίνησης Newton).

Παρερχομένου του χρόνου  $t$ , το σημείο που αντιπροσωπεύει τη μικροκατάσταση του συστήματος στο χώρο φάσεων διαγράφει μία τροχιά.

(γραμμική διαστάσεως 1 σε χώρο διαστάσεως  $6N$ ).

Μαθηματική περιγραφή των αλληλεπιδράσεων στο σύστημα δίνεται από τη **συνάρτηση δυναμικής ενέργειας**  $\mathcal{V}(\underline{r}_1, \underline{r}_2, \dots, \underline{r}_N)$ .

Η συνάρτηση  $\mathcal{V}$  μπορεί να ληφθεί, ματ' αρχήν, από επίλυση της εξίσωσης Schrödinger που δέσπει τα ηλεκτρόνια και τους πυρήνες που αποτελούν το σύστημα, για δεδομένες απεικονίσεις των πυρήνων  $(\underline{r}_1, \dots, \underline{r}_N)$ . [Προσέγγιση Born-Oppenheimer - σύνδεση με κβαντομηχανική].

**Χαμιλτονιανή Συνάρτηση (Hamiltonian)  $\mathcal{H}$** : Συνάρτηση που δίνει την ολική ενέργεια του συστήματος συναρτήσει των μικροσκοπικών βαθμών ελευθερίας, και του χρόνου.

π.χ. γιά μονατομικό ελαστικό αέριο,

$$\mathcal{H}(\underline{p}^N, \underline{r}^N) = \sum_i \frac{\underline{p}_i^2}{2m_i} + \mathcal{V}(\underline{r}_1, \dots, \underline{r}_N) \quad (1.1.1)$$

Κινητική ενέργεια
Δυναμική ενέργεια

Εν γένει, Χαμιλτονιανή συνάρτηση θα θεωρηθεί της μορφής  $\mathcal{H}(\underline{p}^N, \underline{q}^N, t)$

Χρονική εξέλιξη του συστήματος (σημείου  $\underline{x}^N$ ) στο χώρο φάσεων περιγράφεται από τις εξισώσεις Hamilton

$$\dot{\underline{p}}_l \equiv \frac{\partial \mathcal{H}}{\partial t} = - \frac{\partial \mathcal{H}}{\partial \underline{q}_l} \quad (l=1, 2, 3 \dots N) \quad (1.1.2)$$

$$\left( \text{πρβλ. 2ο νόμο κινήσεως του Νεύτωνα: } \dot{\underline{p}}_l \equiv m_l \ddot{\underline{r}}_l = \underline{F}_l = - \nabla_{\underline{r}_l} \mathcal{V}^{(1.1.1)} = - \nabla_{\underline{r}_l} \mathcal{H} \equiv - \frac{\partial \mathcal{H}}{\partial \underline{r}_l} \right)$$

$$\dot{\underline{q}}_l \equiv \frac{\partial \mathcal{H}}{\partial t} = \frac{\partial \mathcal{H}}{\partial \underline{p}_l} \quad (l=1, 2, \dots, N) \quad (1.1.3)$$

$$\left( \text{πρβλ. σχέση ταχύτητας-ορμής: } \dot{\underline{r}}_l = \frac{\underline{p}_l}{m_l} = \nabla_{\underline{p}_l} \left( \frac{\underline{p}_l^2}{2m_l} \right)^{(1.1.1)} = \nabla_{\underline{p}_l} \mathcal{H} \equiv \frac{\partial \mathcal{H}}{\partial \underline{p}_l} \right)$$

Αν η Χαμιλτονιανή δεν εξαρτάται άμεσα από το χρόνο (δηλ. εξαρτάται από το χρόνο μόνο μέσω της εξάρτησής της από τα  $\underline{p}^N$  και  $\underline{q}^N$ ), τότε η τιμή της διατηρείται σταθερή, και το σύστημα αποκαλείται διατηρητικό (conservative):

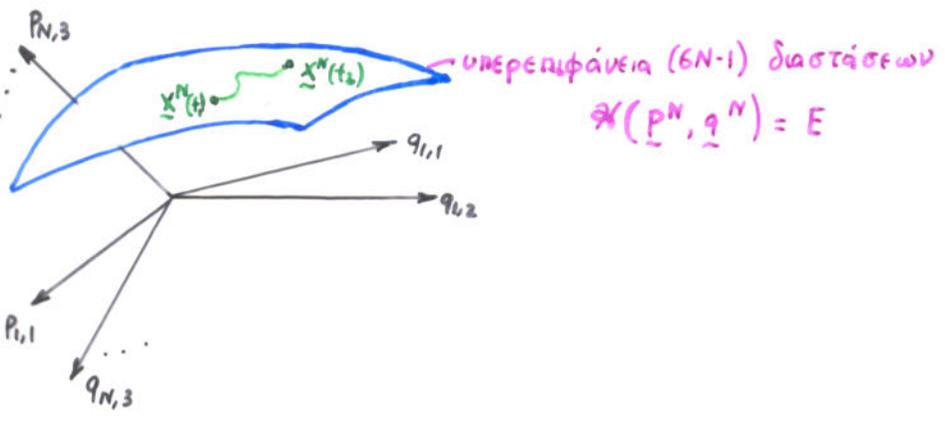
$$\mathcal{H}(\underline{x}^N) \equiv \mathcal{H}(\underline{p}^N, \underline{q}^N) = E, \text{ σταθερά της κινήσεως.} \quad (1.1.4)$$

(β). Goldstein, W. Classical Mechanics, 2nd Ed., Addison-Wesley, 1980)

• Η Χαμιλτονιανή δυναμική είναι αντιστρεπτή ως προς το χρόνο (time-reversible):

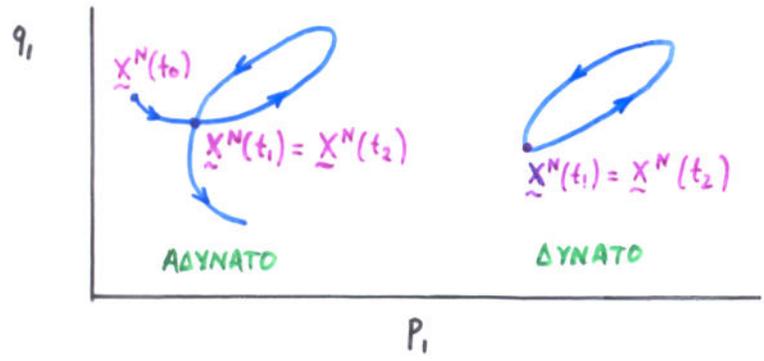
$$\begin{aligned} \underline{\tilde{x}}^N(t_1) &\xrightarrow[(1.1.3)]{(1.1.2)} \underline{\tilde{x}}^N(t_2) \\ \underline{\tilde{x}}^N(t_1) &\xleftarrow[(1.1.3)]{(1.1.2)} \underline{\tilde{x}}^N(t_2) \end{aligned} \quad (t_1 < t_2)$$

• Σύμφωνα με την εξίσωση (1.1.4), το παραστατικό σημείο  $\underline{x}^N$  ενός συστήματος που εξελίσσεται στο χρόνο υπό την επίδραση δυνάμεων μεταξύ των συστατικών του μορίων μόνο (αλλά όχι δυνάμεων με το περιβάλλον: "απομονωμένο" σύστημα) κείται πάντα πάνω σε μία υπερεπιφάνεια διαστάσεως  $(6N-1)$  στο χώρο φάσεων. Υπερεπιφάνεια ενέργειας χαρακτηριζόμενη από τιμή ενέργειας  $E$ .



Παρατηρήσεις

- a. Αν  $\underline{X}_A^N(t)$  και  $\underline{X}_B^N(t)$  τα παραστατικά σημεία δύο διατηρητικών συστημάτων που χαρακτηρίζονται από την ίδια Χαμιλτονιανή συνάρτηση, και σε χρόνο  $t_1$  ισχύει  $\underline{X}_A^N(t_1) \neq \underline{X}_B^N(t_1)$ , τότε οι τροχιές των συστημάτων A και B στο χώρο φάσεων δεν διασταυρώνονται ποτέ (σε κανένα μέλλοντα ή παρελθόντα χρόνο).
- b. Η τροχιά που διαγράφεται από ένα διατηρητικό σύστημα στο χώρο φάσεων παρερχομένου του χρόνου δεν τέμνει ποτέ τον εαυτό της. Κατ' ανάμνη, λοιπόν, μιά τέτοια δυναμική τροχιά έχει τοπολογία κλειστά βρόχου.



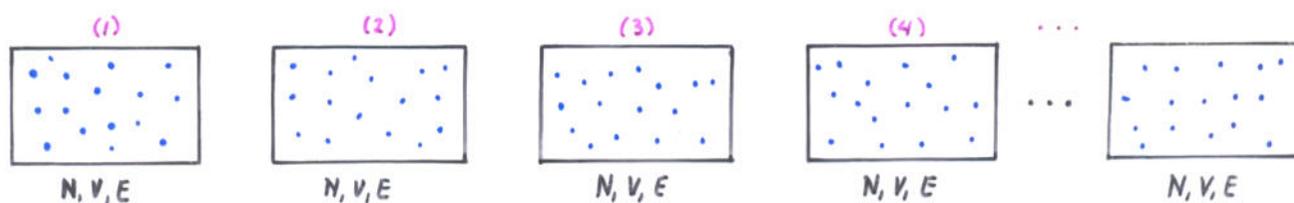
[Απόδ: Εστω ότι η δυναμική τροχιά τέμνει τον εαυτό της. Αυτό σημαίνει πως υπάρχουν δύο διαφορετικοί χρόνοι  $t_2 > t_1$ , για τους οποίους  $\underline{X}^N(t_2) = \underline{X}^N(t_1)$ . Επίσης, ότι μπορεί να προσδιοριστεί πάνω στην τροχιά ένα σημείο  $\underline{X}^N(t_0)$ ,  $t_0 < t_1$ ,  $t_1 - t_0 < t_2 - t_1$ , έτσι ώστε το  $\underline{X}^N(t_0)$  δεν βρίσκεται πάνω στο τμήμα τροχιάς που διαγράφει το σύστημα μεταξύ χρόνων  $t_1$  και  $t_2$ . Κάτι τέτοιο, όμως, είναι άτοπο. Γιατί, αν ξεκινήσουμε από το σημείο  $\underline{X}^N(t_1)$  και ολοκληρώσουμε τις εξισώσεις κινήσεως προς τα πίσω επί χρονικό διάστημα  $t_1 - t_0$ , θα βρεθούμε αναγκαστικά στο σημείο  $\underline{X}^N(t_0)$ . Αν όμως ξεκινήσουμε από το ίδιο σημείο  $\underline{X}^N(t_2)$  και ολοκληρώσουμε τις εξισώσεις κινήσεως προς τα πίσω επί το ίδιο χρονικό διάστημα  $t_1 - t_0$ , θα βρεθούμε σε ένα σημείο πάνω στον βρόχο της τροχιάς μεταξύ  $t_1$  και  $t_2$ , που, κατά την υπόθεσή μας, δεν μπορεί να συμπίπτει με το  $\underline{X}^N(t_0)$ ].

## 1.1.2. Στατιστικά Σύνολα (ensembles)

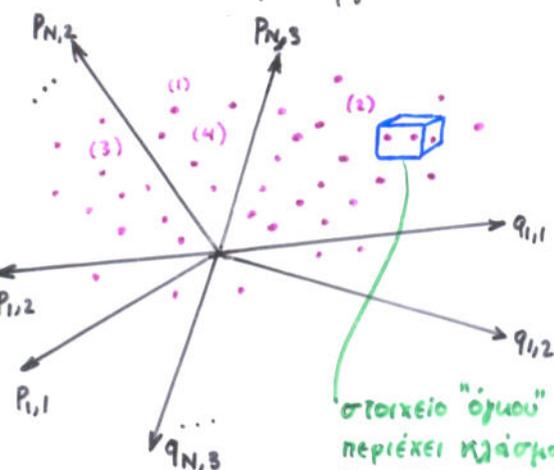
Όταν αναφερόμαστε σε ένα υλικό σύστημα υπό συγκεκριμένους μακροσκοπικούς περιορισμούς, αναφερόμαστε όχι σε μία συγκεκριμένη μικροατάσταση, αλλά σε ένα τεράστιο αριθμό μικροαταστάσεων που είναι συμβατές με τους περιορισμούς.

Στατιστικό σύνολο (ensemble) - J. W. Gibbs:

Σύνολο μεγάλου αριθμού παρόμοιων συστημάτων που υπόκεινται στους ίδιους μακροσκοπικούς περιορισμούς, αλλά μπορεί να βρίσκονται σε διαφορετική μικροατάσταση.



π.χ. Σύνολο ίσων ποσοτήτων αερίου  $N$  περιεχομένου σε δοχεία του ίδιου όγκου  $V$  και χαρακτηριζόμενων από την ίδια ολική ενέργεια.



Γεωμετρική σημασία ensemble

Σύνολο μεγάλου αριθμού σημείων  $\underline{X}^N \equiv (\underline{p}^N, \underline{q}^N)$  στο χώρο φάσεων ενός υλικού συστήματος, θεωρούμενων σε κάποια χρονική στιγμή  $t$ .

στοιχείο "όγκου"  $dX$  περιέχει κλάσμα  $\rho(\underline{X}^N, t) dX$  του όλου αριθμού σημείων του ensemble.

Σε κάθε χρονική στιγμή  $t$  το ensemble μπορεί να περιγραφεί από μία συνάρτηση πυκνότητας πιθανότητας  $\rho(\underline{X}^N, t)$  στο χώρο φάσεων.

$$\begin{aligned} \rho(\underline{X}^N, t) dX &\equiv \rho(\underline{p}^N, \underline{q}^N, t) d^3N p d^3N q \equiv \rho(p_{1,1}, \dots, p_{N,1}; q_{1,1}, \dots, q_{N,1}) d^3 p_1 d^3 p_2 \dots d^3 p_N d^3 q_1 d^3 q_2 \dots d^3 q_N = \\ &\equiv \rho(p_{1,1}, p_{1,2}, p_{1,3}, \dots, p_{N,1}, p_{N,2}, p_{N,3}, q_{1,1}, q_{1,2}, q_{1,3}, \dots, q_{N,1}, q_{N,2}, q_{N,3}) dp_{1,1} \dots dq_{N,3} = \\ &= \text{πιθανότητα ένα από τα σημεία του ensemble να βρίσκεται σε στοιχείο όγκου μεταξύ } \underline{X}^N \text{ και } \underline{X}^N + d\underline{X}^N \text{ κατά χρόνο } t. \end{aligned}$$

Η  $\rho(\underline{x}^N, t)$  ορίζει μία πολυδιάστατη συνεχή κατανομή πιθανοτήτων στο χώρο φάσεων.

Συνθήκη κανονικοποίησης  $\rho$ :

$$\int_{\Gamma} \rho(\underline{x}^N, t) d\underline{x} = \int_{\Gamma} \rho(\underline{p}^N, \underline{q}^N, t) d\underline{p} d\underline{q} = 1 \quad (1.1.5)$$

↙ ολοκλήρωμα πάνω σε όλο το χώρο φάσεων

Πιθανότητα να βρούμε ένα σημείο του ensemble μέσα σε μία πεπερασμένη περιοχή  $R$  του χώρου φάσεων:

$$\int_R \rho(\underline{p}^N, \underline{q}^N, t) d\underline{p} d\underline{q} = P(R, t) \quad (1.1.6)$$

Η συνάρτηση  $\rho$  έχει διαστάσεις!

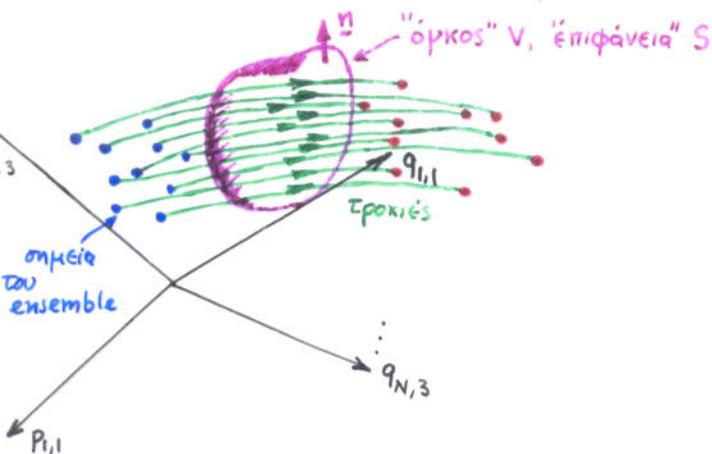
π.χ. Για αέριο αποτελούμενο από  $N$  μόρια,

$$\text{Διαστ. } \rho = (\text{Μπίκος} \cdot \text{Ορμή})^{-3N} = (\text{J s})^{-3N}$$

1.1.3. Η πυκνότητα πιθανότητας  $\rho$  σαν ένα ασυμπίεστο ρευστό στο χώρο φάσεων. Εξίσωση Liouville.

Παρερχομένου του χρόνου, το σμήνος σημείων που συνιστούν ένα ensemble κινείται μέσα στο χώρο φάσεων. Κάθε σημείο διαγράφει μία τροχιά. Η κίνηση αυτή μπορεί να παρομοιαστεί με τη ροή ενός ρευστού στον τρισδιάστατο χώρο, όπου κάθε υλικό σημείο του ρευστού διαγράφει μία τροχιά.

Γεννάται το ερώτημα, πώς εξηχίσσεται η συνάρτηση πυκνότητας πιθανότητας  $\rho(\underline{x}^N, t)$  του ensemble με το χρόνο; Μπορεί να εβραχθεί μία εξίσωση διατήρησης για την  $\rho(\underline{x}^N, t)$  κατά τον ίδιο τρόπο όπως η εξίσωση συνέχειας στη ρευστομηχανική.



Έστω  $V$  = κλειστό χωρίο στο χώρο φάσεων, περιελκόμενο από την  $(6N-1)$ -διάστατη "επιφάνεια"  $S$ .  
 Έστω  $\underline{n}(\underline{p}^N, \underline{q}^N)$  το διάνυσμα που άγεται κάθετα προς την επιφάνεια στο σημείο της  $(\underline{p}^N, \underline{q}^N)$ .

Τα συστήματα (παραστασιακά σημεία) του ensemble δεν δημιουργούνται, ούτε καταστρέφονται.

Αριθμός σημείων που εξέρχονται από χωρίο - αριθμός σημείων που εισέρχονται σε χωρίο ανά μονάδα χρόνου = Ρυθμός ελάττωσης του αριθμού σημείων μέσα στο χωρίο.

$$\oint_S dS \underline{n} \cdot \dot{\underline{x}}^N \rho(\underline{x}^N, t) = - \frac{\partial}{\partial t} \int_V \rho(\underline{x}^N, t) d^{6N}X$$

Χρησιμοποιώντας το θεώρημα αποκλίσεως για μετατροπή του επιφανειακού ολοκληρώματος σε ολοκλήρωμα όγκου στο χώρο  $6N$  διαστάσεων, και εισάγοντας τον τελεστή κλίσεως

$$\underline{\nabla}_{\underline{x}^N} \equiv \frac{\partial}{\partial \underline{x}^N} \equiv \left( \frac{\partial}{\partial p_1}, \frac{\partial}{\partial p_2}, \dots, \frac{\partial}{\partial p_N}; \frac{\partial}{\partial q_1}, \frac{\partial}{\partial q_2}, \dots, \frac{\partial}{\partial q_N} \right)$$

μπορούμε να γράψουμε:

$$\int_V \left[ \underline{\nabla}_{\underline{x}^N} \cdot (\rho(\underline{x}^N, t) \dot{\underline{x}}^N) + \frac{\partial}{\partial t} \rho(\underline{x}^N, t) \right] d^{6N}X = 0$$

Μιά και το  $V$  είναι ένα οποιοδήποτε χωρίο, η υπό ολοκλήρωση συνάρτηση πρέπει να είναι 0 σε όλα τα σημεία του χώρου φάσεων:

$$\begin{aligned} - \frac{\partial \rho}{\partial t} &= \underline{\nabla}_{\underline{x}^N} \cdot (\rho \dot{\underline{x}}^N) = \sum_{i=1}^N \left[ \frac{\partial}{\partial p_i} \cdot (\dot{p}_i \rho) + \frac{\partial}{\partial q_i} \cdot (\dot{q}_i \rho) \right] = \\ &= \sum_{i=1}^N \left( \frac{\partial \rho}{\partial p_i} \cdot \dot{p}_i + \frac{\partial \rho}{\partial q_i} \cdot \dot{q}_i \right) + \sum_{i=1}^N \rho \left( \frac{\partial}{\partial p_i} \cdot \dot{p}_i + \frac{\partial}{\partial q_i} \cdot \dot{q}_i \right) \end{aligned} \quad (1.1.7)$$

{ πρβλ. ρευστομηχανική:  $\underline{\nabla} \cdot (\rho \underline{v}) + \frac{\partial \rho}{\partial t} = 0$  }

Ο δεύτερος όρος στο δεξιό μέλος της (1.1.7) μπορεί ν' απλοποιηθεί, χρησιμοποιώντας τις εξισώσεις Hamilton (1.1.2) και (1.1.3):

$$\frac{\partial}{\partial p_i} \cdot \dot{p}_i + \frac{\partial}{\partial q_i} \cdot \dot{q}_i = \frac{\partial}{\partial p_i} \cdot \frac{\partial \mathcal{H}}{\partial q_i} - \frac{\partial}{\partial q_i} \cdot \frac{\partial \mathcal{H}}{\partial p_i} = 0$$

Η τελευταία συνθήκη μπορεί επίσης να γραφεί σαν  $\nabla_{\tilde{x}^N} \cdot \dot{\tilde{x}}^N = 0$  (1.1.8)

και είναι εντελώς ανάλογη με τη συνθήκη ασυμπίεστου ρευστού,  $\nabla \cdot \underline{v} = 0$ , της ρευστομηχανικής. Η εξίσωση (1.1.8) μας πληροφορεί πως, σαν συνέπεια των εξισώσεων Hamilton, το σμήνος σημείων που συνιστούν το ensemble κινείται μέσα στο χώρο φάσεων σαν ασυμπίεστο ρευστό.

Συνδυάζοντας (1.1.7) και (1.1.8) παίρνουμε

$$\sum_{i=1}^N \left( \frac{\partial \rho}{\partial p_i} \cdot \dot{p}_i + \frac{\partial \rho}{\partial q_i} \cdot \dot{q}_i \right) + \frac{\partial \rho}{\partial t} = 0 \quad \dot{\tilde{x}}^N \cdot \nabla_{\tilde{x}^N} \rho + \frac{\partial \rho}{\partial t} = 0 \quad (1.1.9)$$

Χρησιμοποιώντας, περαιτέρω, τις εξισώσεις Hamilton μέσα στην (1.1.9) παίρνουμε

$$\frac{\partial \rho}{\partial t} + \sum_{i=1}^N \left( \frac{\partial \mathcal{H}}{\partial p_i} \cdot \frac{\partial}{\partial q_i} - \frac{\partial \mathcal{H}}{\partial q_i} \cdot \frac{\partial}{\partial p_i} \right) \rho = 0 \quad (1.1.10)$$

που συχνά γράφεται υπό τη μορφή

$$\frac{\partial \rho}{\partial t} + \hat{\mathcal{H}} \rho = 0 \quad (1.1.11)$$

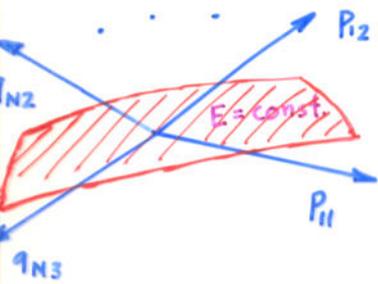
$$\text{όπου } \hat{\mathcal{H}} \equiv \sum_{i=1}^N \left( \frac{\partial \mathcal{H}}{\partial p_i} \cdot \frac{\partial}{\partial q_i} - \frac{\partial \mathcal{H}}{\partial q_i} \cdot \frac{\partial}{\partial p_i} \right), \text{ τελεστής Poisson bracket} \quad (1.1.12)$$

Η εξίσωση (1.1.9) ή (1.1.10) είναι γνωστή σαν εξίσωση Liouville.

Παρέχει μία μαθηματική περιγραφή της εξέλιξης στο χρόνο ενός δυναμικού συστήματος που υπακούει στην κλασική μηχανική. Η περιγραφή αυτή είναι πλήρως αντιστρεπτή ως προς τον χρόνο. (Μεταβολή της φοράς κατά την οποία μετρείται ο χρόνος αλλάζει το πρόσημο των  $\dot{t}$ ,  $\dot{p}_i$ , αλλ' αφήνει την εξίσωση αμετάβλητη).

### 1.1.3. Εργοδικότητα και Αναμίξη στο Χώρο Φάσεων

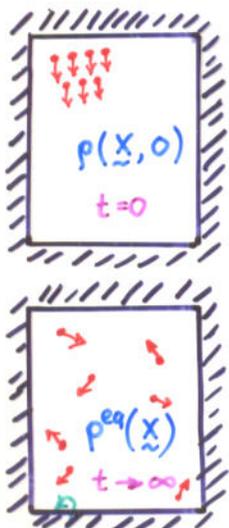
**ΑΝΤΙΚΕΙΜΕΝΟ ΜΕΛΕΤΗΣ:** Ensemble παραστατικών σημείων ενός διατηρητικού συστήματος  $N$  σωματιδίων με Χαμιλτονιανή  $\mathcal{H}(\underline{p}, \underline{q})$ . Όλα τα σημεία του ensemble έχουν την ίδια ολική ενέργεια  $E$ .



Το ensemble βρίσκεται σε μια υπερεπιφάνεια σταθερής ενέργειας  $E$ . (Υπερεπιφάνεια διαστάσεων  $(6N-1)$ , που ορίζεται από τον περιορισμό  $\mathcal{H}(\underline{x}) = E$ ).  
 [Το ensemble δεν είναι κατ' ανάγκη στατιστικό σύνολο ισορροπίας]

"Εμβαδό" της  $E$ -υπερεπιφάνειας: 
$$\Sigma(E) = \int_{E\text{-υπερεπιφάνεια}} d^{6N-1} X$$

**ΕΜΠΕΙΡΙΚΗ ΠΑΡΑΤΗΡΗΣΗ:** Ένα απομονωμένο σύστημα, με αυθαίρετες αρχικές συνθήκες, εφελίσσεται προς μία κατάσταση ισορροπίας, στην οποία οι μακροσκοπικές ιδιότητες δεν εφαρτώνται από το χρόνο.



**ΜΙΚΡΟΣΚΟΠΙΚΗ ΔΙΑΤΥΠΩΣΗ:** Το ensemble παραστατικών σημείων που παριστάνει το σύστημα υπό τις αρχικές του συνθήκες θα εφελισθεί συν τω χρόνω έτσι ώστε η συνάρτηση πυκνότητας πιθανότητας  $\rho(\underline{x}, t)$  να τείνει προς μία συνάρτηση πυκνότητας πιθανότητας ισορροπίας,  $\rho^{eq}(\underline{x})$ . Η συνάρτηση  $\rho^{eq}(\underline{x})$  αποτελεί μία στάσιμη λύση της εξίσωσης Liouville, και θα χαρακτηρίσει ένα στατιστικό σύνολο ισορροπίας

τέλεια ελαστικές  
 κρούσεις μορίων-τοιχωμάτων

## ΕΡΩΤΗΜΑΤΑ

- Τι προκαλεί την προσέγγιση σε ισορροπία (decay to equilibrium), μολονότι οι εξισώσεις που περιγράφουν την εξέλιξη του συστήματος (εξισώσεις Hamilton, εξίσωση Liouville) είναι αντιστρεπτές ως προς χρόνο;
- Ποιές συνθήκες πρέπει να ικανοποιεί το σύστημα, ώστε να παρατηρείται προσέγγιση σε ισορροπία;  $(\rho(\underline{x}, t) \rightarrow \rho^{eq}(\underline{x}))$

## ΟΡΙΣΜΟΙ

Έστω  $f(\underline{x})$  = μία ολοκληρώσιμη συνάρτηση του παραστατικού σημείου  $\underline{x}$  πάνω στην  $E$ -υπερ επιφάνεια ενός συστήματος.

Ορίσουμε τις:

Μέση τιμή φάσεων (phase average) της  $f$

$$\langle f \rangle_{\Sigma} \equiv \frac{\int_{E\text{-υπερπ.}} f(\underline{x}) d^{6N-1} \underline{x}}{\int_{E\text{-υπερπ.}} d^{6N-1} \underline{x}} = \frac{1}{\Sigma(E)} \int_{E\text{-υπερπ.}} f(\underline{x}) d^{6N-1} \underline{x} \quad (1.1.14)$$

[πάω σ' όλα τα σημεία της  $E$ -υπερ επιφάνειας]

Μέση τιμή χρόνου (time average) της  $f$

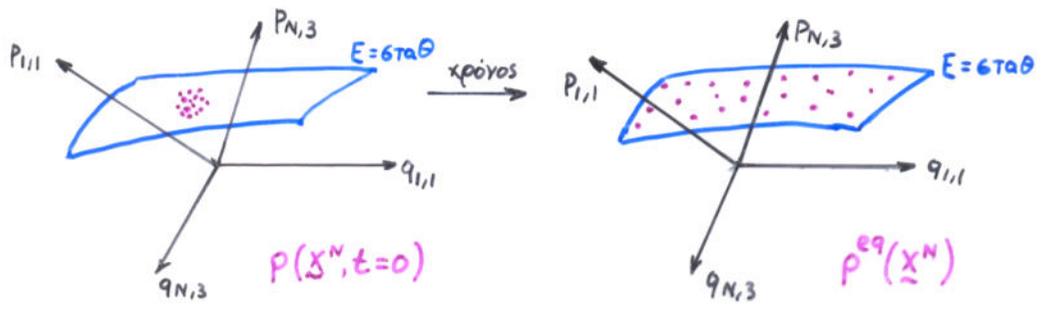
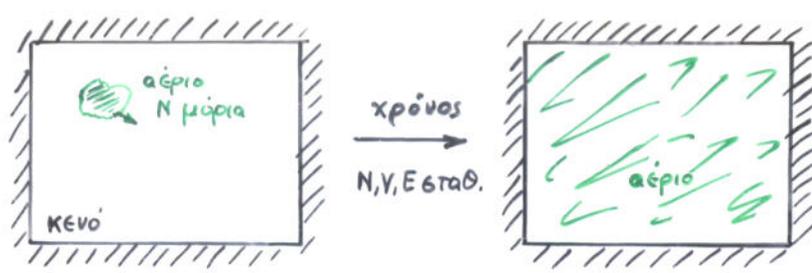
$$\langle f \rangle_t \equiv \lim_{t \rightarrow \infty} \frac{1}{t} \int_{t_0}^{t_{tot}} f(\underline{x}(t)) dt \quad (1.1.15)$$

[υπαί μήκος τροχιάς]

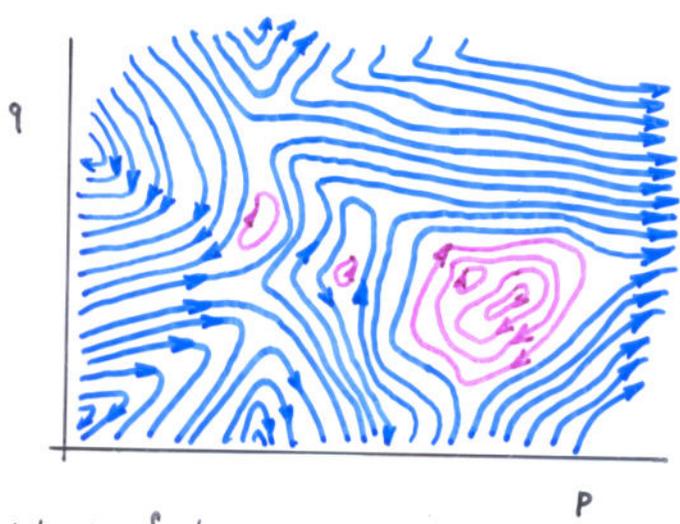
Ένα σύστημα λέγεται **ερχοδιώ** αν, για όλες τις  $f(\underline{x})$  που πληρούν τις παραπάνω προϋποθέσεις,

- Υπάρχει η  $\langle f \rangle_t$  για όλα τα σημεία  $\underline{x}(t_0)$  της υπερ επιφάνειας, ενδεχομένως εφαρυσμένου ενός συνόλου σημείων με μηδενικό μέτρο.
- Η μέση τιμή χρόνου ισούται με τη μέση τιμή φάσεων, δηλ.

$$\langle f \rangle_t = \langle f \rangle_{\Sigma}$$



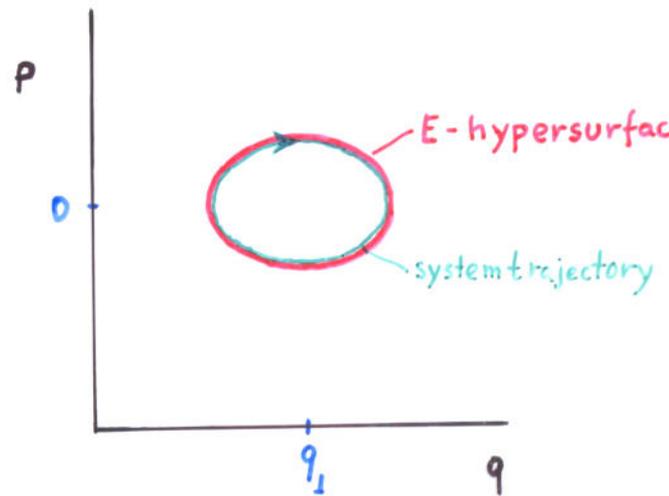
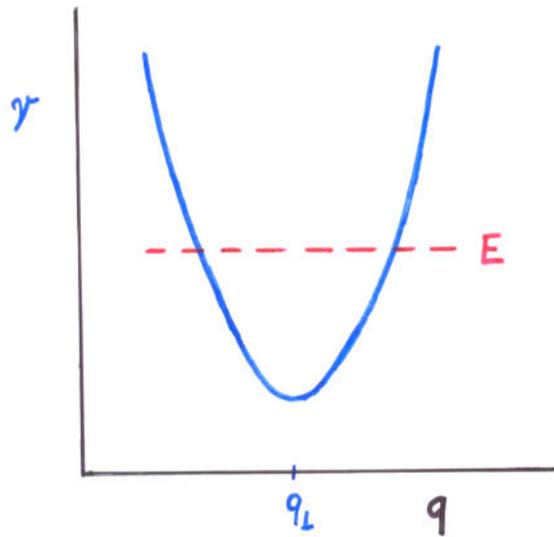
Εργοδική Ροή : Η ροή (κίνηση) των σημείων που αποτελούν ένα στατιστικό σύνολο μέσα στο χώρο φάσεων ονομάζεται εργοδική (ergodic) αν σχεδόν όλα τα σημεία κινούνται κατά τέτοιο τρόπο ώστε να επισκέπτονται ολόκληρη την υπερεπιφάνεια σταθερής ενέργειας. (Δεδομένου ενός συστήματος του στατιστικού συνόλου και ενός τυχαίου σημείου της υπερεπιφάνειας, η τροχιά του συστήματος θα περάσει τελικά όσο κοντά θέλουμε προς το σημείο της υπερεπιφάνειας).



Παράδειγμα μη εργοδικής ροής στο χώρο φάσεων.  
 (Για να ήταν εργοδική η ροή θα έπρεπε όλες οι τροχιές ν' αποτελούσαν μέρος μίας μεγάλης τροχιάς με τοπολογία κλειστού βρόχου, που επισκέπτεται τελικά ολόκληρη την υπερεπιφάνεια σταθερής ενέργειας. Ο χρόνος που απαιτείται προκειμένου να επιστρέψει κανείς ακριβώς στο ίδιο σημείο του βρόχου είναι της τάξεως  $e^N$  (κύκλος Poincaré)).  
 Για μακροσκοπικά συστήματα, ο χρόνος αυτός είναι τεράστιος (η ηλικία σύμπαντος  $\sim 10^{10}$  έτη)).

## Simple Examples (One configurational degree of freedom).

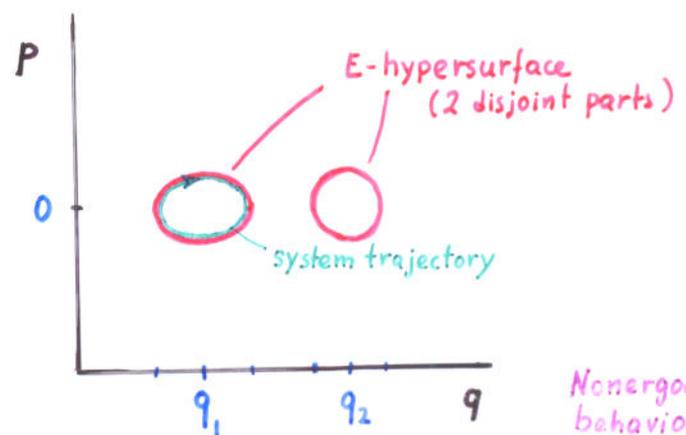
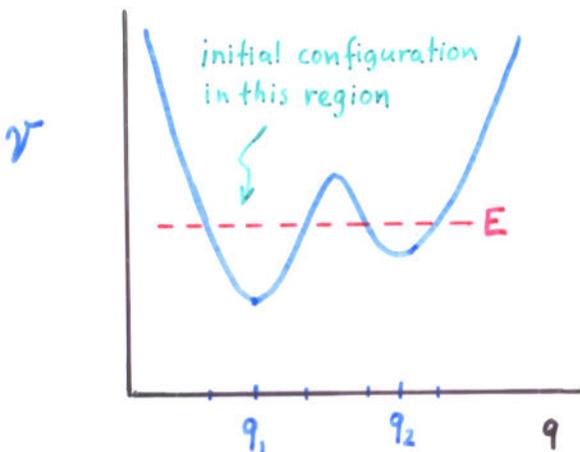
### 1. Single - well potential



Harmonic oscillator:  $\mathcal{H}(p, q) = \frac{1}{2} \frac{p^2}{m} + \mathcal{V}(q) = \frac{1}{2} \frac{p^2}{m} + \frac{1}{2} k (q - q_1)^2$

System trajectory traces the entire E-hypersurface. Ergodic behavior.

### 2. Double-well potential

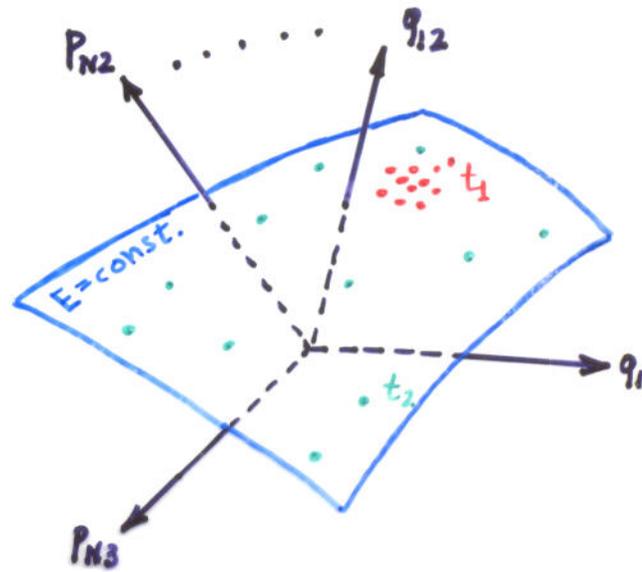
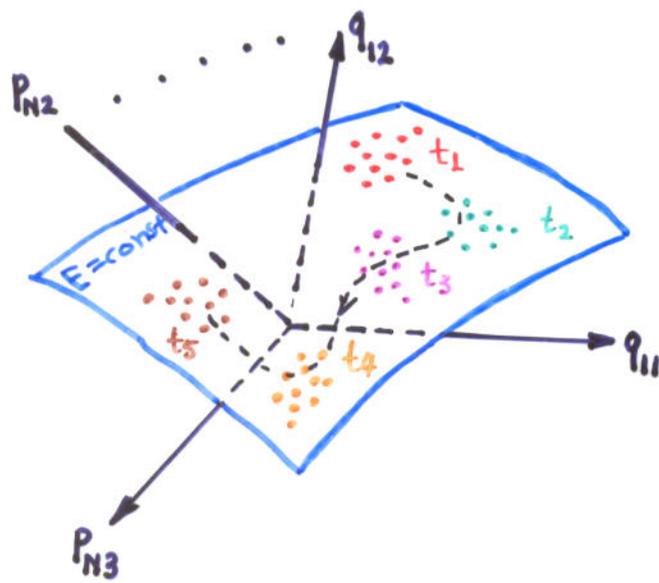


Nonergodic behavior

System will oscillate in the vicinity of the minimum where it was originally placed.

**ΕΡΩΤΗΣΗ:** Είναι η ερгодική ροή ικανή συνθήκη για να τείνει η συνάρτηση πυκνότητας πιθανότητας  $\rho(\underline{x}, t)$  προς την ισορροπία  $\rho^{eq}(\underline{x})$ ?

**ΑΠΑΝΤΗΣΗ:** Όχι. Γι' αυτό απαιτείται η ισχυρότερη συνθήκη ροής με ανάμειξη (mixing flow)



Ροή ερгодική, αλλά χωρίς ανάμειξη

Το βήθος των σημείων του ensemble επιδιέπεται όλω την υπερεπιφάνεια σταθερής ενέργειας, αλλά δεν διασκορπίζεται.

$$\rho(\underline{x}, t) \not\rightarrow \rho^{eq}(\underline{x})$$

Ροή με ανάμειξη

Το βήθος των σημείων του ensemble διασκορπίζεται εν τω χρόνω σε όλω την υπερεπιφάνεια

$$\rho(\underline{x}, t) \rightarrow \rho^{eq}(\underline{x})$$

Η ροή με ανάμειξη χαρακτηρίζει συστήματα με χαοτική δυναμική (Παραστατικά σημεία που είναι αρχικά γειτονικά απομακρύνονται ευθετικά με το χρόνο).

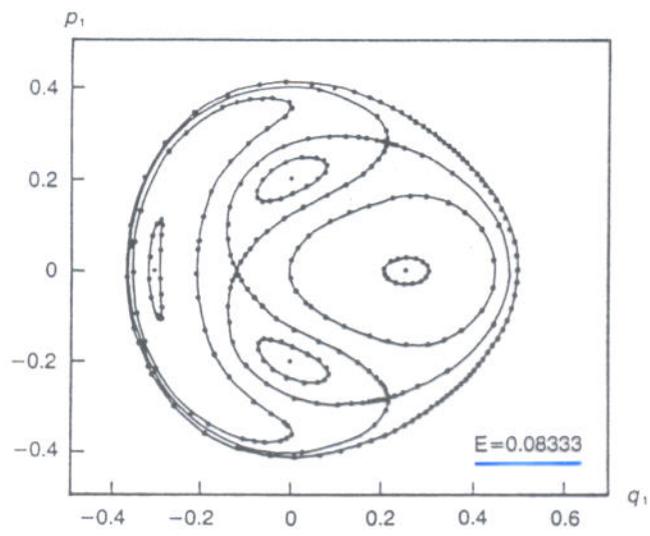
An example of transition to chaotic dynamics:

Henon-Heiles model system:  $\mathcal{H}(p_1, p_2, q_1, q_2) = \frac{1}{2}(p_1^2 + p_2^2 + q_1^2 + q_2^2) + q_1 q_2^2 - \frac{1}{3} q_1^3$   
 Astr. J. 1964, 69, 73-79

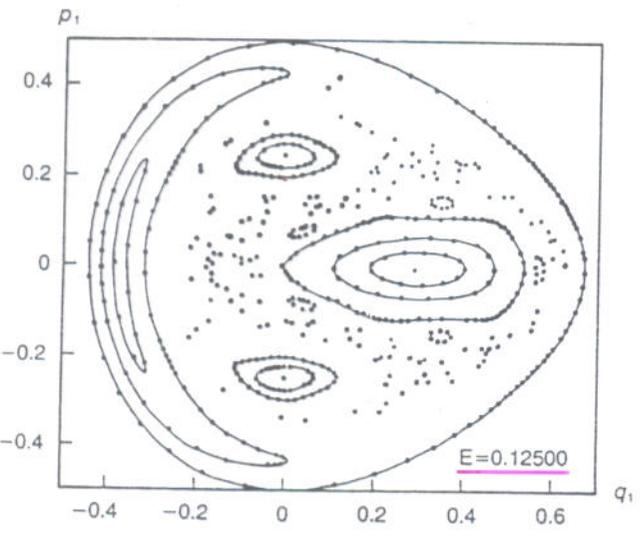
- 2-dimensional configuration space
- 4-dimensional phase space
- 3-dimensional const. E-hypersurfaces.

Consider 2-d intersections of E-hypersurface with plane  $q_2=0$ . Record points at which these intersections are intersected by trajectories with  $p_2 > 0$ .

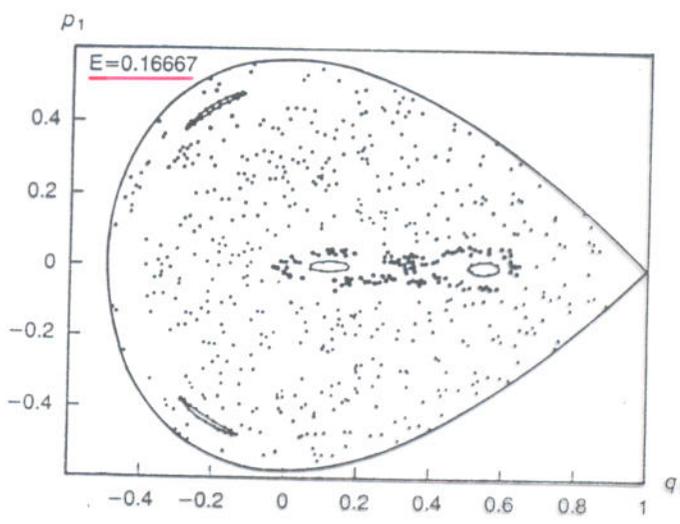
Low E:  
 Each closed curve comes from one trajectory.



Stable dynamics  
 not intersecting trajectories -  
 NONERGODIC BEHAVIOR.



Higher E:  
 Breakdown of stable dynamics.  
 A chaotic trajectory appears (random points)



High E  
 Almost completely chaotic behavior.  
 MIXING FLOW on E-hypersurface

## ΟΡΙΣΜΟΣ

Μέση τιμή στατιστικού συνόλου μιας ποσότητας  $f(\underline{p}, \underline{q})$

$$\langle f(t) \rangle_{\rho(\underline{x}, t)} \equiv \int_{E\text{-υπερπιφάνεια}} f(\underline{x}) \rho(\underline{x}, t) d^{6N-1}x \quad (\text{ensemble average})$$

$$\text{ή } \langle f(t) \rangle_{\rho(\underline{x}, t)} \equiv \int_{\text{χώρος φάσεων}} f(\underline{x}) \rho(\underline{x}, t) d^{6N}x$$

(μακροσκοπημένη πάνω σε E-υπερπιφάνεια και 0 εκτός της E-υπερπιφάνειας)

Για σύστημα που παρουσιάζει ροή με ανάμιξη στο χώρο φάσεων,

$$\langle f(t) \rangle_{\rho(\underline{x}, t)} \equiv \int_{E\text{-υπερπιφάνεια}} f(\underline{x}) \rho(\underline{x}, t) d^{6N-1}x \xrightarrow{t \rightarrow \pm\infty} \frac{1}{\Sigma(E)} \int_{E\text{-υπερπιφάνεια}} f(\underline{x}) d^{6N-1}x \equiv \langle f \rangle$$

Καθώς  $t \rightarrow \pm\infty$ , η μέση τιμή στατιστικού συνόλου (ensemble average) τείνει προς τη μέση τιμή φάσεων (phase average)

Αυτό μας λέει ότι η  $\rho(\underline{x}, t)$  απλώνεται παρέρκομένου του χρόνου, και τελικά εξελίσσεται προς τη σταθερή συνάρτηση πυκνότητας πιθανότητας του στατιστικού συνόλου ισορροπίας,

$$\rho_{NVE}^{eq}(\underline{x}) = \begin{cases} \frac{1}{\Sigma(E)} = \frac{1}{\int_{E\text{-υπερπιφάνεια}} d^{6N-1}x}, & \text{εάν } \mathcal{H}(\underline{x}) = E \\ 0, & \text{αλλιώς} \end{cases}$$

**ΣΗΜΕΙΩΣΗ:** Η  $\rho_{NVE}^{eq}(\underline{x})$  είναι ομοιόμορφη πάνω στην E-υπερπιφάνεια!

Η εργοδιωτικότητα και η ροή με ανάμιξη στο χώρο φάσεων έχουν αποδειχθεί μαθηματικά για μερικά απλά μοντέλα συστημάτων (π.χ. ρευστό σφαιρών σφαιρών) υπό ορισμένες συνθήκες.

Τα περισσότερα συστήματα που συναντάμε στη φύση χαρακτηρίζονται από μεγάλο αριθμό βαθμών ελευθερίας και περίπλοκες, ισχυρά μη γραμμικές συναρτήσεις δυναμικής ενέργειας. Έτσι, η Χαμιλτονιανή δυναμική οδηγεί σε χάος και ανάμιξη στο χώρο φάσεων.

Η καθημερινή μας εμπειρία ότι, για ένα απομονωμένο σύστημα,  $\rho(\underline{x}, t) \xrightarrow{t \rightarrow \infty} \rho^{eq}(\underline{x})$ , δηλ. ότι θα επέλθει θερμοδυναμική ισορροπία, είναι αποτέλεσμα της χωρικής δυναμικής των τροχιών στο χώρο φάσεων. Δεν αντιτίθεται προς την ανπύτρεπτότητα ως προς χρόνο των εξισώσεων Hamilton και Liouville.

Οι παρατηρήσεις αυτές επί της εργοδιωτικής ροής και της ροής με ανάμιξη πάνω σε υπερεπιφάνειες σταθερής ενέργειας αποτελούν μία βάση για την αξιωματική θεμελίωση της στατιστικής μηχανικής ισορροπίας.

## 1.2. ΕΙΣΑΓΩΓΗ ΣΤΗ ΣΤΑΤΙΣΤΙΚΗ ΜΗΧΑΝΙΚΗ ΣΥΣΤΗΜΑΤΩΝ ΣΕ ΙΣΟΡΡΟΠΙΑ: ΣΤΑΤΙΣΤΙΚΑ ΣΥΝΟΛΑ ΙΣΟΡΡΟΠΙΑΣ (EQUILIBRIUM ENSEMBLES)

### 1.2.1. Μικροκανονικό Στατιστικό Σύνολο (NVE)

Χαρακτηρίζει σύστημα σε ισορροπία υπό τους μακροσκοπικούς περιορισμούς

- Δεδομένου αριθμού μορίων  $N$  (για κάθε συστατικό)
- Δεδομένου όγκου  $V$
- Δεδομένης ολικής ενέργειας  $E$

(Απομονωμένο σύστημα, υπό τη θερμοδυναμική έννοια)

Θεωρητική θεμελίωση της στατιστικής μηχανικής συστημάτων σε ισορροπία μπορεί να βασιστεί σε δύο αξιώματα:

- Αξίωμα Ίσων a priori Πιθανοτήτων (Postulate of equal a priori probabilities)

Για ένα απομονωμένο σύστημα με σταθερή ολική ενέργεια και σταθερό μέγεθος, όλες οι δυνατές μικροκαταστάσεις είναι ισοπίθανες σε κατάσταση θερμοδυναμικής ισορροπίας.

- Ερχοδική Υπόθεση Αν του δοθεί αρκετός χρόνος, ένα απομονωμένο σύστημα θα επισκεφθεί όλες τις μικροκαταστάσεις που είναι συμβατές με τους μακροσκοπικούς περιορισμούς που επιβάλλονται σ' αυτό.

Συνέπεια: Για κάθε συνάρτηση ορισμένη πάνω στο χώρο φάσεων,

$$\begin{array}{ll} \text{Μέση τιμή χρόνου} & = \text{Μέση τιμή στατιστικού συνόλου} \\ (\text{time average}) & (\text{equil. ensemble average}) \end{array}$$

(πρβλ. εξισώσεις (1.1.16), (1.1.17))

Η τελευταία ισότητα επιτρέπει υπολογισμό μακροσκοπικών ιδιοτήτων από τη συνάρτηση πυκνότητας πιθανότητας του στατιστικού συνόλου.

## Κβαντομηχανική Περιγραφή

Οι μικροαταστάσεις είναι διακριτές.

Η κατανομή πιθανοτήτων τους είναι επίσης διακριτή. (πιθανότητες μικροαταστάσεων)

Έστω

$W(N, V, E) =$  αριθμός μικροαταστάσεων με ενέργεια μεταξύ  $E$  και  $E - \delta E$

( $\delta E$ : εκφράζει αδυναμία ορισμού ενέργειας με απόλυτη βεβαιότητα)

Κατανομή πιθανοτήτων μικροαταστάσεων:

$$P_{\nu}^{NVE} = \begin{cases} \frac{1}{W(N, V, E)} & \text{αν } E - \delta E < E_{\nu} < E \\ 0 & \text{αλλιώς} \end{cases} \quad (1.2.1)$$

Παρατήρηση:  $P_{\nu}^{NVE}$  είναι η πιθανότητα μιάς κβαντικής μικροατάστασης, όχι ενός επιπέδου ενέργειας. Για την εύρεση της πιθανότητας ενός επιπέδου ενέργειας  $E_{\nu}$ , η  $P_{\nu}^{NVE}$  πρέπει να πολλαπλασιαστεί επί το βαθμό εκφυλισμού (degeneracy) της ενέργειας  $E_{\nu}$ .

## Κλασική Περιγραφή

Οι μικροαταστάσεις σχηματίζουν ένα συνεχές (χώρος φάσεων)

Η κατανομή πιθανοτήτων είναι συνεχής (συνάρτηση πυκνότητας πιθανότητας)

Έστω

$$\Sigma(N, V, E) = \int d^3p \, d^3q$$

περιοχή χώρου φάσεων

όπου  $E - \delta E < \mathcal{H}(\underline{p}^N, \underline{q}^N) < E$

Κατανομή πιθανοτήτων:

$$P^{NVE}(\underline{p}^N, \underline{q}^N) = \begin{cases} \frac{1}{\Sigma(N, V, E)} & \text{αν } E - \delta E < \mathcal{H}(\underline{p}^N, \underline{q}^N) < E \\ 0 & \text{αλλιώς} \end{cases} \quad (1.2.2)$$

(πρβλ. (1.1.18))

Στην κλασική περιγραφή, μία αδιάστατη ποσότητα που αντιστοιχεί στον αριθμό μικροκαταστάσεων είναι η

$$W(N, V, E) = \frac{1}{h^{3N} N!} \Sigma(N, V, E) = \frac{1}{h^{3N} N!} \int d^3p \, d^3q \quad (1.2.3)$$

$h^{3N}$  αρχή αβεβαιότητας (όριο για διακριτοποίηση χώρου φάσεων)  
 $N!$  μη διακριτότητα σωματιδίων σε QM (indistinguishability) "correct Boltzmann counting".  
 περιοχή χώρου φάσεων με  $E - \delta E < \mathcal{H}(p^N, q^N) < E$

## Σύνδεση με τη Θερμοδυναμική

Εντροπία  $S(N, V, E) = k_B \ln W(N, V, E) \quad (1.2.4)$

(εξίσωση Boltzmann)

$$k_B = R/N_A = 1.380 \times 10^{-23} \text{ J/(molecule K)} : \text{σταθερά Boltzmann}$$

- Στο θερμοδυναμικό όριο ( $N \rightarrow \infty, V \rightarrow \infty, N/V$  σταθερό) η εξίσωση (1.2.4) ορίζει την εντροπία σαν ευτατική ιδιότητα:  
Αν σύστημα χωριστεί σε δύο μακροσκοπικά υποσυστήματα, A και B,  
 $W = W_A \cdot W_B \Rightarrow S = k_B \ln(W_A W_B) = S_A + S_B$
- Η εξίσωση (1.2.4) αποτελεί μία θεμελιώδη εξίσωση της θερμοδυναμικής σε αναπαράσταση εντροπίας, της μορφής  $S = S(n, V, U)$ .  
Μπορούν να εξαχθούν απ' αυτήν όλες οι θερμοδυναμικές ιδιότητες.

Θερμοκρασία T:

$$\beta = \frac{1}{k_B T} = \frac{\partial \ln W}{\partial E} = \frac{1}{k_B} \left. \frac{\partial S}{\partial E} \right|_{N, V} \quad (1.2.5)$$

(πρωτ. θερμοδυναμική:  $T = \left. \frac{\partial U}{\partial S} \right|_{n, V}$ )

Η κβαντομηχανική μας διδάσκει πως ο αριθμός μικροκαταστάσεων  $W(N, V, E)$  είναι ισχυρά αύξουσα συνάρτηση της ενέργειας E.  
Αυτό εξασφαλίζει πως η θερμοκρασία είναι θετική ποσότητα.

## Δεύτερος Νόμος της Θερμοδυναμικής

Διάφορες ισοδύναμες διατυπώσεις.

Μιά διατύπωση: "Η εντροπία ενός απομονωμένου συστήματος σε κατάσταση ισορροπίας βρίσκεται σε μέγιστο ως προς οποιαδήποτε διαταραχή που επιβάλλει εσωτερικούς περιορισμούς στο σύστημα."

"Εσωτερικός περιορισμός": Οποιοσδήποτε περιορισμός δεν μεταβάλλει τα συνολικά  $N, V, E$ .

π.χ. Διαιρεση συστήματος σε δύο υποσυστήματα A και B, έτσι ώστε

$$N_A + N_B = N, \quad V_A + V_B = V, \quad E_A + E_B = E$$

ολικό σύστημα:  $N, V, E$

Υποσυστ. A	Υποσ. B
$N_A, V_A, E_A$	$N_B, V_B, E_B$

↖ εσωτερικός περιορισμός

Σύνολο μικροαταστάσεων προσιτών στο διαιρεμένο σύστημα είναι αναγκαστικά υποσύνολο του συνόλου μικροαταστάσεων πριν από την επιβολή του εσωτερικού περιορισμού.

$$W(N, V, E) > W(N, V, E, \text{εσωτ. περιορισμός})$$

και, από την (1.2.4),

$$S(N, V, E) > S(N, V, E, \text{εσωτ. περιορισμός}) \quad (1.2.6)$$

## Τρίτος Νόμος Θερμοδυναμικής

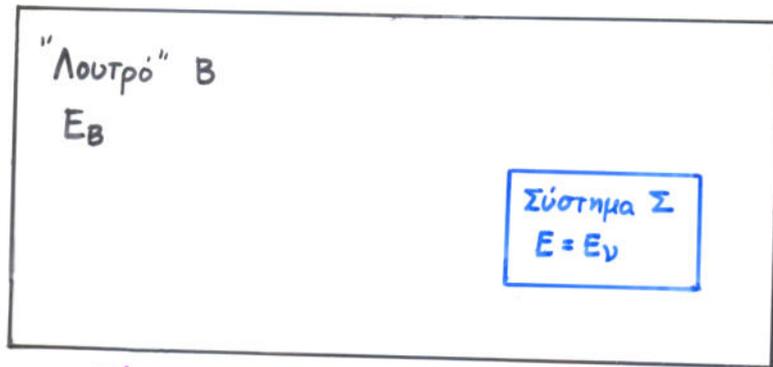
Η εξίσωση Boltzmann, (1.2.4), ορίζει μιά απόλυτη κλίμακα εντροπίας.

Στο απόλυτο μηδέν μιά τέλεια κρυσταλλική ουσία εντοπίζεται στην υφαντική μικροατατάσταση ελάχιστης ενέργειας (ground state).

Εχουμε, λοιπόν, ένα σύστημα σταθερής ενέργειας εντοπισμένο σε μιά μόνο μικροατατάσταση:

$$W(N, V, E) = 1 \Rightarrow S = k_B \ln W(N, V, E) = 0 \quad \text{για } T=0 \quad (1.2.7)$$

30  
 1.2.2. Το Κανονικό Στατιστικό Σύστημα (Canonical Ensemble) (NVT)



$\Sigma' \equiv \Sigma + B$  απομονωμένο, με σταθ.  $N, V, E$

Θεωρούμε κλειστό σύστημα  $\Sigma$ , σε θερμική επαφή με ένα πολύ μεγαλύτερο σύστημα ("λουτρό")  $B$ . Το συνολικό σύστημα  $\Sigma' = \Sigma + B$  υποτίθεται απομονωμένο.

Σύστημα  $\Sigma$ :  $N, V$  σταθερά.  $E$  διαυγμαίνεται, λόγω αλληλεπίδρασης με  $B$

Σύστημα  $\Sigma'$ :  $N_{\Sigma'} = N + N_B$ ,  $V_{\Sigma'} = V + V_B$ ,  $E_{\Sigma'} = E + E_B$  σταθερά

- Αν το σύστημα  $\Sigma$  βρίσκεται σε συγκεκριμένη μικροκατάσταση  $\nu$ ,  
 Αριθμός μικροκαταστάσεων προσιτών σε  $\Sigma' =$  Αριθμός μικροκαταστάσεων προσιτών σε  $B =$   
 $= W_B(N_B, V_B, E_{\Sigma'} - E_\nu)$ , η, για συντομία,  $W_B(E_{\Sigma'} - E_\nu)$
- Σύστημα  $\Sigma'$  είναι απομονωμένο  $\Rightarrow$  Όλες οι μικροκαταστάσεις του είναι ισοπίθανες.  
 Πιθανότητα  $P_\nu$  να βρούμε το σύστημα  $\Sigma$  σε μικροκατάσταση  $\nu$ :

$$P_\nu = \frac{\text{Αριθ. μικροκαταστ. } \Sigma' \text{ με } \Sigma \text{ σε } \nu}{\text{Συνολ. αριθ. μικροκαταστ. } \Sigma'} = \frac{W_B(E_{\Sigma'} - E_\nu)}{W_{\Sigma'}(E_{\Sigma'})} \propto W_B(E_{\Sigma'} - E_\nu) =$$

$\uparrow$   
σταθερό

$$= \exp[\ln W_B(E_{\Sigma'} - E_\nu)] \quad (1.2.8)$$

- Επειδή  $\Sigma' \gg \Sigma$ , η ποσότητα μέσα στις αγκύλες της εξίσ. (1.2.8) μπορεί να ευτιμηθεί (ανάπτυγμα Taylor) σαν

$$\ln W_B(E_{\Sigma'} - E_\nu) = \ln W_B(E_{\Sigma'}) - E_\nu \left. \frac{\partial \ln W_B}{\partial E_B} \right|_{N_B, V_B} \quad (1.2.9)$$

$\uparrow$   
σταθ.

Η ποσότητα  $\left. \frac{\partial \ln W_B}{\partial E_B} \right|_{N_B, V_B}$  είναι μία σταθερά, χαρακτηριστική του λουτρού.

Χρησιμοποιώντας τον ορισμό (1.2.5),

$$\left. \frac{\partial \ln W_B}{\partial E_B} \right|_{N_B, V_B} = \frac{1}{k_B T_B} \quad (1.2.10)$$

όπου  $T_B =$  θερμοκρασία λουτρού (δεξαμενής θερμότητας)

Επιπρόσθετα, εφόσον το όλο σύστημα  $\Sigma'$  βρίσκεται σε ισορροπία,

$$\begin{aligned} S_{\Sigma'} / k_B &= \ln W_{\Sigma'}(N_{\Sigma'}, V_{\Sigma'}, E_{\Sigma'}) = \ln \{ W(N, V, E) W_B(N_B, V_B, E_{\Sigma'} - E) \} = \\ &= \ln W(N, V, E) + \ln W_B(N_B, V_B, E_{\Sigma'} - E) = \max. \end{aligned}$$

$$\eta' \quad \left. \frac{\partial \ln W(N, V, E)}{\partial E} \right|_{N, V} = - \left. \frac{\partial \ln W_B(N_B, V_B, E_{\Sigma'} - E)}{\partial E} \right|_{N_B, V_B} = \left. \frac{\partial \ln W_B(N_B, V_B, E_B)}{\partial E_B} \right|_{N_B, V_B}$$

ή  $T = T_B$  υπό κατάσταση ισορροπίας (1.2.11)

(Μηδενικός νόμος θερμοδυναμικής)

Συνδυάζοντας (1.2.8) έως (1.2.11),

$$P_{\nu}^{NVT} \propto \exp(-\beta E_{\nu}) \quad , \quad \text{όπου} \quad \beta = \frac{1}{k_B T} \quad (1.2.12)$$

(νόμος κατανομής Boltzmann)

Η κατανομή Boltzmann χαρακτηρίζει το σύστημα  $\Sigma$ , που βρίσκεται υπό δεδομένες συνθήκες  $N, V, T$ . Το στατιστικό σύνολο που αντιστοιχεί σε ένα τέτοιο σύστημα λέγεται **ΚΑΝΟΝΙΚΟ ΣΤΑΤΙΣΤΙΚΟ ΣΥΝΟΛΟ (canonical ensemble)**.

Αναλογία (1.2.12) μπορεί να μετατραπεί σε ισότητα, εισάγοντας ένα παράγοντα κανονικοποίησης:

$$P_{\nu}^{NVT} = \frac{1}{Q} \exp(-\beta E_{\nu}) \quad (1.2.13)$$

$$Q(N, V, T) = Q(N, V, \beta) = \sum_{\nu} e^{-\beta E_{\nu}} \quad (1.2.14)$$

32  
Ο παράγοντας κανονικοποίησης  $Q(N, V, T)$  ονομάζεται  
κανονική συνάρτηση διαμερισμού (canonical partition function).

### Αντιστοιχίες σε κλασική προσέγγιση:

Συνάρτηση πυκνότητας πιθανότητας

$$\rho^{NVT}(\underline{q}^N, \underline{p}^N) = \frac{1}{Q(N, V, T)} \frac{1}{h^{3N} N!} e^{-\beta \mathcal{H}(\underline{q}^N, \underline{p}^N)} \quad (1.2.15)$$

Κανονική συνάρτηση διαμερισμού

$$Q(N, V, T) = \int \frac{e^{-\beta \mathcal{H}(\underline{q}^N, \underline{p}^N)}}{N! h^{3N}} d\underline{q} d\underline{p} \quad (1.2.16)$$

χώρος φάσεων

### Σύνδεση με τη Θερμοδυναμική

Ορίζουμε την ενέργεια Helmholtz σαν

$$A(N, V, T) = -k_B T \ln Q(N, V, T) = -\frac{1}{\beta} \ln Q(N, V, T) \quad (1.2.17)$$

(Θεμελιώδης εξίσωση, σε αναπαράσταση ενέργειας Helmholtz)

Ο ορισμός (1.2.17) είναι λογικός. Συμπεριφέροντας με τη μακροσκοπική θερμοδυναμική,

$$\begin{aligned} \text{Εσωτερική ενέργεια } U(N, V, T) &= \left. \frac{\partial(A/T)}{\partial(1/T)} \right|_{N, V} \stackrel{(1.2.17)}{=} \left. \frac{\partial(-k_B \ln Q)}{\partial(1/T)} \right|_{N, V} = \\ &= - \left. \frac{\partial \ln Q}{\partial \beta} \right|_{N, V} = - \frac{1}{Q} \left. \frac{\partial Q}{\partial \beta} \right|_{N, V} \stackrel{(1.2.14)}{=} \frac{1}{Q} \sum_{\nu} E_{\nu} e^{-\beta E_{\nu}} \stackrel{(1.2.13)}{=} \\ &= \sum_{\nu} P_{\nu}^{NVT} E_{\nu} = \langle E \rangle_{NVT}, \text{ όπως } \theta' \text{ αναμενόταν.} \end{aligned} \quad (1.2.18)$$

Για συστήματα περισσότερων του ενός συστατικών, οι ορισμοί (1.2.15) - (1.2.17)  
εφαρμοζοθούν να ισχύουν, χρησιμοποιώντας  $N = N_1 + N_2 + \dots$  στη θέση του  $N$  και  
 $N_1! N_2! N_3! \dots$  στη θέση του  $N!$

## Ισοατανομή της Ενέργειας

Πολλά φυσικά συστήματα έχουν Χαμιλτονιανές του τύπου

$$\mathcal{H} = \sum_i A_i x_i^2 + \sum_i B_i p_i^2$$

γενικευμένες  
συντεταγμένες
γενικευμένες  
ορμές.

π.χ. ιδανικό αέριο:  $A_i = 0$ ,  $B_i = \frac{1}{2m}$

κλασικό αρμονικό ταλαντωτής:  $A_i = \frac{1}{2}k$ ,  $B_i = \frac{1}{2m}$

Έστω ότι  $f$  από τους συντελεστές  $A_i$ ,  $B_i$  είναι διάφοροι του μηδενός.

Μπορεί τότε κανείς πολύ εύκολα να δείξει

$$U = \langle \mathcal{H} \rangle_{NVT} = \frac{1}{2} f k_B T \quad (1.2.19)$$

Κάθε ανεξάρτητος αρμονικός όρος της Χαμιλτονιανής συνάρτησης συνεισφέρει  $\frac{1}{2} k_B T$  στη μακροσκοπική (θερμodynamική) ενέργεια του συστήματος.

Η παρατήρηση αυτή αποτελεί το **θεώρημα ισοατανομής της ενέργειας** (theorem of equipartition of energy). Το θεώρημα αυτό δίνει μόνον βαθμούς ελευθερίας που μπορούν να περιγραφούν κλασικά (δηλ. δεν απαιτούν κβαντομηχανική θεωρία).

## Διακυμάνσεις Ενέργειας υπό σταθερά $N, V, T$ .

Στο κανονικό στατιστικό σύνολο η ολική ενέργεια ενός συστήματος παρουσιάζει **διακυμάνσεις (fluctuations)** καθώς το σύστημα ανταλλάσσει ενέργεια με τη δεξαμενή θερμότητας. Είναι ενδιαφέρον να μελετήσει κανείς το μέγεθος αυτών των διακυμάνσεων.

Χρησιμοποιώντας το συμβολισμό  $\langle \rangle$  για να υποδηλώσουμε  $\langle \rangle_{NVT}$ , μπορούμε να γράψουμε τη διασπορά (variance: μέση τετραγωνική διακύμανση γύρω από τη μέση τιμή) της ενέργειας σαν

$$\langle (\delta E)^2 \rangle \equiv \langle (E - \langle E \rangle)^2 \rangle = \langle E^2 \rangle - \langle E \rangle^2 =$$

$$\stackrel{(1.2.14)}{=} \frac{1}{Q} \frac{\partial^2 Q}{\partial \beta^2} \Big|_{N,V} - \frac{1}{Q^2} \left[ \frac{\partial Q}{\partial \beta} \Big|_{N,V} \right]^2 =$$

$$= \frac{\partial^2 \ln Q}{\partial \beta^2} \Big|_{N,V} = - \frac{\partial}{\partial \beta} \left( - \frac{\partial \ln Q}{\partial \beta} \right) \Big|_{N,V} = - \frac{\partial \langle E \rangle}{\partial \beta} \Big|_{N,V} = k_B T^2 \frac{\partial U}{\partial T} \Big|_{N,V}$$

Συνδυάζοντας με το θερμοδυναμικό ορισμό της **θερμοχωρητικότητας**,

$$C_V = \left( \frac{\partial U}{\partial T} \right)_{N,V}$$

παιρνουμε  $\langle (\delta E)^2 \rangle = k_B T^2 C_V$  (1.2.20)

Η εξίσωση (1.2.20) συνδέει το μέγεθος των διακυμάνσεων της ενέργειας με τη θερμοχωρητικότητα. Πιο χρήσιμο είναι να ευφράσουμε το λόγο της διακύμανσης ενέργειας προς τη μέση ενέργεια συναρτήσει του αριθμού μορίων  $N$  και εντατικών θερμοδυναμικών ιδιοτήτων του συστήματος

$$\frac{\langle (\delta E)^2 \rangle^{1/2}}{\langle E \rangle} = \frac{(k_B T^2 C_V)^{1/2}}{\langle E \rangle} = \frac{\left[ \frac{R}{N_A} T^2 \frac{N}{N_A} c_v \right]^{1/2}}{\frac{N}{N_A} u} = \underbrace{\left( \frac{R T^2 c_v}{u^2} \right)^{1/2}}_{\text{εντατική ποσότητα}} \frac{1}{N^{1/2}} \quad (1.2.21)$$

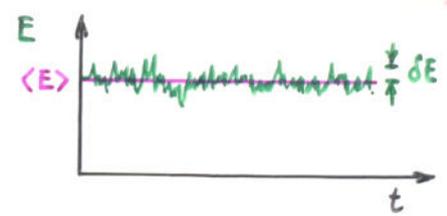
όπου  $c_v$  = ειδική θερμότητα, J/(mol K)

$u$  = μοριακή εσωτερική ενέργεια, J/mol

$N_A$  = αριθμός Avogadro

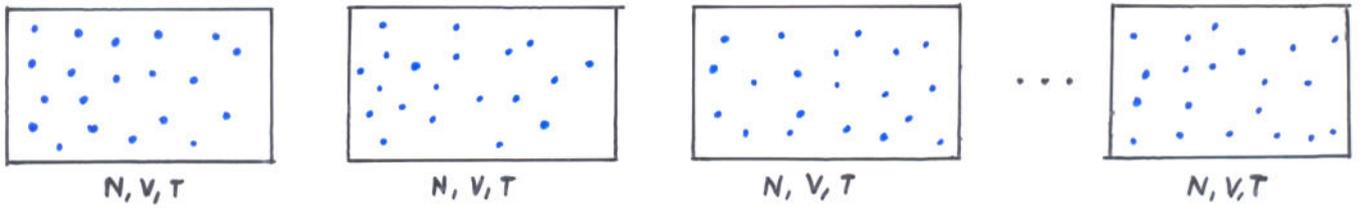
$N$  = αριθμός μορίων συστήματος.

- Για ένα μακροσκοπικό σύστημα, μακριά από κρίσιμα σημεία, οι διακυμάνσεις της ενέργειας υπό σταθερά  $N, V, T$  είναι ασήμαντες σε σχέση με τη μέση ενέργεια. (ερμηνεία του ότι το μικροκανονικό και το κλασικό στατιστικό σύνολο δίνουν τα ίδια αποτελέσματα στο θερμοδυναμικό όριο).
- Για ένα θερμοδυναμικά ευσταθές σύστημα μιάς φάσεως,  $c_v > 0$ .



## ΚΑΝΟΝΙΚΟ ΣΤΑΤΙΣΤΙΚΟ ΣΥΝΟΛΟ

Σύστημα σε ισορροπία, υπό εξωτερικοί περιορισμούς σταθερών  $N, V, T$



Κατανομή πιθανοτήτων μικροαταστάσεων

$$P_\nu = \frac{1}{Q} e^{-\beta E_\nu}$$

$$P^{NVT} = \frac{1}{N! h^{3N}} \frac{\exp[-\beta \mathcal{H}(\underline{p}^N, \underline{q}^N)]}{Q(N, V, T)}$$

$$Q = \sum_\nu e^{-\beta E_\nu}$$

$$Q(N, V, T) = \frac{1}{N! h^{3N}} \int d\underline{p}^N d\underline{q}^N \exp[-\beta \mathcal{H}(\underline{p}^N, \underline{q}^N)]$$

$$\beta = \frac{1}{k_B T}, \quad Q = \text{κανονική συνάρτηση διαμερισμού}$$

Σύνδεση με θερμοδυναμική:

Θερμοδυναμικό όριο:  $N \rightarrow \infty, V \rightarrow \infty, N/V = \text{σταθ.}$  (μακροσκοπικό σύστημα)

$$A(N, V, T) = -k_B T \ln Q(N, V, T)$$

## Καταστατική Εξίσωση από την Κανονική Συνάρτηση Διαμερισμού

$$\text{Πίεση } P = - \left. \frac{\partial A}{\partial V} \right|_{T,N} = \frac{1}{\beta} \left. \frac{\partial \ln Q}{\partial V} \right|_{\beta,N} \quad (1.2.22)$$

Αν είναι γνωστή η  $Q(N, V, T)$ , η εξίσωση (1.2.22) αποτελεί μία καταστατική εξίσωση που δίνει την πίεση σαν συνάρτηση  $V, N$ , και  $T$ .  
(pressure-explicit equation of state).

## Εργο, Θερμότητα και Εντροπία στο Κανονικό Στατιστικό Σύστημα

Θεωρούμε μια αντιστρεπτή θερμοδυναμική διεργασία που έχει σαν αποτέλεσμα τη μεταβολή του όγκου  $V$  ενός συστήματος.

Εργο που επιτελέσθηκε από το σύστημα:

$$\delta W_{\text{rev}} = P dV$$

Από την εξίσωση (1.2.22), σε συνδυασμό με τις (1.2.13) και (1.2.14),

$$P = \frac{1}{\beta} \left. \frac{\partial \ln Q}{\partial V} \right|_{\beta,N} = \frac{1}{\beta Q} \sum_{\nu} \left\{ [-\beta e^{-\beta E_{\nu}}] \frac{\partial E_{\nu}}{\partial V} \right\} = - \sum_{\nu} \frac{e^{-\beta E_{\nu}}}{Q} \frac{dE_{\nu}}{dV} =$$

$$= - \sum_{\nu} P_{\nu}^{NVT} \frac{dE_{\nu}}{dV}$$

← Ενέργεια μικροκατάστασης  $\nu$ .  
← πιθανότητα μικροκατάστασης  $\nu$ .

Οπότε

$$\delta W_{\text{rev}} = - \sum_{\nu} P_{\nu}^{NVT} \left( \frac{dE_{\nu}}{dV} \right) dV \Rightarrow \delta W_{\text{rev}} = - \sum_{\nu} P_{\nu}^{NVT} dE_{\nu} \quad (1.2.23)$$

Η ανταλλαγή έργου μεταξύ του συστήματος και του περιβάλλοντος κατά τρόπο αντιστρεπτό συνεπάρεται μεταβολή των ενεργειακών επιπέδων που χαρακτηρίζουν τις μικροκαταστάσεις, χωρίς μεταβολή της κατανομής πιθανοτήτων των μικροκαταστάσεων.

Η μεταβολή της εσωτερικής ενέργειας του συστήματος κατά τη θεωρούμενη αντιστρεπτή διεργασία είναι

$$dU = d \left( \sum_{\nu} P_{\nu}^{NVT} E_{\nu} \right) = \sum_{\nu} P_{\nu}^{NVT} dE_{\nu} + \sum_{\nu} E_{\nu} dP_{\nu}^{NVT} \quad (1.2.24).$$

Σύμφωνα με τον πρώτο νόμο (διατήρηση ενέργειας) για την προειλεγμένη διεργασία,

$$dU = \delta Q_{rev} - \delta W_{rev} \Rightarrow \delta Q_{rev} = dU + \delta W_{rev}, \text{ και χρησιμοποιώντας (1.2.23) και (1.2.22),}$$

$$\delta Q_{rev} = \sum_{\nu} E_{\nu} dP_{\nu}^{NVT} \quad (1.2.25)$$

Εναλλαγή θερμότητας μεταξύ του συστήματος και του περιβάλλοντος κατά αντιστρεπτό τρόπο συνεπάγεται μεταβολή της κατανομής πιθανοτήτων (πληθυσμού) των μιcroσταθίων, χωρίς μεταβολή των ενεργειακών επιπέδων.

Αντικαθιστώντας την κατανομή (1.2.13) μέσα στην (1.2.25) παίρνουμε

$$\delta Q_{rev} = \sum_{\nu} \left[ -\frac{1}{\beta} (\ln P_{\nu}^{NVT} + \ln Q) \right] dP_{\nu}^{NVT} = -\frac{1}{\beta} \sum_{\nu} \ln P_{\nu}^{NVT} dP_{\nu}^{NVT} - \frac{1}{\beta} \ln Q d \left( \underbrace{\sum_{\nu} dP_{\nu}^{NVT}}_1 \right)$$

$$\text{και επομένως} \quad \delta Q_{rev} = -k_B T \sum_{\nu} \ln P_{\nu}^{NVT} dP_{\nu}^{NVT} \quad (1.2.26)$$

Από την άλλη μεριά, η εντροπία λαμβάνεται από την κατανομή πιθανοτήτων του κανονικού συνόλου ως εξής:

$$\begin{aligned} S &= \frac{U-A}{T} = k_B \beta \left\{ \sum_{\nu} P_{\nu}^{NVT} E_{\nu} - (-k_B T \ln Q) \right\} = \\ &= k_B \beta \left\{ \sum_{\nu} P_{\nu}^{NVT} \left( -\frac{1}{\beta} (\ln P_{\nu}^{NVT} + \ln Q) \right) + k_B T \ln Q \right\} = \\ &= k_B \left\{ -\sum_{\nu} P_{\nu}^{NVT} \ln P_{\nu}^{NVT} - k_B T \ln Q + k_B T \ln Q \right\} \quad \text{ή} \end{aligned}$$

$$S = -k_B \sum_{\nu} P_{\nu}^{NVT} \ln P_{\nu}^{NVT} = -k_B \langle \ln P_{\nu}^{NVT} \rangle_{NVT} \quad (1.2.27)$$

Τύπος εντροπίας του Gibbs. Ανάλογοι τύποι ισχύουν στα άλλα ensembles.

Παιρνοντας το διαφορικό της (1.2.27),

$$\begin{aligned} dS &= -k_B \sum_{\nu} d(P_{\nu}^{NVT} \ln P_{\nu}^{NVT}) = -k_B \sum_{\nu} \ln P_{\nu}^{NVT} dP_{\nu}^{NVT} - k_B \sum_{\nu} dP_{\nu}^{NVT} = \\ &= -k_B \sum_{\nu} \ln P_{\nu}^{NVT} dP_{\nu}^{NVT} \end{aligned} \quad (1.2.28)$$

Συνδυάζοντας (1.2.26) και (1.2.28),

$$\delta Q_{\text{rev}} = T dS \quad (1.2.29)$$

Η εξίσωση (1.2.29) αποτελεί τη βάση για τον ορισμό της εντροπίας στη μακροσκοπική θερμοδυναμική. Εδώ την αποδείξαμε ξεκινώντας από τη θεωρητική θεμελίωση του κανονικού στατιστικού συνόλου, για να υπογραμμίσουμε την εσωτερική συνέπεια μεταξύ μακροσκοπικής και μικροσκοπικής θερμοδυναμικής.

### 1.2.3. ΣΤΟΙΧΕΙΑ ΣΤΑΤΙΣΤΙΚΗΣ ΜΗΧΑΝΙΚΗΣ ΤΩΝ ΡΕΥΣΤΩΝ

Διαχωρισμός των Συνεισφορών Κινητικής και Δυναμικής Ενέργειας στη Συνάρτηση Διαμερισμού. Ολοκλήρωμα Απεικονίσεων.

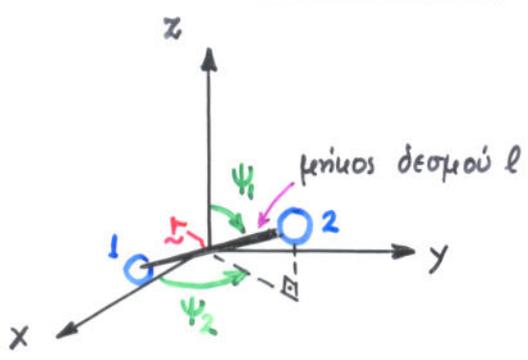
Σύστημα: Ρευστό, αποτελούμενο από  $N$  μόρια σε όγκο  $V$ , θερμοκρασία  $T$

Ορισμός μίας μικροκατάστασης στο χώρο απεικονίσεων απαιτεί προσδιορισμό της θέσης, προσανατολισμού, και σχήματος όλων των μορίων. (προσδιορισμός μοριακών βαθμών ελευθερίας στο χώρο απεικονίσεων).

$s$  άτομα/μόριο  $\rightarrow 3s$  βαθμοί ελευθερίας.

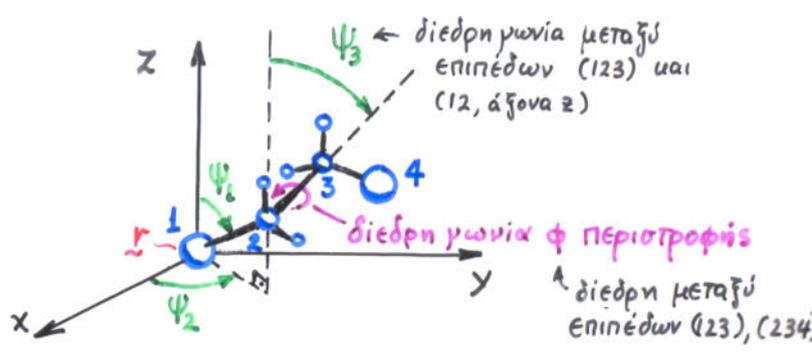
- Σαν βαθμοί ελευθερίας μπορούν να χρησιμοποιηθούν οι  $3s$  συντεταγμένες των ατόμων που αποτελούν το μόριο.
- Εναλλακτικά, μπορούν να χρησιμοποιηθούν γενικευμένες συντεταγμένες, ή εσωτερικοί βαθμοί ελευθερίας.

Βαθμοί Ελευθερίας



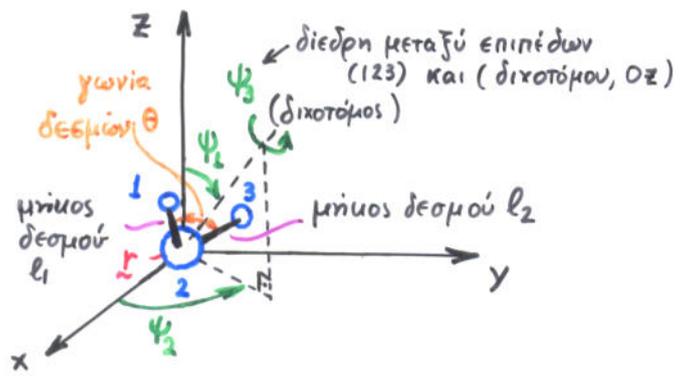
**Χλώριο (γραμμικό)**

- 3 μεταφορικοί (συντεταγμένες κέντρου μάζας,  $\underline{r}$ )
- 2 περιστροφικοί (γωνίες προσανατολισμού  $\psi_1, \psi_2$ )
- 1 δονήσεως (μήκος δεσμού  $l$ )



**1,2-διχλωροαιθάνιο (μη γραμμικό εύκαμπτο)**

- 3 μεταφορικοί (συντεταγμένες ατόμου 1,  $\underline{r}$ )
- 3 περιστροφικοί (γωνίες προσανατολισμού  $\psi_1, \psi_2, \psi_3$ )
- 1 διεδρη γωνία περιστροφής δεσμού (γωνία  $\phi$ )
- 17 δονήσεως (7 μήκη δεσμών, 10 γωνίες δεσμών)



**Νερό (μη γραμμικό)**

- 3 μεταφορικοί (συντεταγμένες ατόμου 0)
- 3 περιστροφικοί (γωνίες προσανατολισμού  $\psi_1, \psi_2, \psi_3$ ) "γωνίες Euler"
- 3 δονήσεως (2 μήκη δεσμών, 1 γωνία δεσμών  $\theta$ )

**ΓΕΝΙΚΑ:**

- Για γραμμικά μόρια
  - 3 μεταφορικοί
  - 2 περιστροφικοί (προσανατολισμού)
  - $3s - 5$  δονήσεως (μήκη, γωνίες δεσμών)
- Για μη γραμμικά μόρια
  - 3 μεταφορικοί
  - 3 περιστροφικοί
  - $b$  διέδρες γωνίες περιστροφής
  - $3s - b - 6$  δονήσεως (μήκη, γωνίες δεσμών)
  - ( $b=0$  για μη εύκαμπτα μόρια)

μεταφορικοί και περιστροφικοί: "εξωτερικοί βαθμοί ελευθερίας"  
 γωνίες περιστροφής, μήκη και γωνίες δεσμών: "εσωτερικοί βαθμοί ελευθερίας"  
 Δονήσεως (μήκη και γωνίες δεσμών): "σκληροί βαθμοί ελευθερίας"

Ολική ενέργεια ενός ρευστού αποτελείται από συνεισφορές που εξαρτώνται από:

- πυρηνικούς βαθμούς ελευθερίας (spin πυρήνων)
- ηλεκτρονικούς βαθμούς ελευθερίας
- βαθμούς ελευθερίας δονήσεως (δεσμούς, γωνίες δεσμών)
- γωνίες περιστροφής δεσμών (διαμόρφωση)
- μεταφορική κίνηση μορίων
- περιστροφική κίνηση μορίων

καθορίζουν ενέργεια  
κείμενων μορίων  
(ενδομοριακή συνεισφορά)  
και αλληλεπιδράσεις  
μορίων  
(διαμοριακή συνεισφορά)

quantum  
energy levels



Η συνεισφορά από μια συγκεκριμένη κατηγορία βαθμών ελευθερίας πρέπει να αναλυθεί κβαντομηχανικά (θεωρώντας διακριτές μικροκαταστάσεις) εφόσον η διαφορά μεταξύ διαδοχικών επιπέδων ενέργειας (ιδιοτιμών της εξίσωσης Schrödinger για τους υπό μελέτη βαθμούς ελευθερίας) είναι μεγάλη σε σχέση με τη θερμική ενέργεια  $k_B T$ .

$$\beta \Delta E = \frac{\Delta E}{k_B T} > 1 \Rightarrow \text{κβαντική θεωρία απαραίτητη.}$$

Σε συνήθη θερμοκρασία,

$$k_B T = 4.1 \times 10^{-21} \frac{\text{J}}{\text{βαθμό ελευθ.}} = 2.5 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}} = 0.6 \frac{\text{kcal}}{\text{mol}} = 0.026 \text{ eV.}$$

Συνεισφορά	Τυπικό $\Delta E$ ( J/βαθμό ελευθ.)	Παρατηρήσεις
spin πυρήνων	$10^{-11}$	$\Delta E \gg k_B T$ . Πραγματικά όλα τα μόρια σε ground state, και θερμοδυναμικές ιδιότητες δεν επηρεάζονται από πυρηνική συνεισφορά. (εξαιρεση: $\text{Hortho} \neq \text{Hpara}$ )
ηλεκτρόνια	$10^{-17}$	$\Delta E \gg k_B T$ , πραγματικά όλα τα μόρια σε ground state, και ηλεκτρονική κίνηση δεν επηρεάζει θερμοδυναμικές ιδιότητες μοριακών ρευστών. (εξαιρεση: NO)
δονήσεις δεσμών και γωνιών δεσμών	$10^{-20}$	$\Delta E \approx k_B T$ . Συνεισφέρουν σημαντικά σε θερμ. ιδιότητες, και πρέπει ν' αναλυθούν με κβαντομηχανικό τρόπο.

Κλασική θεωρία είναι συνήθως επαρκής για μεταφορική και περιστροφική κίνηση μορίων σε ρευστά, καθώς και για εσωτερική περιστροφή γύρω από δεσμούς (μεταβολή διαμόρφωσης).

## Διαχωρισμός της ενέργειας

Συνήθως η ολική ενέργεια ενός μοριακού συστήματος μπορεί, με καλή προσέγγιση, να χωριστεί σε δύο ανεξάρτητα τμήματα:

- "εσωτερική" συνεισφορά  $\sum_{i=1}^N E_i^{int}$

Άθροισμα συμβολών από μεμονωμένα μόρια.

Συμβολή από κάθε μόριο,  $E_i^{int}$ , δεν επηρεάζεται από την παρουσία άλλων μορίων.

Συμπεριφορές της  $E_i^{int}$ : ενέργεια πυρηνικών, ηλεκτρονικών βαθμών ελευθερίας, και βαθμών ελευθερίας δονήσεως

- "εξωτερική" συνεισφορά  $E^{ext}$

Εξαρτάται από απεικόνιση όλων των μορίων.

Περιλαμβάνει δυναμική ενέργεια μεταφορικών βαθμών ελευθερίας.

Σαν αποτέλεσμα αυτού του χωρισμού, η συνάρτηση διαμερισμού γίνεται

$$Q(N, V, T) = \sum_{\text{όλες οι μικροκαταστάσεις}} e^{-\beta E} = \sum_{\text{όλες οι μικροκαταστάσεις}} \exp \left[ -\beta \sum_{i=1}^N E_i^{int} - \beta E^{ext} \right] =$$

$$= \left\{ \sum_{\substack{\text{όλοι οι} \\ \text{συνδυασμοί} \\ \text{"εσωτερικών"} \\ \text{βαθμών ελευθ.} \\ N \text{ μορίων}}} \exp \left( -\beta \sum_{i=1}^N E_i^{int} \right) \right\} \left\{ \sum_{\substack{\text{όλοι οι} \\ \text{συνδυασμοί} \\ \text{"εξωτερικών"} \\ \text{βαθμών ελευθ.} \\ N \text{ μορίων}}} \exp \left( -\beta E^{ext} \right) \right\} =$$

$$= \prod_{i=1}^N \left\{ \sum_{\substack{\text{όλοι οι} \\ \text{συνδυασμοί} \\ \text{"εσωτερικών"} \\ \text{βαθμ. ελευθ.} \\ \text{μόριου } i}} \exp \left( -\beta E_i^{int} \right) \right\} \left\{ \sum_{\substack{\text{όλοι οι} \\ \text{συνδυασμοί} \\ \text{εξωτ. βαθμ. ελευθ.} \\ N \text{ μορίων}}} \exp \left( -\beta E^{ext} \right) \right\}$$

$$Q(N, V, T) = [q^{int}(T)]^N Q_{ext}(N, V, T) \quad (1.2.30)$$

Σημασία του διαχωρισμού: Μόνο ο παράγων  $Q_{ext}$  εξαρτάται από την πυκνότητα.

Αέριο αποτελούμενο από μόρια περίπου σφαιρικού σχήματος, με αλληλεπιδράσεις που δεν εξαρτώνται ισχυρά από τον προσανατολισμό:

π.χ.  $Ar, CH_4, O_2, N_2$  αλλά όχι  $H_2O, C_{10}H_{22}$

- Συνεισφορές από πυρηνικούς, ηλεκτρονικούς, βαθμούς ελευθερίας δονήσεως, και βαθμούς ελευθερίας περιστροφής μορίου ενσωματώνονται στην  $q^{int}$ :

$$q^{int} = q_{nuc} q_{elec} q_{vib} q_{rot}$$

Υπολογίσιμες με κβαντική θεωρία  
Συναρτήσεις της θερμοκρασίας

- Συνεισφορές από μεταφορικούς βαθμούς ελευθερίας ενσωματώνονται στην  $Q_{ext}$ , η οποία μπορεί να υπολογισθεί με κλασική θεωρία από τη Χαμιλτονιανή

$$H_{ext}(\underline{p}^N, \underline{r}^N) = \mathcal{K}(\underline{p}^N) + \mathcal{V}(\underline{r}^N) = \sum_{i=1}^N \frac{\underline{p}_i^2}{2m_i} + \mathcal{V}(\underline{r}_1, \dots, \underline{r}_N) \quad (1.2.31)$$

καθαρή ουσία:  
 $m_i = m$

συνάρτηση δυναμικής ενέργειας διαμοριακών αλληλεπιδράσεων.

**Κανονική Συναρτηση Διαμερισμού:**

$$Q_{ext}(N, V, T) = \frac{1}{h^{3N} N!} \int \exp\left[-\beta \sum_{i=1}^N \frac{\underline{p}_i^2}{2m}\right] d\underline{p}^N \int \exp\left[-\beta \mathcal{V}(\underline{r}_1, \dots, \underline{r}_N)\right] d\underline{r}^N \quad (1.2.32)$$

όλος ο χώρος ορμών όλος ο χώρος φάσεων

Το ολοκλήρωμα ορμών μπορεί να υπολογισθεί αναλυτικά.

Είναι γινόμενο  $3N$  ανεξαρτήτων όρων της μορφής

$$\int_{-\infty}^{+\infty} \exp\left(-\beta \frac{p_{i,\alpha}^2}{2m}\right) dp_{i,\alpha} = \left(\frac{2m}{\beta} \pi\right)^{1/2} = (2\pi m k_B T)^{1/2} \quad (\alpha = x, y, z) \quad (1.2.33)$$

(ολοκλήρωμα Gauss:  $\int_{-\infty}^{+\infty} e^{-x^2} dx = \sqrt{\pi}$ ) (1.2.34)

Συνδυασμός των (1.2.30), (1.2.32), (1.2.33) οδηγεί στην

"ημικλασική συνάρτηση διαμερισμού"

$$Q(N, V, T) = [q^{\text{int}}(T)]^N \frac{1}{N!} \left( \frac{2\pi m k_B T}{h^2} \right)^{\frac{3N}{2}} \int \exp[-\beta V(r_1, \dots, r_N)] dr_1 \dots dr_N$$

ή

$$Q(N, V, T) = \frac{[q^{\text{int}}(T)]^N}{N! \Lambda^{3N}} \int \exp[-\beta V(r_1, \dots, r_N)] dr_1 \dots dr_N \quad (1.2.35)$$

όπου

$$\Lambda = \Lambda(T) = \left( \frac{h^2}{2\pi m k_B T} \right)^{1/2} = \text{"θερμικό μήκος κύματος μορίων"} \quad (1.2.36)$$

$\Lambda \sim$  μήκος κύματος κατά de Broglie ενός μορίου μάζας  $m$  και ενέργειας  $k_B T$ .

Για  $\Lambda \ll$  διαμοριακές αποστάσεις είναι ικανοποιητική μία κλασική θεώρηση της μεταφορικής κίνησης (εξ. 1.2.35)

Για  $\Lambda \approx$  διαμοριακές αποστάσεις η μεταφορική κίνηση πρέπει να αναλυθεί κβαντομηχανικά ("κβαντικά αέρια": He, H<sub>2</sub>, Ne)

**ΟΡΙΣΜΟΣ:** ΟΛΟΚΛΗΡΩΜΑ ΑΠΕΙΚΟΝΙΣΕΩΝ (configurational integral)

$$Z(N, V, T) = \int \exp[-\beta V(r_1, \dots, r_N)] dr^N \quad (1.2.38)$$

όλος ο χώρος  
των απεικονίσεων

Το ολοκλήρωμα απεικονίσεων ενσωματώνει όλη την εξάρτηση της κανονικής συνάρτησης διαμερισμού από την πυκνότητα, και έτσι παίζει κεντρικό ρόλο στην πρόβλεψη θερμοδυναμικών ιδιοτήτων.

Από την (1.2.22) παίρνει κανείς την καταστατική εξίσωση σαν

$$P = - \left( \frac{\partial A}{\partial V} \right)_{T, N} = \frac{1}{\beta} \left( \frac{\partial \ln Q}{\partial V} \right)_{T, N} = k_B T \left( \frac{\partial \ln Z}{\partial V} \right)_{T, N} \quad (\text{μορφή αναλυτική ως προς πίεση: pressure explicit}) \quad (1.2.39)$$

## Εφαρμογή του Κανονικού Στατιστικού Συνόλου: Θερμodynamικές Ιδιότητες ενός Τελείου Αερίου.

Τέλειο Αέριο: Μόρια δεν αλληλεπιδρούν καθόλου μεταξύ τους:

$$\mathcal{V}(\underline{r}_1, \dots, \underline{r}_N) = 0 \quad (1.2.40)$$

Ολοκλήρωση απεικονίσεων γίνεται

$$Z^{ig}(N, V, T) = \int d\underline{r}^N = V^N \quad (1.2.41)$$

Κανονική συνάρτηση διαμερισμού γίνεται

$$Q^{ig}(N, V, T) = \frac{[q^{int}]^N}{N!} \left(\frac{V}{\Lambda^3}\right)^N \quad (1.2.42)$$

Καταστατική Εξίσωση

Από την (1.2.31),

$$P^{ig} = k_B T \left. \frac{\partial \ln(V^N)}{\partial V} \right|_{T, N} = \frac{N k_B T}{V}$$

$$\underline{P V = N k_B T = \overset{\text{αριθμός moles}}{n} R T} \quad (1.2.43)$$

Ενέργεια Helmholtz

$$\begin{aligned} A^{ig}(N, V, T) &= -k_B T \ln Q^{ig}(N, V, T) = -k_B T \ln \left\{ \frac{1}{N!} \left(\frac{q^{int} V}{\Lambda^3}\right)^N \right\} = \\ &= -k_B T \left\{ N \ln \left(\frac{q^{int} V}{\Lambda^3}\right) - \ln(N!) \right\} \end{aligned}$$

Προσέγγιση Stirling:  $\ln(N!) \simeq N \ln N - N$

$$A^{ig}(N, V, T) = -k_B T \left\{ N \ln \left(\frac{q^{int} V}{N \Lambda^3}\right) - N \right\}$$

$$\underline{A^{ig}(N, V, T) = N k_B T \left[ -1 + \ln \left(\frac{1}{q^{int}} \rho \Lambda^3\right) \right]} \quad (1.2.44)$$

όπου  $\rho = \frac{N}{V} = \text{μοριακή πυκνότητα}$

## Χημικό δυναμικό

Συνδυάζοντας (1.2.42) και (1.2.43)

$$\mu^{ig} = \frac{G^{ig}}{N} = \frac{A^{ig} + P^{ig}V}{N} = k_B T \left[ -1 + \ln \left( \frac{1}{q^{int}} \rho \Lambda^3 \right) + 1 \right]$$

$$\underline{\mu^{ig}(\rho, T) = k_B T \ln \left( \frac{\rho \Lambda^3}{q^{int}} \right)} \quad (1.2.45)$$

### Παρατηρήσεις

- Η (1.2.45) ορίζει το χημικό δυναμικό ανά μόριο. Το χημικό δυναμικό ανά mole λαμβάνεται με πηλίδο επί  $N_{Av}$  (χρήση  $R$  αντί  $k_B$ )
- Η (1.2.45) ορίζει ένα απόλυτο χημικό δυναμικό (δεν απαιτείται να καθορίσει κανείς κατάσταση αναφοράς), βασισμένο σε απόλυτες τιμές ενέργειας (ενέργεια = 0 όταν δεν υπάρχει καμία αλληλεπίδραση και καμιά κίνηση), και εντροπίας (εντροπία 0 υπό τις συνθήκες που ορίζει ο τρίτος νόμος).
- Για μονατομικό ιδανικό αέριο, η (1.2.45) γίνεται  $\mu^{ig}(\rho, T) = k_B T \ln(\rho \Lambda^3)$ .

### Εσωτερική ενέργεια

$$\underline{U^{ig} = \left. \frac{\partial(BA)}{\partial \beta} \right|_{N,V} = N k_B T \left[ \frac{3}{2} + T \frac{d \ln q^{int}}{dT} \right]} \quad (1.2.46)$$

$U^{ig}$  εξαρτάται μόνον από  $T$

ο μόνος όρος για μονατομικό ιδ. αέριο  
(3 μεταφορικοί βαθμοί ελευθερίας)

### Μοριακή θερμοχωρητικότητα υπό σταθερό όγκο

$$\underline{C_V^{ig} = \left. \frac{\partial U^{ig}}{\partial T} \right|_V = \frac{3}{2} R + R \left[ 2T \frac{d \ln q^{int}}{dT} + T^2 \frac{d^2 \ln q^{int}}{dT^2} \right]} \quad (1.2.47)$$

καθορίζεται από εσωτερική δομή μοριακή  
Συνάρτηση της  $T$ .

Αφετηρία για υπολογισμό θερμοχωρητικότητας  
από φασματοσκοπικά δεδομένα (συχνότητες ταλαντώσεων  
και περιστροφής υπεισέρχονται σε  $q^{int}$ )

## Εντροπία

$$S^{ig} = \frac{U^{ig} - A^{ig}}{T} = N k_B \left[ \frac{5}{2} - \ln(\rho \Lambda^3) + \left( \ln q^{int} + T \frac{d \ln q^{int}}{dT} \right) \right] \quad (1.2.48)$$

Για μονατομικό ιδανικό αέριο (π.χ. αργό), η μοριακή εντροπία λαμβάνεται σαν

$$S^{ig} = R \left[ \frac{5}{2} - \ln(\rho \Lambda^3) \right] \quad \text{ή, σε διαστατική μορφή,}$$

$$S^{ig} = R \left[ \frac{3}{2} \ln M + \frac{5}{2} \ln T - \ln P - 1.1645 \right] \quad (1.2.49)$$

με  $M$  = μοριακό βάρος σε g/mol

$T$  = θερμοκρασία σε K

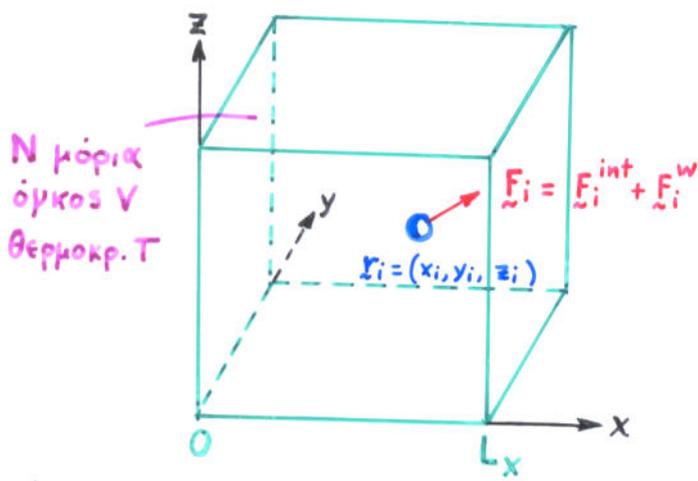
$P$  = πίεση σε atm.

(Εξίσωση Sackur-Tetrode)

Η Πίεση σαν Μέση Τιμή Στατιστικού Συνόλου.

Θεώρημα virial του Clausius

Έκφραση της πίεσης ρευστού σαν μέσης τιμής μίας συνάρτησης της μικροσκοπικής του απεικόνισης που περιλαμβάνει τις αποστάσεις και δυνάμεις μεταξύ μορίων



Εξίσωση κίνησης μορίου i

$$m_i \frac{d^2 x_i}{dt^2} = F_{i,x} \quad (1.2.50)$$

(παρομοίως για  $y_i, z_i$ )

όπου  $\underline{F}_i = (F_{i,x}, F_{i,y}, F_{i,z})$  η

συνολική δύναμη επί του μορίου i

(1.2.50) =>

$$\Rightarrow x_i F_{i,x} = m_i x_i \frac{d^2 x_i}{dt^2} = \frac{d}{dt} \left( m_i x_i \frac{dx_i}{dt} \right) - m_i \left( \frac{dx_i}{dt} \right)^2$$

ταχύτητα  $\frac{dx_i}{dt} = \frac{p_{i,x}}{m_i}$

Αθροίζοντας από  $i=1$  έως  $N$  και παίρνοντας τη μέση τιμή ως προς χρόνο:

$$\left\langle \sum_i x_i F_{i,x} \right\rangle_t = \left\langle \sum_i \frac{d}{dt} (x_i p_{i,x}) \right\rangle_t - \left\langle \sum_i \frac{p_{i,x}^2}{m_i} \right\rangle_t \quad (1.2.51)$$

Χρησιμοποιώντας τον ορισμό της μέσης τιμής  $\langle \rangle_t$ , ο πρώτος όρος στο δεξιό μέλος της (1.2.51) γίνεται:

$$\begin{aligned} \left\langle \sum_i \frac{d}{dt} (x_i p_{i,x}) \right\rangle_t &= \lim_{\tau \rightarrow \infty} \frac{1}{\tau} \int_0^\tau \left[ \sum_i \frac{d}{dt} (x_i p_{i,x}) \right] dt = \\ &= \lim_{\tau \rightarrow \infty} \frac{1}{\tau} \int_0^\tau \frac{d}{dt} \left[ \sum_i (x_i p_{i,x}) \right] dt = \lim_{\tau \rightarrow \infty} \frac{1}{\tau} \left\{ \left[ \sum_i x_i p_{i,x} \right]_\tau - \left[ \sum_i x_i p_{i,x} \right]_0 \right\} \end{aligned} \quad (1.2.52)$$

Η ποσότητα  $p_{i,x}$  είναι φραγμένη (άπειρη ορμή αδύνατη).

Επίσης, η ποσότητα  $x_i$  είναι φραγμένη (μόριο εντός δοχείου,  $0 \leq x_i \leq L_x$ )

Συνεπώς το δεξιό μέλος της (1.2.52) είναι 0, και

$$\left\langle \sum_i \frac{d}{dt} (x_i p_{i,x}) \right\rangle_t = 0 \quad (1.2.53)$$

Ο δεύτερος όρος στο δεξιό μέλος της (1.2.51) γράφεται:

$$\left\langle \sum_i \frac{p_{i,x}^2}{m_i} \right\rangle_t = \frac{1}{3} \left\langle \sum_i \frac{p_i^2}{m_i} \right\rangle_t = \frac{2}{3} \left\langle \mathcal{K} \right\rangle_t \stackrel{\substack{\text{Εργασιμότητα υπόθεση,} \\ \text{Θεώρημα ισοκατανομής}}}{=} \frac{2}{3} 3N \left( \frac{1}{2} k_B T \right)$$

ισοτροπία ρευστού:  
 $\langle p_{i,x}^2 \rangle = \langle p_{i,y}^2 \rangle = \langle p_{i,z}^2 \rangle$   
 αλλά  $p_i^2 = p_{i,x}^2 + p_{i,y}^2 + p_{i,z}^2$

↑  
 κινητική  
 ενέργεια

$$\text{ή} \quad \left\langle \sum_i \frac{p_{i,x}^2}{m_i} \right\rangle_t = N k_B T \quad (1.2.54)$$

Συνδυάζοντας (1.2.51), (1.2.53), (1.2.54):

$$\left\langle \sum_i x_i F_{i,x} \right\rangle_t = -N k_B T \quad (1.2.55)$$

Γράφοντας ωαρόμοιες εξισώσεις κατά μήκος των αξόνων  $y$  και  $z$ , και αθροίζοντας,

$$\frac{1}{3} \left\langle \sum_i \underline{r}_i \cdot \underline{F}_i \right\rangle = -N k_B T \quad (1.2.56)$$

ΟΡΙΣΜΟΣ:  $\frac{1}{3} \sum_i \underline{r}_i \cdot \underline{F}_i = \text{"total virial"}$

Δύναμη  $\underline{F}_i$  πάνω στο μόριο  $i$  αποτελείται από δύο συνεισφορές:

$\underline{F}_i^w$ , δύναμη πάνω σε  $i$  ασκούμενη από τοιχώματα δοχείου

$\underline{F}_i^{int}$ , δύναμη πάνω σε  $i$  λόγω αλληλεπιδράσεων με άλλα μόρια ρευστού.

$$\underline{F}_i = \underline{F}_i^{int} + \underline{F}_i^w \quad (1.2.57)$$

Χρησιμοποιώντας αυτή την ανάλυση, η (1.2.56) δίνει

$$\frac{1}{3} \left\langle \sum_i \underline{r}_i \cdot \underline{F}_i^{int} \right\rangle + \frac{1}{3} \left\langle \sum_i \underline{r}_i \cdot \underline{F}_i^w \right\rangle = -N k_B T$$

ΟΡΙΣΜΟΣ:

"internal virial"  
 $\mathcal{W}^{int}$

"wall virial"

Κατά μήκος άξονα  $x$  (από εζ. 1.2.55):

$$\left\langle \sum_i x_i F_{i,x}^w \right\rangle + \left\langle \sum_i x_i F_{i,x}^{int} \right\rangle = -Nk_B T \quad (1.2.58)$$

Στα περισσότερα φυσικά συστήματα οι δυνάμεις μεταξύ μορίων και τοιχωμάτων είναι μικρής εμβέλειας, δηλ. επενεργούν επί του μορίου μόνον εφόσον αυτό βρίσκεται σε απόσταση μικριών μόνο μοριακών διαμέτρων από το τοίχωμα.

Κατά συνέπεια, τα μόρια που σπυροσφέρουν στον όρο wall virial, σε συγκεκριμένη χρονική στιγμή, έχουν συντεταγμένες που μακροσκοπικά συμπίπτουν με  $x_i=0$  ή  $x_i=L_x$  (όρια δοχείου).

Τότε,

$$\left\langle \sum_i x_i F_{i,x}^w \right\rangle = L_x \left\langle \sum_i F_{i,x}^w \right\rangle_{x=L_x} = L_x (-P L_y L_z) = -PV \quad (1.2.6)$$

μέση δύναμη ασκούμενη από το τοίχωμα σε θέση  $L_x$  πάνω στο ρευστό
↑  
μακροσκοπική πίεση ρευστού

Συνδυάζοντας (1.2.58) και (1.2.59)

$$PV = Nk_B T + \left\langle \sum_i x_i F_{i,x}^{int} \right\rangle \quad (1.2.62)$$

ή, χρησιμοποιώντας και τις τρεις διευθύνσεις του χώρου,

$$PV = Nk_B T + \frac{1}{3} \left\langle \sum_i \underline{r}_i \cdot \underline{F}_i^{int} \right\rangle = Nk_B T + \left\langle W^{int} \right\rangle \quad (1.2.63)$$

"ΘΕΩΡΗΜΑ VIRIAL"

Προφανώς το θεώρημα ικανοποιείται στην περίπτωση ενός τελείου αερίου.

Αν οι αλληλεπιδράσεις θεωρηθούν προσθετικές κατά ζεύγη (pairwise additive),

τότε  $\underline{F}_i^{int} = \sum_{j \neq i} \underline{F}_{ij}$  ← δύναμη πάνω σε μόριο  $i$  λόγω μορίων  $j$

$$\underline{F}_{ji} = -\underline{F}_{ij} \quad (\delta\rho\alpha\sigma\eta\text{-}\alpha\pi\tau\iota\delta\rho\alpha\sigma\eta)$$

και η (1.2.63) μπορεί να γραφτεί περαιτέρω σαν:

$$PV = Nk_B T + \frac{1}{3} \left\langle \sum_{i=1}^{N-1} \sum_{j=i+1}^N (\underline{r}_i - \underline{r}_j) \cdot \underline{F}_{ij} \right\rangle \quad (1.2.64)$$

← άθροισμα πάνω σε όλα τα ζεύγη μορίων

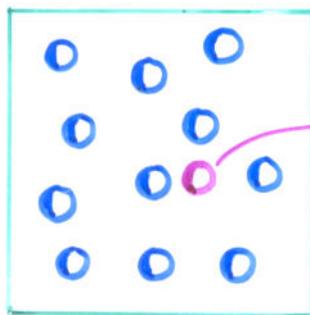
# Χημικό Δυναμικό σαν Μέση Τιμή στο Κανονικό Στατιστικό Σύστημα.

## Μέθοδος Ενθέσεως Δοκιμαστικού Σωματιδίου του Widom

**ΣΤΟΧΟΣ:** Έκφραση του χημικού δυναμικού σαν μέση τιμή μιας "μηχανικής" ποσότητας χαρακτηριστικής της απεικόνισης ενός μοριακού συστήματος.

(Widom, B. J. Chem. Phys. 1963, 39, 2808 ; J. Phys. Chem. 1982, 86, 869)

Μέθοδος υπολογισμού του χημικού δυναμικού με μεγάλη σημασία σε μοριακές προσομοιώσεις.



$N$  σωματίδια  
 $V, T$

δοκιμαστικό  
σωματίδιο

Για ρευστό  $N$  σωματιδίων (μορίων)  
σε όγκο  $V$  και θερμοκρασία  $T$ :

$$A(N, V, T) = -\frac{1}{\beta} \ln Q(N, V, T) \quad (1.2.65)$$

Αν θεωρήσουμε  $(N+1)$  σωματίδια  
σε όγκο  $V$  και θερμοκρασία  $T$ :

$$A(N+1, V, T) = -\frac{1}{\beta} \ln Q(N+1, V, T) \quad (1.2.66)$$

Αφαιρώντας κατά μέλη, και επικαλούμενοι την (1.3.42),

$$\begin{aligned} A(N+1, V, T) - A(N, V, T) &= -\frac{1}{\beta} \ln \frac{Q(N+1, V, T)}{Q(N, V, T)} = \\ &= -\frac{1}{\beta} \ln \left\{ \frac{[q^{int}]^{N+1}}{(N+1)! \Lambda^{3(N+1)}} \frac{N! \Lambda^{3N}}{[q^{int}]^N} \frac{Z(N+1, V, T)}{Z(N, V, T)} \right\} = \\ &= k_B T \ln \left[ \frac{(N+1) \Lambda^3}{V q^{int}} \right] - \frac{1}{\beta} \ln \left\{ \frac{Z(N+1, V, T)}{V Z(N, V, T)} \right\} \end{aligned} \quad (1.2.67)$$

Συγκεντρώνουμε την ερώση μας στο λόγο ολοκληρωμάτων απεικόνισης που εμφανίζεται στο δεύτερο όρο της (1.2.67).

$$\frac{Z(N+1, V, T)}{V Z(N, V, T)} = \frac{\int \exp[-\beta \mathcal{V}_{N+1}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_N, \mathbf{r}_{N+1})] d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2 \dots d\mathbf{r}_N d\mathbf{r}_{N+1}}{V \int \exp[-\beta \mathcal{V}_N(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_N)] d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2 \dots d\mathbf{r}_N} \quad (1.2.68)$$

Μπορούμε να γράψουμε

$$\mathcal{V}_{N+1}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_N, \mathbf{r}_{N+1}) = \mathcal{V}_N(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_N) + \mathcal{V}_{\text{test}}(\mathbf{r}_{N+1}; \mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_N) \quad (1.2.69)$$

$\uparrow$  Δυναμική ενέργεια N+1 μορίων στις θέσεις  $\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_N, \mathbf{r}_{N+1}$  λόγω αλληλεπιδράσεών τους  
 $\uparrow$  Δυναμική ενέργεια N μορίων στις θέσεις  $\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_N$  λόγω αλληλεπιδράσεών τους  
 $\uparrow$  Ενέργεια που αιεθάνεται το μόριο (N+1) στη θέση  $\mathbf{r}_{N+1}$  λόγω των αλληλεπιδράσεών του με τα μόρια 1, 2, ..., N στις θέσεις  $\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_N$

Επομένως:

$$\frac{Z(N+1, V, T)}{V Z(N, V, T)} = \frac{\int d\mathbf{r}_{N+1} \int d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2 \dots d\mathbf{r}_N \exp[-\beta \mathcal{V}_N(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_N)] \exp[-\beta \mathcal{V}_{\text{test}}(\mathbf{r}_{N+1}; \mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_N)]}{\int d\mathbf{r}_{N+1} \int d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2 \dots d\mathbf{r}_N \exp[-\beta \mathcal{V}_N(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_N)]} \quad (1.2.70)$$

Το δεξιό μέλος της (1.2.70) είναι μια μέση τιμή ως προς όλες τις θέσεις των N αλληλεπιδρώντων μορίων και ως προς όλες τις θέσεις του προστιθέμενου μορίου. Η συνάρτηση πυκνότητας πιθανότητας ως προς την οποία λαμβάνεται η μέση τιμή είναι ο παράγοντας Boltzmann της ενέργειας αλληλεπιδράσεως των N μορίων, αλλά δεν εξαρτάται από τη θέση του προστιθέμενου μορίου. Η διαδικασία στην οποία αντιστοιχεί η λήψη μέσης τιμής στην (1.2.70) είναι η εξής: Παίρνουμε μια τυχαία απεικόνιση των N αλληλεπιδρώντων μορίων σε όγκο V και θερμοκρασία T, από την κατανομή απεικονίσεων του κανονικού στατιστικού συνόλου. Στην απεικόνιση προσθέτουμε ένα "δοκιμαστικό" μόριο (N+1) σε ένα τυχαίο σημείο του συστήματος. Το προστιθέμενο μόριο "αισθάνεται" τα N "πραγματικά" μόρια, αλλά δεν γίνεται αισθητό απ' αυτά, και κατά συνέπεια δεν επηρεάζει την κατανομή τους στο χώρο απεικονίσεων. Είναι, δηλαδή, ένα "μόριο-φάντασμα" (ghost molecule).

$$\frac{Z(N+1, V, T)}{V Z(N, V, T)} = \langle \exp(-\beta V^{\text{test}}) \rangle \quad (1.2.71)$$

↖ μέση τιμή ως προς όλες τις απειμονίες των  $N$  πραγματικών μορίων και ως προς όλες τις θέσεις ενθέσεως του προστιθέμενου, "δοκιμαστικού" μορίου

Θεωρούμε τώρα το αριστερό μέλος της (1.2.67) στο θερμοδυναμικό όριο,  $N \rightarrow \infty$ ,  $V \rightarrow \infty$ ,  $\frac{N}{V} = \rho = \text{σταθ.}$  Σ' αυτό το όριο,

$$\begin{aligned} \lim_{\substack{N \rightarrow \infty \\ V \rightarrow \infty \\ N/V = \rho}} [A(N+1, V, T) - A(N, V, T)] &= \lim_{\substack{N \rightarrow \infty \\ V \rightarrow \infty \\ N/V = \rho}} \left[ \frac{A(N+1, V, T) - A(N, V, T)}{(N+1) - N} \right] = \\ &= \lim_{\substack{N \rightarrow \infty \\ V \rightarrow \infty \\ N/V = \rho}} \left\{ \frac{\partial A}{\partial N} \Big|_{T, V} \right\} = \mu(\rho, T) \end{aligned} \quad (1.2.72)$$

χημικό δυναμικό ανά μόριο

Επίσης, ο πρώτος όρος του δεξιού μέλους της (1.2.67), συνδυάζοντας και με την (1.2.45), γίνεται

$$\lim_{\substack{N \rightarrow \infty \\ V \rightarrow \infty \\ N/V = \rho}} \left\{ k_B T \ln \left[ \frac{(N+1) \Lambda^3}{V q^{\text{int}}} \right] \right\} = k_B T \ln \left( \frac{\rho \Lambda^3}{q^{\text{int}}} \right) = \mu^{\text{id}}(\rho, T) \quad (1.2.73)$$

χημικό δυναμικό που θα είχε το ρευστό υπό την ίδια πυκνότητα και θερμοκρασία, αν συμπεριφερόταν σαν ιδανικό αέριο (αν, δηλαδή, μηδενίζονταν όλες οι διαμοριακές αλληλεπιδράσεις)

Συνδυάζοντας (1.2.67), (1.2.71), (1.2.72), (1.2.73):

$$\mu(\rho, T) - \mu^{\text{id}}(\rho, T) \equiv \mu^{\text{ex}}(\rho, T) = -k_B T \ln \langle \exp(-\beta V^{\text{test}}) \rangle$$

ΘΕΩΡΗΜΑ WIDOM

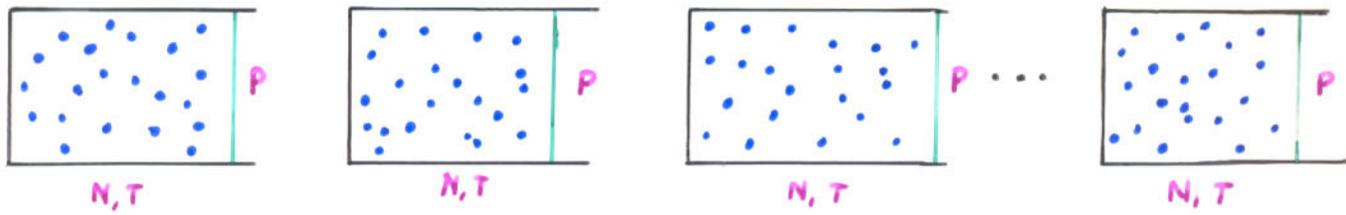
Δίνει μία άμεση φυσική σήκασια στο χημικό δυναμικό.

(1.2.74)

# 1.2.4. ΙΣΟΘΕΡΜΟ - ΙΣΟΒΑΡΕΣ ΣΤΑΤΙΣΤΙΚΟ ΣΥΝΟΛΟ

(Isothermal - Isobaric Ensemble)

ΑΝΤΙΚΕΙΜΕΝΟ: Υλικό σύστημα υπό μακροσκοπικούς περιορισμούς σταθερού αριθμού μορίων  $N$ , πίεσης  $P$ , θερμοκρασίας  $T$ .



Όγκος διακυμαίνεται

Χώρος φάσεων συναπαρτίζεται από τις μεταβλητές

$$\underbrace{\tilde{p}_1, \tilde{p}_2, \dots, \tilde{p}_N}_{\text{χώρος ορμών}}, \underbrace{\tilde{q}_1, \tilde{q}_2, \dots, \tilde{q}_N, V}_{\text{χώρος απεικονίσεων}}$$

Κατανομή πυκνότητας πιθανότητας

$$\rho^{NPT}(\tilde{p}^N, \tilde{q}^N; V) = \frac{\exp[-\beta[\mathcal{H}(\tilde{p}^N, \tilde{q}^N; V) + PV]]}{Q_{NPT}(N, P, T)} \quad (1.2.75)$$

Συνάρτηση διαμερισμού ισοθέρμου-ισοβαρής στατιστ. συνόλου

$$Q_{NPT} = \frac{1}{N! h^{3N}} \frac{1}{V_0} \int dV \int d\tilde{p}^N d\tilde{q}^N \exp\{-\beta[\mathcal{H}(\tilde{p}^N, \tilde{q}^N; V) + PV]\} \quad (1.2.76)$$

ολοκλήρωμα ως προς όλους τους όρους  $V(0 \text{ έως } \infty)$   
 ολοκλήρωμα ως προς όλες τις μοριακές ορμές, ολοκλήρωμα ως προς όλες τις απεικονίσεις μορίων μέσα σε όγκο  $V$ .

όπου  $V_0 =$  ποσότητα με μονάδες όγκου, εισαγόμενη για την αδιάστατοποίηση της  $Q_{NPT}$ .

Παρατήρηση:  $Q_{NPT} = \frac{1}{V_0} \int dV \exp(-\beta PV) Q(N, T; V)$  (1.2.77)  
 ικανοική συνάρτηση διαμερισμού.

Σύνδεση με θερμοδυναμική:

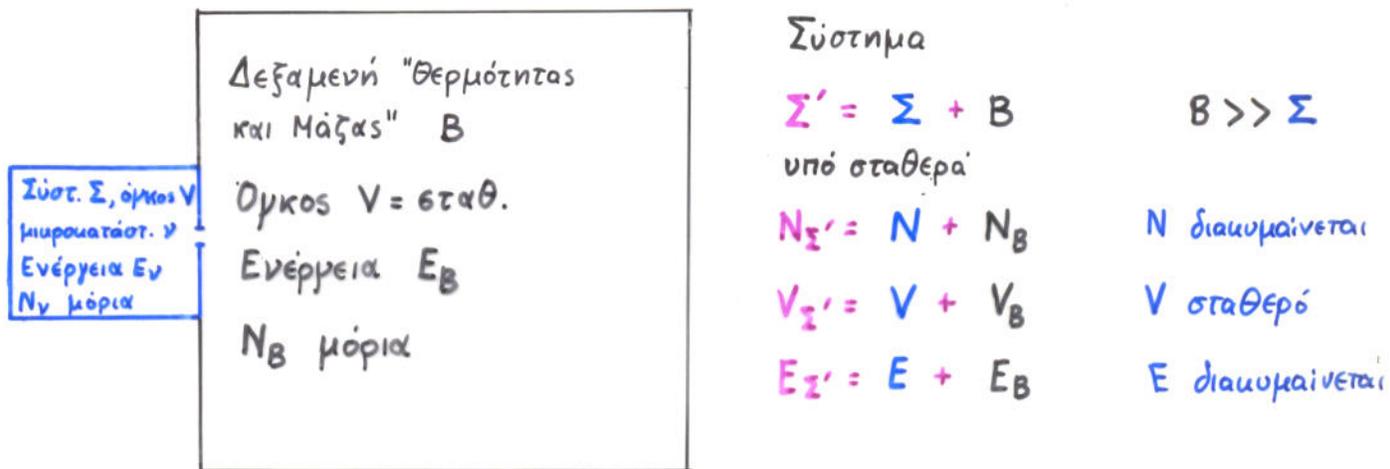
$$\beta G(N, P, T) = -\ln Q_{NPT}(N, P, T) \quad (1.2.78)$$

↑  
Ενέργεια Gibbs

## 1.4. ΤΟ ΜΕΓΑ ΚΑΝΟΝΙΚΟ ΣΤΑΤΙΣΤΙΚΟ ΣΥΝΟΛΟ (ΜΝΤ) (Grand Canonical Ensemble)

Περιγραφή της κατανομής μικροκαταστάσεων ενός **ανοικτού** υλικού συστήματος δεδομένου όγκου, που μπορεί ν' ανταλλάξει ενέργεια και μάζα (μόρια) με το περιβάλλον του.

### 1.4.1. Εξαγωγή της Κατανομής Πιθανοτήτων των Μικροκαταστάσεων από το μικροκανονικό στατιστικό σύνολο



Καθορισμός μικροκατάστασης για το  $\Sigma$  περιλαμβάνει καθορισμό των  $N, E$ .

Εστω ότι σύστημα  $\Sigma$  βρίσκεται σε συγκεκριμένη κατάσταση  $\nu$ , χαρακτηριζόμενη από  $N_{\nu}, E_{\nu}$ .

Αριθμός μικροκαταστάσεων προστός στο **ολό σύστημα  $\Sigma'$**  υπ' αυτές τις συνθήκες:

$$W_B(N_{\Sigma'} - N_{\nu}, V_B, E_{\Sigma'} - E_{\nu}) \quad \text{ή, για συντομία,} \quad W_B(N_{\Sigma'} - N_{\nu}, E_{\Sigma'} - E_{\nu})$$

Ολικό σύστημα  $\Sigma'$  είναι απομονωμένο, άρα περιγράφεται από το μικροκανονικό στατιστικό σύνολο. Όλες οι μικροκαταστάσεις του  $\Sigma'$  είναι ισοπίθανες, καθεμιά με πιθανότητα  $\frac{1}{W_{\Sigma'}(N_{\Sigma'}, V_{\Sigma'}, E_{\Sigma'})}$

Πιθανότητα ότι το  $\Sigma$  βρίσκεται στην κατάσταση  $\nu$ :

$$P_{\nu} = \frac{W_B(N_{\Sigma'} - N_{\nu}, E_{\Sigma'} - E_{\nu})}{W_{\Sigma'}(N_{\Sigma'}, V_{\Sigma'}, E_{\Sigma'})} = \text{const.} \cdot W_B(N_{\Sigma'} - N_{\nu}, E_{\Sigma'} - E_{\nu}) \quad (1.4.1)$$

Χρησιμοποιώντας το γεγονός ότι  $B \gg \Sigma$

$$P_\nu = \text{σταθ. } W_B(N_\Sigma', E_\Sigma') \exp[\ln W_B(N_\Sigma' - N_\nu, E_\Sigma' - E_\nu) - \ln W_B(N_\Sigma', E_\Sigma')] =$$

$$= \text{σταθ}' \exp\left[-E_\nu \left(\frac{\partial \ln W_B}{\partial E_B}\right)_{N_B=N_\Sigma', V_B} - N_\nu \left(\frac{\partial \ln W_B}{\partial N_B}\right)_{E_B=E_\Sigma', V_B}\right] \quad (1.4.2)$$

Απο τη θεωρητική θεμελίωση του μικροκανονικού στατιστικού συνόλου,

$$\left(\frac{\partial \ln W_B}{\partial E_B}\right)_{N_B, V_B} = \frac{1}{k_B T_B} \leftarrow \begin{array}{l} \text{θερμοκρασία} \\ \text{δεξαμενής} \end{array} \quad (1.2.10)$$

Επίσης, θέτουμε

$$\left(\frac{\partial \ln W_B}{\partial N_B}\right)_{E_B, V_B} = \frac{1}{k_B} \left(\frac{\partial S_B}{\partial N_B}\right)_{E_B, V_B} = - \frac{\mu_B}{k_B T_B} \leftarrow \begin{array}{l} \text{χημικό} \\ \text{δυναμικό} \\ \text{ανά μόριο} \end{array} \quad (1.4.3)$$

{ ΣΗΜΕΙΩΣΗ: Η εφ. (1.4.3) είναι συνεπής με τη μακροσκοπική θερμοδυναμική: Για ένα σύστημα αποτελούμενο από μία καθαρή ουσία,  $dU = TdS - PdV + \mu dn \Rightarrow$   
 $\left(\frac{\partial S}{\partial n}\right)_{U, V} = - \frac{\mu}{T}$ . Το χημικό δυναμικό της στατιστικής μηχανικής είναι απόλυτο, αντι να ορίζεται ως προς κάποια κατάσταση αναφοράς, και εκφράζεται ανά μόριο, αντι ανά γραμμομόριο. }

Οι ποσότητες  $T_B, \mu_B$  χαρακτηρίζουν τη δεξαμενή.

Θέτοντας  $T_B = T = \frac{1}{k_B \beta}$ ,  $\mu_B = \mu$ , η κατανομή πιθανοτήτων μικροκαταστάσεων

του  $\Sigma$  γίνεται:

$$P_\nu^{\text{HVT}} = \text{σταθ}' \exp[-\beta E_\nu + \beta \mu N_\nu], \text{ ή}$$

$$\text{Πιθανότητα } P_\nu^{\text{HVT}} = \frac{\exp[-\beta E_\nu + \beta \mu N_\nu]}{\Xi(\mu, V, T)} \quad (1.4.4)$$

$$\text{όπου } \Xi(\mu, V, T) = \sum_\nu \exp[-\beta E_\nu + \beta \mu N_\nu] \quad \begin{array}{l} \text{ΜΕΓΑΛΗ} \\ \text{ΣΥΝΑΡΤΗΣΗ} \\ \text{ΔΙΑΜΕΡΙΣΜΟΥ} \end{array} \quad (1.4.5)$$

αθροισμα για όλους τους δυνατούς αριθμούς σωματιδίων  $N_\nu$  και για όλες τις κβαντικές μικροκαταστάσεις που είναι προσιτές στο σύστημα για κάθε  $\nu$ .

(Grand Partition Function)

## Κλασική Θεμελίωση

Μικροαπόσταση προσδιορίζεται από  $N, \underline{q}^N, \underline{p}^N$

Συνάρτηση Πυκνότητας Πιθανότητας:

$$\begin{aligned} \rho^{\text{MVT}}(\underline{q}^N, \underline{p}^N; N) &= \frac{1}{\Xi(\mu, V, T)} \frac{1}{h^{3N} N!} \exp[-\beta \mathcal{H}(\underline{q}^N, \underline{p}^N, N) + \beta \mu N] = \\ &= \frac{1}{\Xi(\mu, V, T)} \frac{1}{h^{3N} N!} z^N \exp[-\beta \mathcal{H}(\underline{q}^N, \underline{p}^N, N)] \quad (1.4.6) \end{aligned}$$

όπου

$$\Xi(\mu, V, T) = \sum_{N=0}^{\infty} \frac{1}{h^{3N} N!} \int d\underline{q}^N d\underline{p}^N \exp[-\beta \mathcal{H}(\underline{q}^N, \underline{p}^N, N) + \beta \mu N] =$$

όλος ο χώρος φάσεων  
που είναι προστός  
σε  $N$  σωματίδια

$$= \sum_{N=0}^{\infty} \frac{z^N}{h^{3N} N!} \int d\underline{q}^N d\underline{p}^N \exp[-\beta \mathcal{H}(\underline{q}^N, \underline{p}^N, N)] =$$

όλος ο χώρος φάσεων  
που είναι προστός  
σε  $N$  σωματίδια

(1.4.7)

$$= \sum_{N=0}^{\infty} z^N Q(N, V, T)$$

↪ κανονική συνάρτηση διαμερισμού

και  $z = \exp(\beta \mu) = \text{"ενεργότητα"}$  (πρβλ.  $\mu - \mu^0 = RT \ln G$  σε μακροσκοπική θερμοδ.)  
(1.4.8)

## 1.4.2. Σύνδεση με τη Θερμοδυναμική

Ορισμός:  $\Omega(\mu, V, T) = -k_B T \ln \Xi(\mu, V, T)$ : **ΜΕΓΑ ΔΥΝΑΜΙΚΟ**  
(Grand Potential)

Σε ένα ομογενές σύστημα,

$$\underline{-PV = \Omega(\mu, V, T) = -k_B T \ln \Xi(\mu, V, T)} \quad (1.4.9)$$

[Έκφραση συνεπής με τη μακροσκοπική θερμοδυναμική: Στο θερμοδυναμικό όριο ένας από τους όρους της (1.4.7) γίνεται κυρίαρχος, και

$$-k_B T \ln \Xi(\mu, V, T) = -k_B T \langle N \rangle \ln z - k_B \ln Q(\langle N \rangle, V, T) = -N\mu + A = -G + A = -PV]$$

Μέσος αριθμός μορίων στο σύστημα:

$$\langle N \rangle_{\mu, V, T} = \sum_{\nu} P_{\nu}^{\mu, V, T} N_{\nu} = z \left. \frac{\partial \ln \Xi}{\partial z} \right|_{\mu, V, T} = k_B T \left. \frac{\partial \ln \Xi}{\partial \mu} \right|_{T, V} \quad (1.4.10)$$

Απαλείφοντας το  $\mu$  μεταξύ των (1.4.9) και (1.4.10) καταλήγει κανείς σε μία σχέση ανάμεσα σε  $\langle N \rangle/V$ ,  $P$ ,  $T$ , δηλ. στην καταστατική εξίσωση.

$$\text{Ενέργεια Gibbs: } G = \langle N \rangle \mu = \langle N \rangle k_B T \ln z = k_B T \left. \frac{\partial \ln \Xi}{\partial \ln \mu} \right|_{T, V} \quad (1.4.11)$$

$$\text{Ενέργεια Helmholtz: } A = G - PV = \langle N \rangle \mu - k_B T \ln \Xi = k_B T \left[ \left. \frac{\partial \ln \Xi}{\partial \ln \mu} \right|_{T, V} - \ln \Xi \right] \quad (1.4.12)$$

**Θεμελίωση για σύστημα με  $n$  συστατικά**

$$N = N_1 + N_2 + \dots + N_n$$

$N, N_1, \dots, N_n$  διακυμαίνονται.

$\mu_1, \dots, \mu_n$  διατηρούνται σταθερά.

$$\rho^{\mu_1, \mu_2, \dots, \mu_n, V, T}(\underline{r}^N, \underline{p}^N, N_1, N_2, \dots, N_n) =$$

$$= \frac{1}{\Xi(\mu_1, \mu_2, \dots, \mu_n, V, T)} \frac{e^{-\beta \mathcal{H}(\underline{r}^N, \underline{p}^N, N_1, N_2, \dots, N_n) + \beta(\mu_1 N_1 + \mu_2 N_2 + \dots + \mu_n N_n)}}{h^{3N} N_1! N_2! \dots N_n!} \quad (1.4.13)$$

όπου

$$\Xi(\mu_1, \mu_2, \dots, \mu_n, V, T) = \sum_{N_1=0}^{\infty} \sum_{N_2=0}^{\infty} \dots \sum_{N_n=0}^{\infty} \frac{1}{h^{3N} N_1! N_2! \dots N_n!} \int d\underline{r}^N d\underline{p}^N \exp[-\beta \mathcal{H}(\underline{r}^N, \underline{p}^N, N_1, \dots, N_n) + \beta(\mu_1 N_1 + \dots + \mu_n N_n)] \quad (1.4.14)$$

### 1.4.3. Διακυμανσεις Πυκνότητας στο Μεγα Κανονιο Στατιστιο Ζυολο

Διασπορα στον αριθμο μοριων σε συστημα ενα συστατιου (ολες οι μεσες τιμες υπολογιζονται υπο σταθερα  $\mu, V, T$ ).

$$\langle (\delta N)^2 \rangle \equiv \langle (N - \langle N \rangle)^2 \rangle = \langle N^2 \rangle - \langle N \rangle^2 \quad (1.4.15)$$

$$\text{Απο την εξισωση (1.4.10), } \langle N \rangle = k_B T \left. \frac{\partial \ln \Xi}{\partial \mu} \right|_{T, V} \quad (1.4.10)$$

$$\begin{aligned} \text{αρα} \left. \frac{\partial \langle N \rangle}{\partial \mu} \right|_{T, V} &= \frac{1}{\beta} \left. \frac{\partial^2 \ln \Xi}{\partial \mu^2} \right|_{T, V} = \frac{1}{\beta} \left. \frac{\partial}{\partial \mu} \left[ \frac{1}{\Xi} \frac{\partial \Xi}{\partial \mu} \right] \right|_{T, V} = \\ &= \beta \left[ \left. \frac{1}{\beta^2 \Xi} \frac{\partial^2 \Xi}{\partial \mu^2} \right|_{\beta, V} - \left\{ \left. \frac{1}{\beta \Xi} \frac{\partial \Xi}{\partial \mu} \right|_{\beta, V} \right\}^2 \right] \quad (1.4.16) \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \text{Αλλα } \Xi &= \sum_V \exp[-\beta E_V + \beta \mu N_V], \text{ αρα } \left. \frac{1}{\Xi} \frac{\partial^2 \Xi}{\partial \mu^2} \right|_{\beta, V} = \beta^2 \frac{\sum_V N_V^2 \exp[-\beta E_V + \beta \mu N_V]}{\sum_V \exp[-\beta E_V + \beta \mu N_V]} \\ \text{η } \frac{1}{\beta^2} \left. \frac{1}{\Xi} \frac{\partial^2 \Xi}{\partial \mu^2} \right|_{\beta, V} &= \langle N^2 \rangle \quad (1.4.17) \end{aligned}$$

Χρησιμοποιωντας τις (1.4.10) και (1.4.17) μεσα στην (1.4.16), παρναυμε

$$\left. \frac{\partial \langle N \rangle}{\partial \mu} \right|_{T, V} = \beta [\langle N^2 \rangle - \langle N \rangle^2] \quad (1.4.18)$$

Το αριστερο μελος της (1.4.18) μπορεί να υπολογιστει απο τη μακροσκοπικη θερμοδυναμικη:

$$\begin{aligned} \left. \frac{\partial \langle N \rangle}{\partial \mu} \right|_{T, V} &= \frac{N_{Av}^2}{\left[ \frac{\partial(\mu N_{Av})}{\partial(\frac{\langle N \rangle}{N_{Av}})} \right]_{T, V}} = \frac{N_{Av}^2}{\left[ \frac{\partial(-s + \mu + VdP)}{\partial n} \right]_{T, V}} = \frac{N_{Av}^2}{V \left. \frac{\partial P}{\partial n} \right|_{T, V}} = \\ &= - \frac{N_{Av}^2 \left. \frac{\partial V}{\partial P} \right|_{T, n}}{V \left. \frac{\partial V}{\partial n} \right|_{T, P}} = - \frac{N_{Av}^2}{V} \frac{n \left. \frac{\partial V}{\partial P} \right|_T}{V} = \frac{\langle N \rangle^2}{V n} \underbrace{\left[ - \frac{1}{V} \left. \frac{\partial V}{\partial P} \right|_T \right]}_{\kappa_T} \end{aligned}$$

$V$ : μοριακος όμος,  $m^3/mol$

$s$ : μοριακη εντροπια,  $J/(mol K)$

$n$ : αριθμος  $mol$

$V$ : ολιωος όμος,  $m^3$

ισοθερμος συντελεστης συμπιεστικητας

και τελικά

$$\left. \frac{\partial \langle N \rangle}{\partial \mu} \right|_{T, V} = \frac{\langle N \rangle^2}{V} \kappa_T$$

$$\kappa_T = -\frac{1}{V} \left. \frac{\partial V}{\partial P} \right|_T \quad (1.4.19)$$

ΙΣΟΘΕΡΜΟΣ ΣΥΝΤΕΛΕΣΤΗΣ ΣΥΜΠΙΕΣΤΟΤΗΤΑΣ  
(isothermal compressibility)

Συνδυάζοντας (1.4.15), (1.4.18), (1.4.19):

$$\langle (\delta N)^2 \rangle \equiv \langle (N - \langle N \rangle)^2 \rangle = \langle N^2 \rangle - \langle N \rangle^2 = k_B T \frac{\langle N \rangle^2}{V} \kappa_T, \text{ ή}$$

μια εντατική  
θερμοδυναμική ιδιότητα

$$\frac{\langle (\delta N)^2 \rangle^{1/2}}{\langle N \rangle} \equiv \frac{\langle (N - \langle N \rangle)^2 \rangle^{1/2}}{\langle N \rangle} = \frac{[\langle N^2 \rangle - \langle N \rangle^2]^{1/2}}{\langle N \rangle} = \left( \frac{RT}{V} \kappa_T \right)^{1/2} \cdot \frac{1}{\langle N \rangle^{1/2}}$$

$$\text{(ΕΞΙΣΩΣΗ ΣΥΜΠΙΕΣΤΟΤΗΤΑΣ)} \quad (1.4.20)$$

### ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ από (1.4.20)

- $\kappa_T > 0$  για ένα θερμοδυναμικά ευσταθές σύστημα.

- Ο λόγος  $\frac{\langle (\delta N)^2 \rangle^{1/2}}{\langle N \rangle}$  τείνει προς το 0 στο θερμοδυναμικό όριο:

Η κατανομή τιμών του  $N$  εμφανίζει ένα εξαιρετικά οξύ μέγιστο στο  $\langle N \rangle$ , και η θεωρητική θεμελίωση του μεγάλου κανονικού στατιστικού συνόλου δίνει τα ίδια αποτελέσματα με αυτήν του κανονικού στατιστ. συνόλου.

- Διακύμανση μοριακής πυκνότητας:  $\langle (\delta \rho)^2 \rangle^{1/2} = \rho \left( \frac{k_B T}{V} \kappa_T \right)^{1/2} \quad (1.4.21)$

Στο κρίσιμο σημείο μιας καθαρής ουσίας,  $\kappa_T \rightarrow \infty$

Διακυμάνσεις πυκνότητας μέσα σε ένα ρευστό αυξάνονται χωρίς όριο καθώς προσεγγίζουμε το κρίσιμο σημείο  $\rightarrow$  έντονη σκέδαση ορατού φωτός.

### (Critical Opalescence)

όγκος συστήματος  $\downarrow$  διακύμανση διηλ. σταθερής

$$\left\{ \text{Ερμηνεία: Σκέδαση κατά Rayleigh: } \frac{I(\theta)}{I_0} = \frac{\pi^2 V^2 \langle (\delta \epsilon)^2 \rangle}{2 \lambda^4} \frac{(1 + \cos^2 \theta)}{R^2} \right.$$

$$\text{Αλλά } \frac{\epsilon - 1}{\epsilon + 2} = A \rho \text{ (Clausius-Mosotti)} \Rightarrow$$

$$\Rightarrow \langle (\delta \epsilon)^2 \rangle = \frac{(\epsilon - 1)^2 (\epsilon + 2)^2}{9} \frac{\langle (\delta \rho)^2 \rangle}{\rho^2}$$

$$\text{επομένως } \frac{1}{I_0} (\text{Σκέδαση. Ισχύς}) = \int \frac{I(\theta)}{I_0} R^2 \sin \theta d\theta d\phi = \frac{8 \pi^3}{27 \lambda^4} (\epsilon - 1)^2 (\epsilon + 2)^2 k_B T V \kappa_T \left. \right\}$$

#### 1.4.4. Εφαρμογή του Μεγάλου Κανονικού Στατιστικού Συνόλου: ΕΞΑΓΩΓΗ ΤΗΣ ΙΣΟΘΕΡΜΟΥ ΒΕΤ ΓΙΑ ΤΗΝ ΠΕΡΙΓΡΑΦΗ ΡΟΦΗΣΗΣ ΣΕ ΠΟΛΥΜΟΡΙΑΚΟ ΣΤΡΩΜΑ.

#### Βιβλιογραφία

Brunauer, S.; Emmett, P.H.; Teller, E. J. Am. Chem. Soc. 1938, 60, 309

Hill, T.L. Statistical Mechanics, Mc Graw-Hill, 1956, Appendix 4.

Hill, T.L. J. Chem. Phys. 1946, 14, 263, 268

#### Η εξίσωση ΒΕΤ

Σύστημα: Αέριο / Στερεή επιφάνεια

Αέριο προσροφείται στην επιφάνεια, σχηματίζοντας περισσότερα του ενός μοριακά στρώματα.

Ισόθερμος: Μια έκφραση για την ροφημένη ποσότητα σαν συνάρτηση της πίεσης της αέριας φάσης, υπό δεδομένη θερμοκρασία.

$$\frac{c}{c_m} = \frac{b (P/P_s)}{\left(1 - \frac{P}{P_s}\right) \left(1 - \frac{P}{P_s} + b \frac{P}{P_s}\right)} \quad (1.4.22)$$

$(P < P_s)$

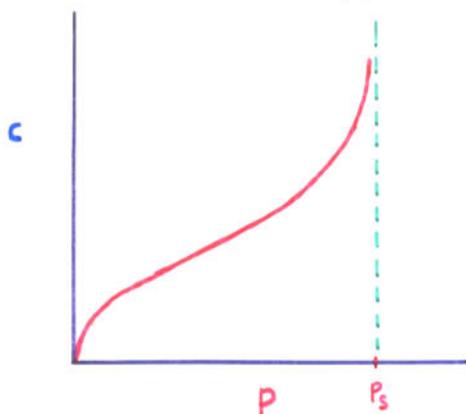
$c$ : προσροφημένη ποσότητα αερίου ανά μονάδα μάζας προσροφίτου στερεού, mol/g

$c_m$ : προσροφημένη ποσότητα που θ' αντιστοικούσε σε πλήρη κάλυψη της επιφάνειας από ένα μοριακό στρώμα (monolayer coverage) mol/g

$P$ : πίεση αέριας φάσης

$P_s$ : τάση ατμών του προσροφούμενου ρευστού σε κατάσταση κορεσμένου υγρού υπό την επικρατούσα θερμοκρασία.

## Γενικό σχήμα ισόθερμου:



(Ισόθερμος τύπου II σε κατάσταση Brunauer)

## Χρήση στον προσδιορισμό ειδικής επιφάνειας πορωδών στερεών:

- Μετρήσεις ροφημένης ποσότητας μη πολικών αερίων (π.χ.  $N_2, Ar$ ) σε χαμηλές θερμοκρασίες (υγρού αζώτου), για κλίμακα πιέσεων  $0.05 < \frac{P}{P_s} < 0.35$ .
- Γραφική παράσταση μετρήσεων σε συνεταγμένες

$$\frac{P}{c(P_s - P)} \text{ ως προς } \frac{P}{P_s}$$

Σύμφωνα με ισόθερμο BET, η σχέση πρέπει να είναι γραμμική:

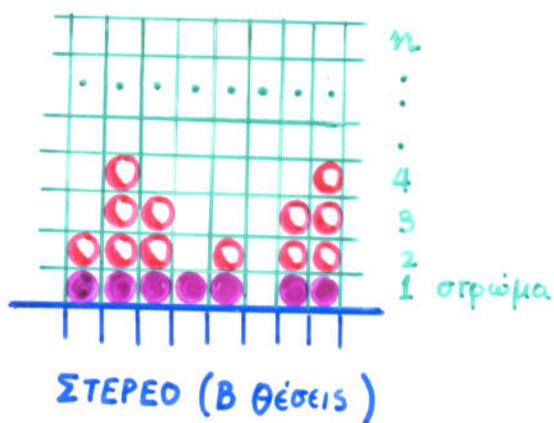
$$\frac{P}{c(P_s - P)} = \frac{1}{c_m b} \left[ (b-1) \left( \frac{P}{P_s} \right) + 1 \right] \quad (1.4.23)$$

- Λήψη  $c_m, b$  από συντελεστή κλίσεως και τομή με άξονα τεταγμένων.
- Μετατροπή του  $c_m$  (mol ροφημένου ρευστού / g στερεού) σε ειδική επιφάνεια ( $cm^2$  εσωτερικής και εξωτερικής επιφάνειας ρόφησης / g στερεού), χρησιμοποιώντας μία ευτίμηση για το εμβαδό επιφάνειας που καταλαμβάνεται από ένα ροφημένο μόριο.

Η' αυτή τη μέθοδο, απόλυτες τιμές της ειδικής επιφάνειας μπορούν να ληφθούν με ωροσέλιση  $\pm 20\%$ .

# Παραδοχές Μοντέλου

ΑΕΡΙΟ ( $\mu, T$ )



1. Επιφάνεια στερεού συνίσταται από ένα σύνολο θέσεων ρόφησης (sorption sites) σε κανονική διάταξη. Όλες οι θέσεις είναι ίδιες.
2. Τα αέρια μόρια μπορούν να προσροφηθούν απ'ευθείας πάνω στην επιφάνεια, σχηματίζοντας το πρώτο στρώμα. Αέρια μόρια μπορούν επίσης να προσροφηθούν πάνω σε ήδη προσροφημένα μόρια, σχηματίζοντας τα στρώματα  $2, \dots, n$  (θα υποθέσουμε προς το παρόν ότι μπορούν να σχηματισθούν μέχρι  $n$  προσροφημένα στρώματα).

3. Για τα προσροφημένα μόρια του στρώματος  $1$  δεν υπάρχει πλευρική αλληλεπίδραση άλλη εκτός από την απαίτηση ότι δύο μόρια δεν μπορούν να καταλάβουν την ίδια θέση. Στη στατιστικο-μηχανική ανάλυση, τα μόρια του πρώτου στρώματος θα θεωρηθούν σαν ανεξάρτητες οντότητες, η καθεμιά χαρακτηριζόμενη από μία μοριακή συνάρτηση διαμερισμού  $q_1$ .
4. Στα στρώματα  $2, 3, \dots, n$ , τα προσροφημένα μόρια σχηματίζουν μια φάση που έχει ιδιότητες παρόμοιες με ένα κευροσμένο υγρό σε θερμοκρασία  $T$ . Και αυτά τα μόρια θα θεωρηθούν σαν ανεξάρτητες οντότητες, η καθεμιά χαρακτηριζόμενη από μία μοριακή συνάρτηση διαμερισμού  $q_L$ . Η ποσότητα  $q_L$  είναι η ίδια για όλα τα μόρια στα στρώματα  $2, \dots, n$ .
5. Η πίεση είναι αρκετά χαμηλή, έτσι ώστε η αέρια φάση μπορεί να θεωρηθεί σαν ιδανική. Εάν τα μόρια του αερίου έχουν εσωτερικούς βαθμούς ελευθερίας, χαρακτηρίζονται από μία εσωτερική συνάρτηση διαμερισμού  $q_G^{int}$ .

## Θεωρητική Ανάλυση

Επιλέγεται το μέγα κανονικό σύσολο (ιδιαίτερα ευχέρές για εφαρμογές σε ρόφηση)

- Χημικό δυναμικό αερίου:  $\mu$ .

Σημείωση:

$$\mu = k_B T \ln \left( \frac{P_G \Lambda^3}{q_G^{int}} \right) = k_B T \ln \left( \frac{P \Lambda^3}{k_B T q_G^{int}} \right) \quad (1.2.45)$$

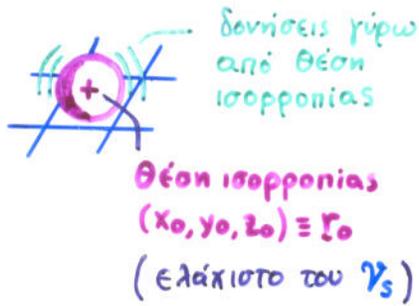
σύνδεση με πίεση αέριου φάσης

- Βάσει της απαίτησης ισορροπίας φάσεων, το ίδιο χημικό δυναμικό  $\mu$  πρέπει να χαρακτηρίζει τη ροφημένη φάση.
- Συμμετρώνουμε την προσκή μας σε τμήμα της επιφάνειας που αποτελείται από  $B$  θέσεις ρόφησης.
- Η προροφημένη φάση έχει σταθερή χωρική ένταση ( $B, n$ ), σταθερό χημικό δυναμικό  $\mu$ , και σταθερή θερμοκρασία  $T$ . Το μέγα κανονικό σύσολο είναι εφαρμόσιμο.

### Τι καθορίζει την συνάρτηση διαμερισμού $q_i$ ?

- Για μόρια με εσωτερικούς βαθμούς ελευθερίας, συμμετοχή από δονήσεις δεσμών και γωνιών δεσμών, περιστροφή διόρων γωνιών και ολική περιστροφή μορίων. (Παράγοντες που καθορίζουν την  $q_G^{int}$ . Οι τιμές αυτών των συντελεστών για τα ροφημένα μόρια μπορεί να είναι πολύ διαφορετικές από ό,τι στο αέριο, λόγω του πεδίου που εξασκεύεται από το στερεό).
- Δυναμική ενέργεια ροφητικών αλληλεπιδράσεων (στερεό/ροφημένο μόριο)
- Συμμετοχή από δόνηση του κέντρου μάζας γύρω από τη θέση ισορροπίας του ροφημένου μορίου (απόρριπτη μεταφορική κίνηση πάνω στην επιφάνεια δεν είναι πλέον δυνατή, και αντ' αυτή το ροφημένο μόριο εκτελεί ταλαντώσεις περί μιά συγκεκριμένη θέση στο πλέγμα θέσεων της επιφάνειας).

π.χ. Για σφαιρικό μόριο χωρίς εσωτερική δομή, που κρατείται σε μία <sup>79</sup> θέση από δυναμικό αλληλεπίδρασης  $\mathcal{V}_S(r)$  με το στερεό:



Δυναμικό αλληλεπίδρασης με την επιφάνεια γύρω από τη θέση ισορροπίας  $(x_0, y_0, z_0)$

προσεγγίζεται ικανοποιητικά από το ανάπτυγμα

$$\mathcal{V}_S = \mathcal{V}_{S,0} + \frac{\partial \mathcal{V}_S}{\partial r} \Big|_{r_0} \cdot (r - r_0) + \frac{1}{2} \frac{\partial^2 \mathcal{V}_S}{\partial x^2} \Big|_{r_0} (x - x_0)^2 + \frac{1}{2} \frac{\partial^2 \mathcal{V}_S}{\partial y^2} \Big|_{r_0} (y - y_0)^2 + \frac{1}{2} \frac{\partial^2 \mathcal{V}_S}{\partial z^2} \Big|_{r_0} (z - z_0)^2$$

$0$  ( $\mathcal{V}_S$  έχει ελάχιστο στο  $r_0$ )

Η Χαμιλτονιανή του ροφημένου μορίου συνίσταται από τη δυναμική ενέργεια  $\mathcal{V}_{S,0} < 0$  σὺν τις χαμιλτονιανές τριών ανεξάρτητων αρμονικῶν ταλαντωτῶν, με ιδιοσυχνότητες

$$\omega_x = \sqrt{\frac{1}{m} \frac{\partial^2 \mathcal{V}_S}{\partial x^2} \Big|_{r_0}}, \quad \omega_y = \sqrt{\frac{1}{m} \frac{\partial^2 \mathcal{V}_S}{\partial y^2} \Big|_{r_0}}, \quad \omega_z = \sqrt{\frac{1}{m} \frac{\partial^2 \mathcal{V}_S}{\partial z^2} \Big|_{r_0}}$$

Συνάρτηση διαμερισμού μορίου ροφημένου μέσα στο στρώμα 1:

$$q_1 = \exp(-\beta \mathcal{V}_{S,0}) \frac{\exp(-\beta \hbar \frac{\omega_x}{2})}{1 - \exp(-\beta \hbar \omega_x)} \frac{\exp(-\beta \hbar \frac{\omega_y}{2})}{1 - \exp(-\beta \hbar \omega_y)} \frac{\exp(-\beta \hbar \frac{\omega_z}{2})}{1 - \exp(-\beta \hbar \omega_z)} \quad (1.4.24)$$

{ Αν οι συχνότητες δυνάμεως είναι χαμηλές σε σχέση με την ποσότητα  $\frac{k_B T}{\hbar}$ , τότε

$$q_1 = \exp(-\beta \mathcal{V}_{S,0}) \left( \frac{k_B T}{\hbar} \right)^3 \cdot \frac{1}{\omega_x \omega_y \omega_z}, \text{ κλασσιικό όριο}$$

Κατά παρόμοιο τρόπο, η συνάρτηση διαμερισμού  $q_L$  αντικατοπτρίζει το τοπικό περιβάλλον που "βλέπει" ένα μόριο που βρίσκεται στα υψηλότερα στρώματα της ροφημένης φάσης

### Έκφραση της Μεγάλης Συνάρτησης Διαμερισμού

Έστωσαν  $N_1, N_2, \dots, N_n$  οι αριθμοί μορίων στα στρώματα  $1, 2, \dots, n$  της ροφημένης φάσης. (Οι αριθμοί αυτοί διακυμαίνονται, ενώ το χημικό δυναμικό  $\mu$  διατηρείται σταθερό). Για όλες τις φυσικά αποδεκτές απεικονίσεις,

$$0 \leq N_n \leq N_{n-1} \leq \dots \leq N_2 \leq N_1 \leq B$$

$$\Xi(\mu, B, n, T) = \sum_{N_1=0}^B \sum_{N_2=0}^{N_1} \sum_{N_3=0}^{N_2} \dots \sum_{N_n=0}^{N_{n-1}} \left\{ \frac{B!}{(B-N_1)! N_1!} \frac{N_1!}{(N_1-N_2)! N_2!} \dots \frac{N_{n-1}!}{(N_{n-1}-N_n)! N_n!} \right\} \times$$

διατάξεις  $N_1$  μη  
αλληλεπιδρώντων  
μορίων πάνω σε  
 $B$  θέσεις ροφίσεως

διατάξεις  $N_2$   
μη αλληλεπιδρώντων  
μορίων πάνω σε  
 $N_1$  υποκείμενα μόρια

$$\times q_1^{N_1} q_L^{N_2 + \dots + N_n} \exp[\beta(N_1 + N_2 + \dots + N_n)\mu]$$

κάθε ανεξάρτητο  
μόριο στο στρώμα 1  
συνεισφέρει τη  
συνάρτηση διαμερισμού  
του,  $q_1$

κάθε ανεξάρτητο  
μόριο σε ένα από  
τα στρώματα 2, ..., n  
συνεισφέρει τη  
συνάρτηση διαμερισμού  
του,  $q_L$

χημικό  
δυναμικό  
είναι παντού  $\mu$

(1.4.25)

Η  $\Xi(\mu, B, n, T)$  μπορεί να υπολογισθεί αναλυτικά!

Έστω  $q_L \exp(\beta\mu) = x$

(1.4.26)

$$\frac{q_1}{q_L} = \lambda$$

$$\Xi(\mu, B, n, T) = \sum_{N_1=0}^B \sum_{N_2=0}^{N_1} \dots \sum_{N_n=0}^{N_{n-1}} \frac{B!}{(B-N_1)! N_1!} \frac{N_1!}{(N_1-N_2)! N_2!} \dots \frac{N_{n-1}!}{(N_{n-1}-N_n)! N_n!} (\lambda x)^{N_1} x^{N_2+\dots+N_n} \quad (1.4.27)$$

Εκτελούμε την εσωτερική άθροιση πρώτα:

$$\sum_{N_n=0}^{N_{n-1}} \frac{N_{n-1}!}{(N_{n-1}-N_n)! N_n!} x^{N_n} = \sum_{N_n=0}^{N_{n-1}} \binom{N_{n-1}}{N_n} x^{N_n} = (1+x)^{N_{n-1}} \quad \text{Διωνυμικό Θεώρημα}$$

Κατόπιν εκτελούμε την άθροιση ως προς  $N_{n-1}$ :

$$\sum_{N_{n-1}=0}^{N_{n-2}} \frac{N_{n-2}!}{(N_{n-2}-N_{n-1})! N_{n-1}!} x^{N_{n-1}} \underbrace{(1+x)^{N_{n-1}}}_{[x(1+x)]^{N_{n-1}}} = [1+x(1+x)]^{N_{n-2}} = (1+x+x^2)^{N_{n-2}}$$

...

Άθροιση ως προς  $N_2$  δίνει:

$$\sum_{N_2=0}^{N_1} \frac{N_1!}{(N_1-N_2)! N_2!} x^{N_2} (1+x+x^2+\dots+x^{n-2})^{N_2} = (1+x+x^2+\dots+x^{n-1})^{N_1}$$

Τελευταία εκτελείται η εξωτερική άθροιση:

$$\Xi(\mu, B, n, T) = \sum_{N_1=0}^B \frac{B!}{(B-N_1)! N_1!} (\lambda x)^{N_1} (1+x+x^2+\dots+x^{n-1})^{N_1} = [1+\lambda x(1+x+\dots+x^{n-1})]^B$$

ή

$$\Xi(\mu, B, n, T) = \left[ 1 + \lambda x \left( \frac{1-x^n}{1-x} \right) \right]^B \quad (1.4.28)$$

Ο μέσος αριθμός προσοφημένων μορίων σε κατάσταση ισορροπίας μπορεί να βρεθεί [Εξίσ. 1.4.10] εάν

$$\langle N \rangle \equiv \langle N_1 + N_2 + \dots + N_n \rangle = k_B T \left. \frac{\partial \ln \Xi}{\partial \mu} \right)_{B, n, T} = \frac{1}{\beta} \left. \frac{\partial \ln \Xi}{\frac{1}{\beta} \frac{\partial x}{x}} \right)_{B, n, T} = x \left. \frac{\partial \ln \Xi}{\partial x} \right)_{B, n, T}$$

$$= x^B \left[ 1 + \lambda x \left( \frac{1-x^n}{1-x} \right) \right]^{-1} \lambda \frac{[-(n+1)x^n](1-x) + (x-x^{n+1})}{(1-x)^2} \quad \text{ή}$$

$$\frac{\langle N \rangle}{B} = \frac{\lambda x [1 - (n+1)x^n + nx^{n+1}]}{(1-x)(1-x + \lambda x - \lambda x^{n+1})} \quad (1.4.29)$$

Η εξίσωση (1.4.29) είναι ουσιαστικά μία ισόθερμος ράφησης.

Εξ ορισμού,

$$\frac{\langle N \rangle}{B} = \frac{c}{c_m} \tag{1.4.30}$$

← ραφημένη ποσότητα  
 ← ραφημένη ποσότητα που θ'αντιστοιχούσε σε πλήρη μονομοριακή κάλυψη

Όσον αφορά την ποσότητα  $x$ , μπορούμε να της δώσουμε μία πιο απτή ερμηνεία σύμφωνα με τους εξής συλλογισμούς:

Θεωρούμε πρώτα το μέσο αριθμό μορίων ραφημένων στο πρώτο στρώμα,  $\langle N_1 \rangle$ . Από τη μορφή (1.4.25) της μεγάλης συνάρτησης διαμερισμού είναι φανερό ότι

$$\langle N_1 \rangle = \frac{1}{\Xi} q_1 \left( \frac{\partial \Xi}{\partial q_1} \right)_{B, n, \mu, T, q_L} \stackrel{q_1 = \lambda q_L}{=} \frac{1}{\Xi} \lambda \left( \frac{\partial \Xi}{\partial \lambda} \right)_{x, B, n} = \lambda \left( \frac{\partial \ln \Xi}{\partial \lambda} \right)_{x, B, n}$$

(1.4.28)

και, χρησιμοποιώντας την έκφραση (1.4.26) στην παραρήμεση,

$$\frac{\langle N_1 \rangle}{B} = \frac{\lambda x (1-x^n)}{1-x + \lambda x - \lambda x^{n+1}} \tag{1.4.31}$$

Συνδυάζοντας (1.4.29) και (1.4.31):

$$\frac{\langle N \rangle}{\langle N_1 \rangle} = \frac{1 - (n+1)x^n + nx^{n+1}}{(1-x)(1-x^n)} \tag{1.4.32}$$

Θεωρούμε, τώρα, το σύστημα καθώς η πίεση της αέριας φάσης τείνει προς την τάση υεωρεομένων ατμών,  $P_s$ , υπό σταθερή θερμοκρασία.

Σ' αυτό το όριο όλα τα στρώματα θα γεμίσουν με υεωρεομένο υγρό, και επομένως:

$$\text{Καθώς } P \rightarrow P_s, \frac{\langle N \rangle}{\langle N_1 \rangle} \stackrel{(1.4.32)}{=} n \Rightarrow 1 - (n+1)x^n + nx^{n+1} = n(1-x - x^n + x^{n+1}) \Rightarrow$$

$$\Rightarrow 1 - x^n = n(1-x) \Rightarrow (1-x) [1+x+\dots+x^{n-1} - n] = 0$$

Η μόνη πραγματική ρίζα της παραπάνω εξίσωσης ως προς  $x$  είναι η  $x=1$ .

Επομένως, Καθώς  $P \rightarrow P_s$ ,  $x \rightarrow 1$  (1.4.33)

Εξ ορισμού, όμως, του  $\chi$  (Εξισ. 1.4.26, 1.2.45):

$$\chi = q_L \frac{P \Lambda^3}{k_B T q_G^{int}} \quad (1.4.34)$$

↑ συνάρτηση της T
← συνάρτηση της T

και στο όριο της (1.4.33) παίρνουμε

$$1 = q_L \frac{P_S \Lambda^3}{k_B T q_G^{int}} \Rightarrow q_L = \frac{k_B T q_G^{int}}{P_S \Lambda^3} \quad (1.4.35)$$

Η μοριακή συνάρτηση διαμερισμού  $q_L$ , λοιπόν, εκφράστηκε συναρτήσει κατ'αριθμόν καθορισμένων ποσοτήτων. Συνδυάζοντας τις (1.4.34) και (1.4.35),

$$\chi = \frac{P}{P_S} < 1 \quad (1.4.36)$$

Εν όψει της (1.4.36), η εξίσωση της ισοθερμίας, (1.4.29), γράφεται απλούστερα σαν

$$\frac{c}{c_m} = \frac{\lambda \left(\frac{P}{P_S}\right) \left[1 - (n+1) \left(\frac{P}{P_S}\right)^n + n \left(\frac{P}{P_S}\right)^{n+1}\right]}{\left(1 - \frac{P}{P_S}\right) \left[1 - \frac{P}{P_S} + \lambda \frac{P}{P_S} - \lambda \left(\frac{P}{P_S}\right)^{n+1}\right]}, \quad \lambda = \frac{q_L P_S \Lambda^3}{k_B T q_G^{int}} \quad (1.4.37)$$

(ΕΞΙΣΩΣΗ ΒΕΤ ΓΙΑ ΡΟΦΗΣΗ ΣΕ  $n$  ΣΤΡΩΜΑΤΑ)

Αφήνοντας τον αριθμό των στρωμάτων  $n \rightarrow \infty$ , παίρνουμε από την (1.4.37) την απλούστερη ισοθερμία

$$\frac{c}{c_m} = \frac{b (P/P_S)}{\left(1 - \frac{P}{P_S}\right) \left(1 - \frac{P}{P_S} + b \frac{P}{P_S}\right)}, \quad b \equiv \lambda = \frac{q_L P_S \Lambda^3}{k_B T q_G^{int}} \quad (1.4.38)$$

(ΙΣΟΘΕΡΜΟΣ ΒΕΤ)

Η ανάλυσή μας μας έδωσε μία φυσική ερμηνεία του συντελεστή  $b$ . Για ένα μόριο χωρίς εσωτερικούς βαθμούς ελευθερίας ο συντελεστής αυτός εξαρτάται από τα χαρακτηριστικά της δυναμικής ενέργειας  $\mathcal{V}_S$  με την οποία έλκεται το μόριο στην επιφάνεια, τη μάζα του μορίου, και την τάση ατμών στην υγρή φάση. Αν υπάρχουν εσωτερικοί βαθμοί ελευθερίας, οι μεταβολές τους λόγω ρόφησης επηρεάζουν το  $b$ .

Για  $n=1$ , η γενική εξίσωση (1.4.37) δίνει την απλούστερη ισοθερμία

$$\frac{c}{c_m} = \frac{b (P/P_S)}{1 + b (P/P_S)}, \quad b \equiv \lambda = \frac{q_L P_S \Lambda^3}{k_B T q_G^{int}} \quad (1.4.38)$$

(ΙΣΟΘΕΡΜΟΣ Langmuir για προσρόφιση σε μοριακούς στρώμα)