

Імовірність і середні величини	3
Флуктуації і моменти вищих порядків	5
Ергодичні та не ергодичні процеси	7
Фізична реалізація операції усереднення	9
Біноміальний розподіл	12
Стани системи. Основні постулати статистичної фізики	14
Мікроканонічний розподіл Гібса	17
Канонічний розподіл Гібса	18
Великий канонічний розподіл Гібса	21
Розподіл Гауса	23
Ферміони і бозони. Статистична сума	24
Розподіл Фермі-Дірака.	26
Розподіл Бозе-Ейнштейна	27
Розподіл Планка	29
Термодинамічні властивості е.м. поля	31
Термодинамічні властивості фотонного газу. Формула Планка	32
Канонічний розподіл в класичному наближенні	38
Розподіли Максвелла і Больцмана	40
Перший закон термодинаміки	43
Робота і теплота	45
Ентропія	46
Інформація і ентропія	48
Термодинамічний потенціал	49
Співвідношення Ейлера	51
Термодинамічні флуктуації	52
Застосування головної формули термодинамічної флуктуації	55
Флуктуації в квантових системах	58
Ідеальний класичний газ	59
Хімічний потенціал та ентропія ідеального класичного газу	62
Ідеальний Фермі газ	65
Рівень Фермі	68
Статистика теплового випромінювання	70
Дифузія	74
Дифузія в твердому тілі	75
Дифузія в рідині	76
Термодинамічна теорія сегнетоелектриків	79
Діелектричні властивості сегнетоелектриків	84
Процес Джоуля-Томпсона	86
Фазові переходи першого роду	89
Вплив флуктуації на чутливість вимірювальних приладів	92

Об'єкти поділяються на мікроскопічні та макроскопічні
 Об'єкти величезної розміри яких порівнюються з
 атомними розмірами будемо називати мікроскопічними
 Макроскопічні об'єкти мають великі розміри
 порівняно з атомами

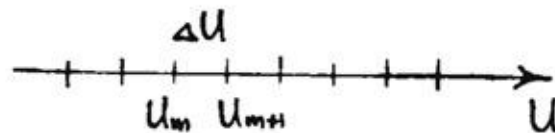
Шовірність і середні величини

Шовірність позначається буквою P
 Нехай ϵ величини (фазова) U_m , що приймає дискретні
 значення

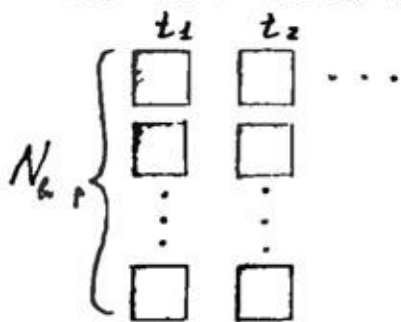
$n(m)$ - кількість вимірів з певним значенням

N - загальна кількість вимірів

$$P_m = \lim_{N \rightarrow \infty} \frac{n(m)}{N} \quad (1)$$



Якщо ми робимо такі системи тільки за шовірністю
 то ми його називаємо статистичним описом



Статистичним ансамблем називається сукупність
 великої кількості незалежних копій з яких
 здебільшого одиноким зображенням

Шова константа $\sum_m P_m = 1 \quad (2)$

Тоді поділяють на

а) взаємовиключні $P_{A \cup B} = P_A + P_B \quad (3)$

б) взаємозалежні $P_{AB} = P_A P_B \quad (4)$

$$S^* = k_0 \ln \Omega^*$$

$$\frac{\partial S(E)}{\partial E} = \frac{\partial S'(E')}{\partial E'} \quad (9)$$

Введемо ще таке позначення

$$\frac{\partial S}{\partial E} = \frac{1}{T(E)} \quad (10)$$

$$\frac{\partial S'}{\partial E'} = \frac{1}{T'(E')}$$

Тоді рівність (9) переписуємо.

$$T(\tilde{E}) = T'(E^* - \tilde{E}) \quad (11)$$

$$\text{тобто } T = T'$$

Розширимо в ряд Тейлора $S'(E^* - E)$ в околі \tilde{E}

$$S'(E^* - E) = S'(E^* - \tilde{E}) + \left. \frac{\partial S'}{\partial E'} \right|_{E' = \tilde{E}} (E - \tilde{E}) + \dots \quad (12)$$

Цей розклад можемо переписати

$$S'(E^* - E) = S'(E^* - \tilde{E}) - \left. \frac{\partial S'}{\partial E'} \right|_{E' = E^* - \tilde{E}} (E - \tilde{E}) + \dots \quad (13)$$

Оскільки $\frac{\partial S'}{\partial E'}$ ми вже знаємо

$$\frac{\partial S'}{\partial E'} = \frac{1}{T'(E')} \quad (14)$$

таку

$$S'(E^* - E) = S'(E^* - \tilde{E}) - \frac{1}{T} (E - \tilde{E}) \quad (15)$$

З виразу $S' = k_0 \ln \Omega'$ бачимо, що

$$\Omega'(E^* - E) = e^{\frac{S'}{k_0}} = \left(e^{\frac{S'(E^* - \tilde{E})}{k_0} + \frac{\tilde{E}}{k_0 T}} \right) e^{-\frac{E}{k_0 T}} \quad (16)$$

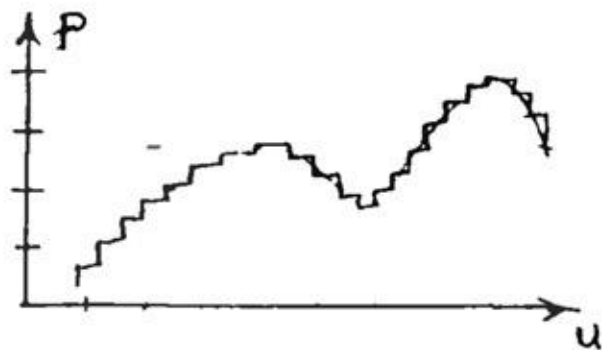
Підставивши це в вираз (6) одержимо

$$P(E) = C e^{-\frac{E}{k_0 T}} \Omega(E) \quad (17)$$

З умови нормування $\sum_E P(E) = 1$ (18)

можна знайти константу C

$$\boxed{P_n = C e^{-\frac{E_n}{k_0 T}} \Omega_n} \quad \leftarrow \text{канонічний розподіл Гібса}$$



Від неперервних значень ми можемо перейти до дискретних

Середнє значення.

$$\langle u \rangle = \sum_m P_m U_m \quad (5)$$

Для функції $f(u)$: $\langle f(u) \rangle = \sum_m P_m f(U_m) \quad (6)$

За деяких властивостей

$$\langle \hat{f} + \hat{g} \rangle = \langle \hat{f} \rangle + \langle \hat{g} \rangle \quad (7)$$

$$\langle c \hat{f} \rangle = c \langle \hat{f} \rangle \quad (8)$$

Нехай в нас є дві величини U_m, ν_p . Тоді можемо записати ймовірність того, що вони будуть вимірені

Якщо ці величини незалежні то ми маємо ймовірність:

$$P(U_m, \nu_p) = P(U_m) P(\nu_p) \quad (9)$$

Нехай у нас є середня від двох величин

$$\langle f(u) \psi(\nu) \rangle = \sum_{m,p} P(U_m, \nu_p) f(U_m) \psi(\nu_p)$$

цей вираз можна переписати в більш простий вигляд:

$$\langle f(u) \psi(\nu) \rangle = \sum_{m,p} P(U_m) P(\nu_p) f(U_m) \psi(\nu_p)$$

де $\langle f(u) \rangle = \sum_m P_m(U_m) f(U_m)$

$$\langle \psi(u) \rangle = \sum_p P(\nu_p) \psi(\nu_p)$$

Отже $\langle f(u) \psi(\nu) \rangle = \langle f(u) \rangle \langle \psi(u) \rangle$

Якщо в нас неперервна система то її будемо характеризувати щільною ймовірністю

$$\Delta P(u) = P(u) \Delta u$$

$$\int P(u) du = 1$$

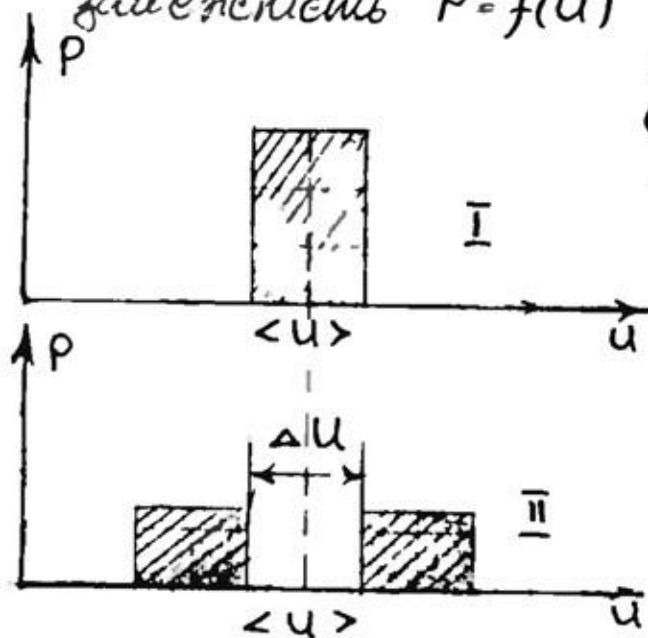
Середнє значення для неперервної системи

$$\langle f(u) \rangle = \int P(u) f(u) du$$

Флуктуації і моменти вищих порядків

Випадкові відхилення від середнього значення називаються флуктуаціями

В статистичній системі є функції ймовірності, залежність $P = f(u)$. Розглянемо дві системи. Розглянемо середні значення (див. рис.) Незважаючи на те, що середні значення рівні, системи принципово різні.



Введемо величину

$$\Delta u^2 = \overline{(u - \bar{u})^2} \quad (1)$$

вона називається характеристичною флуктуації

$$\Delta u = \sqrt{\Delta u^2} \quad (2)$$

Величина (2) це середньоквадратична дисперсія. Розноска флуктуація (відношення дисперсії до середнього значення)

$$\delta u = \frac{\sqrt{\Delta u^2}}{\bar{u}} \quad (3)$$

Розглянемо (це буде для нас корисним) вираз:

$$\overline{(\Delta u)^3} = \overline{(u - \bar{u})^3}$$

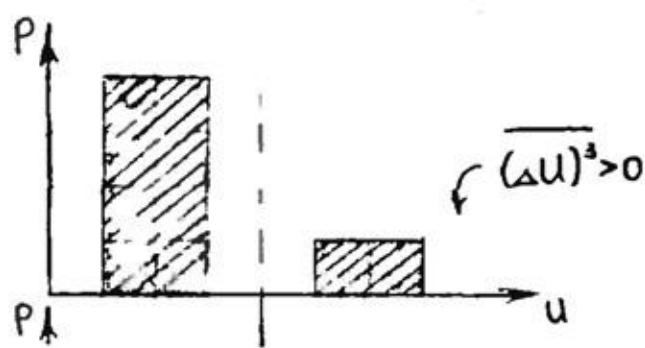
Розглянемо $\overline{(\Delta u)^3} = \int P(u) (u - \bar{u})^3 du \quad (4)$

Зробивши позначення $x = u - \bar{u}$ перетворимо

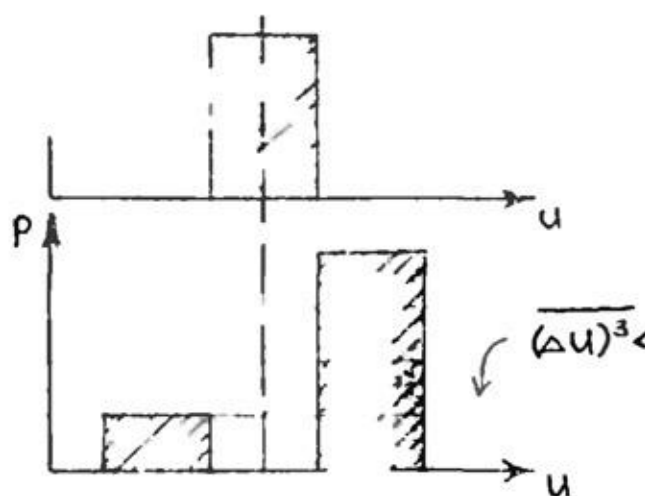
$$\overline{(\Delta u)^3} = \int P(x) x^3 dx = 0 \quad (5)$$

Враховуючи, що $P(x + \bar{u}) = P(x)$
 $P_1(x) = P_1(-x)$

Формула (5) буде дорівнювати нулю, якщо система симетрична (система II)



Отже $\overline{(\Delta U)^3}$ - є такою характеристикою системи (характеристикою асиметрії системи)



Розширимо вираз

$$\frac{\overline{(\Delta U)^4}}{[\overline{(\Delta U)^2}]^2} = E \quad (6)$$

E - коефіцієнт ексцеса
Якщо в нас є величина $\overline{U^m}$ вона називається моментом m -го порядку

Величина $\overline{(\Delta U)^m}$ називається центральним моментом m -го порядку

$$\left. \begin{array}{l} \bar{U}, \bar{U}^2, \bar{U}^3, \dots, \bar{U}^m \\ \bar{U}, \overline{(\Delta U)^2}, \overline{(\Delta U)^3}, \dots, \overline{(\Delta U)^m} \end{array} \right\} \text{ дають однакову інформацію для певних класів функцій}$$

Властивості функцій

Розширимо систему з N частинок ($N \gg 1$), нехай ми робимо спробу виміряти деякі характеристики системи

μ_n - фізична величина
 n - номер частинки

$$\sum_n \mu_n = M \quad (1)$$

Середня (звичайна) величина: $\bar{\mu}_n = \mu_0 \quad (2)$

$$\bar{M} = N \mu_0 \quad (3)$$

$$\Delta M = M - \bar{M} = \sum_n \Delta \mu_n$$

$$\text{де } \Delta \mu_n = \mu_n - \bar{\mu}_0 \quad (4)$$

$$\overline{(\Delta M)^2} = \overline{\left(\sum_n \Delta \mu_n \right) \left(\sum_m \Delta \mu_m \right)} = \sum_n \sum_m \overline{\Delta \mu_n \Delta \mu_m} = \sum_n (\Delta \mu_n)^2 + \sum_n \sum_m \Delta \mu_n \Delta \mu_m$$

(де другий вираз містить діагональні елементи)

Отже можна записати

$$\overline{(\Delta M)^2} = \sum_n \overline{(\Delta \mu_n)^2} + \sum_n \sum_m \overline{\Delta \mu_n \Delta \mu_m}$$

Тому що $\overline{\Delta \mu_n \Delta \mu_m} = \overline{\Delta \mu_n} \overline{\Delta \mu_m}$ записуємо

$$\overline{(\Delta M)^2} = \sum_n \overline{(\Delta \mu_n)^2} + \underbrace{\sum_n \sum_{n \neq m} \overline{\Delta \mu_n} \overline{\Delta \mu_m}}_{=0} = \sum_{n=1}^N \overline{(\Delta \mu_n)^2} \quad (5)$$

$$\sqrt{\overline{(\Delta \mu_n)^2}} = \delta \mu_0 \quad (6)$$

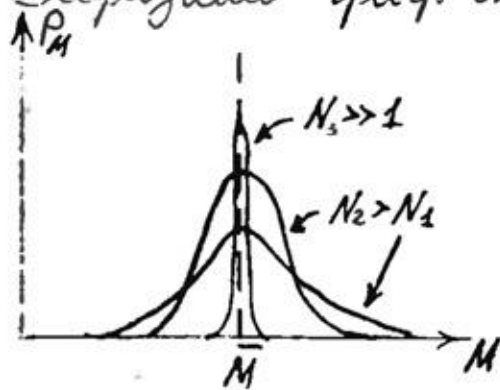
$$\text{Отже } \overline{(\Delta M)^2} = N (\delta \mu_0)^2 \quad (7)$$

Визначимо величину флуктуації.

$$\boxed{\frac{\sqrt{\overline{(\Delta M)^2}}}{M} = \frac{1}{\sqrt{N}} \left(\frac{\delta \mu_0}{\mu_0} \right)} \quad (8)$$

Отже ми бачимо, що чим більша кількість частинок тим менша величина флуктуації.

Зобразимо графічно ширину при зміні кількості частинок.



Кам ми робимо макроекономічній ширини величина $N \sim 10^{20}$

$$\sqrt{\frac{\overline{(\Delta M)^2}}{M}} \sim 10^{-10} \left(\frac{\sqrt{\overline{(\Delta \mu_n)^2}}}{\mu_n} \right) \quad (9)$$

Ергодичні та неергодичні процеси

Якщо якийсь об'єкт змінюється в часі то застосовують термін процес.

Детермінований процес - це процес для якого характерна однозначна відповідність

Випадковий процес реалізується, кам немає однозначної відповідності між часом і результатом вимірів

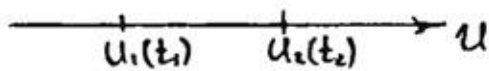
Випадкова послідовність - послідовність випадкових чисел.

Нехай є якась величина U , яку ми вимірюємо, келай вона неперервна, записана від часу

$$\int P(u, t) du = 1 \quad (1)$$

Середнє значення

$$\overline{U(t)} = \int u P(u, t) du \quad (2)$$



Нехай маємо два моменти t_1, t_2 ; у момент часу t_1 реалізується u_1 , в момент t_2 - u_2

$$\int P(u_1, u_2, t_1, t_2) du_2 = P(u_1, t_1) \quad (3)$$

Обчислимо корелятор (створюючи нові референсний момент в різні моменти часу взяти в середньому)

$$\overline{U(t_1)U(t_2)} = \iint u_1 u_2 P(u_1, u_2, t_1, t_2) du_1 du_2 \quad (4)$$

Розглянемо $P(u_1, u_2, \dots, u_n, t_1, t_2, \dots, t_n) \quad (5)$

$$\int \dots \int_{m < n} P(u_1, u_2, \dots, u_n; t_1, t_2, \dots, t_n) du_m \dots du_n =$$

$$= P(u_1, \dots, u_{m-1}, t_1, \dots, t_{m-1})$$

Розглянемо таку ж, як і (5) величину, але зруйнуємо по часу.

$$P(u_1, u_2, \dots, u_n, t_1 + \tau, t_2 + \tau, \dots, t_n + \tau)$$

Якщо для певних швидкостей 2-го порядку нічого не зміниться, тобто

$$P(u_1, u_2, \dots, u_n; t_1, t_2, \dots, t_n) = P(u_1, u_2, \dots, u_n; t_1 + \tau, t_2 + \tau, \dots, t_n + \tau) \quad (6)$$

то такі процеси називають стаціонарними.

Розглянемо швидкість першого порядку

$$P(u_1, t_1) = P(u_1; t_1 + \tau) \quad (7)$$

Для стаціонарного процесу першого порядку швидкість від часу не зміниться

Розглянемо швидкість другого порядку

$$P(u_1, u_2, t_1, t_2) = P(u_1, u_2; t_1 + \tau, t_2 + \tau) = P(u_1, u_2; 0, t_2 - t_1)$$

$$\tau = t_1$$

Ознаки стаціонарності:

- 1) Середнє значення незалежить від часу $\bar{u}(t) = \text{const}$
- 2) $U(t_1)U(t_2) = f(t_2 - t_1)$ (9)

Якщо також покласти

Марківський процес - процес без пам'яті

(Коли розглядаємо малий час t_2 , то все забули, що відбувалося в малий час t_1)

$$P(u_1, u_2, \dots, u_n; t_1, t_2, \dots, t_n) = P(u_1, t_1) P(u_2, t_2) \dots P(u_n, t_n) \quad (10)$$

Якщо усереднення:

$$1) \text{ по часу } \bar{X} = \frac{1}{T} \int_0^T X(t) dt \quad (11)$$

$$2) \text{ по ансамблю } \langle X(t) \rangle = \int X p(x, t) dx \quad (12)$$

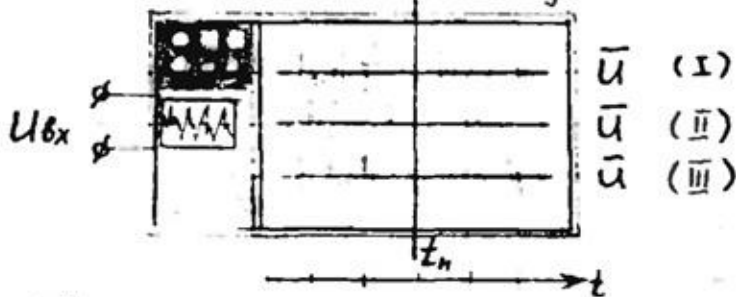
Процеси для яких середнє по часу співпадає з середнім по ансамблю називають ергодичними

$$\bar{X} = \langle X \rangle \quad (13)$$

У більшості випадків процеси ергодичні, але не завжди.

Розглянемо приклад неергодичної системи (процесу):

Знімаємо три результати, отримавши три результати, знаємо три результати, отримавши однієї величини (вони різні), тому робимо усереднення по часу.



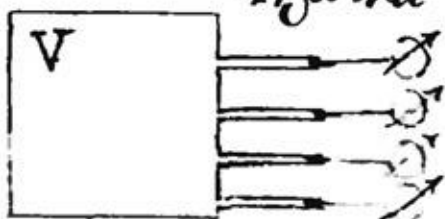
Шукаємо середнє значення, для цих трьох результатів, в малий час t_n - це усереднення по ансамблю

Отже в нашому (прикладі) випадку усереднення по часу не дорівнює усередненню по ансамблю, тобто

$$\bar{X} \neq \langle X \rangle$$

в цьому випадку ми маємо справу з неергодичним процесом.

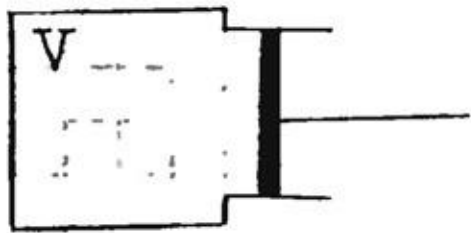
Фізична реалізація операції усереднення



Розглянемо приклад:
Нехай у нас є об'єм (балон), від якого виходить котирт (і більше)

виходи (поршки). До цих виходів під'єднані манометри. (В базоні міститься газ).

Ми бажаємо виміряти тиск газу дуже точно.



В цій випадку виникає проблема: чим точніше бажаємо виміряти тиск, тим гучні були результати (при збільшенні

кількості манометрів картина не змінювалась)

Замінивши всі ці виходи (поршки) на один великий вихід (поршок) ми одержимо корисніші показники. Це відбувається тому, що чим тужка (вихід) тужка, то в ній дуже погано працюють молекули. Це є функція по параметру.

Взглянемо приклад вимірювання інтенсивності світла

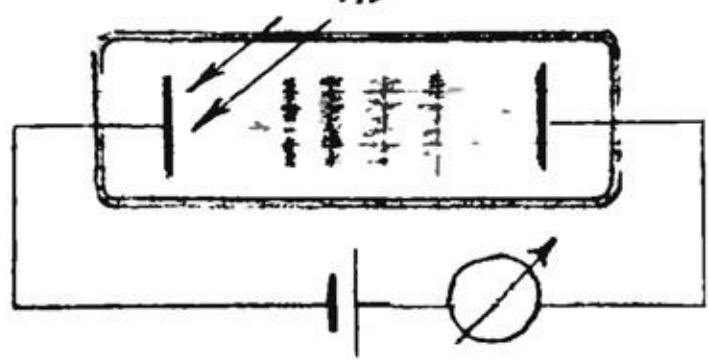
Інтенсивність $I = |\vec{S}|$ { інтенсивності світла
 \vec{S} - вектор Пойнтинга

$$\vec{S} = \frac{c}{4\pi} [\vec{E} \times \vec{H}]$$

де $\vec{E} = \vec{E}_0 \cos(\vec{k}\vec{r} - \omega t)$
 $\vec{H} = \vec{H}_0 \cos(\vec{k}\vec{r} - \omega t)$

Зомеду на ці формули $\vec{S} \sim \cos^2 \omega t$

Нехай для вимірів використовується деякий фотоелемент $h\nu$



З цього фотоелемента тужкою (світлом) світла вириваються електрони.

Вони вириваються пучками, але внаслідок різниці у швидкостях цей пучок розлітається

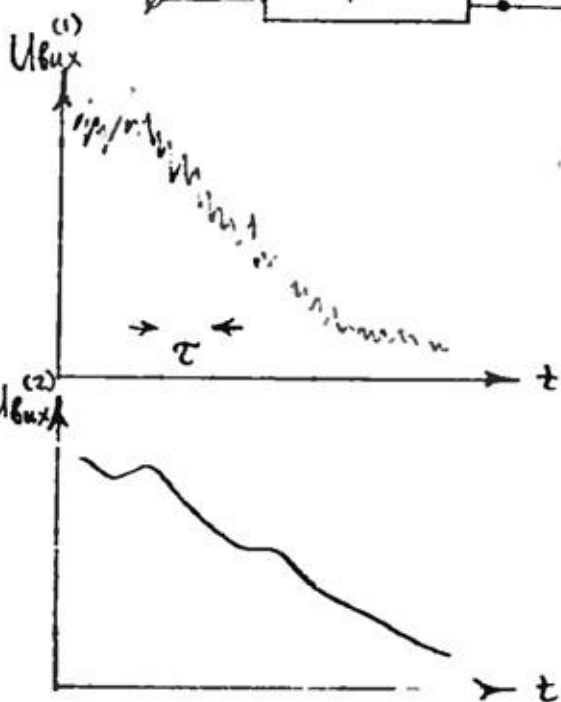
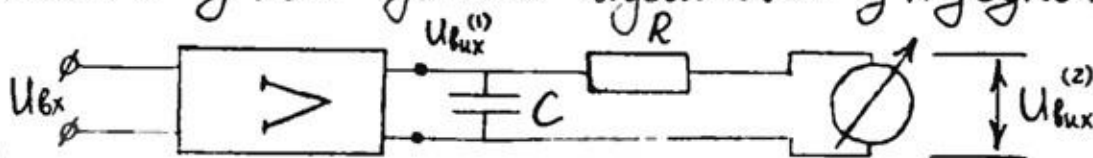
і перекривається з іншими.

Крім того виривання електрона - процес ймовірний.

Отже ймовірність виривання різна для різних частин катода \Rightarrow операція усереднення

Приклад 3.

Нехай є у нас деякий підсилювач з під'єднаним RC контуром



З'єднавши на вход сигнал, на виході підсилювача одержуємо підсилений сигнал $U_{вх}^{(1)}$ (див. рис.)
На виході підсилювача через проходження RC контура одержуємо сигнал $U_{вх}^{(2)}$.

Час релаксації: $\tau = RC$

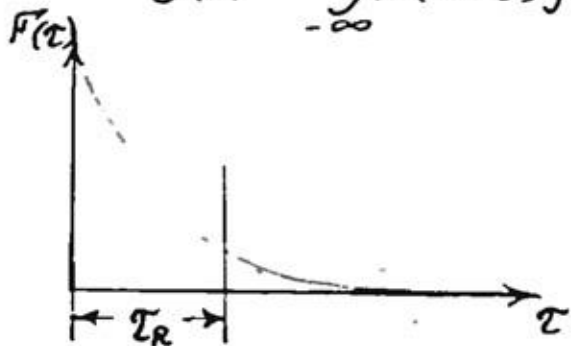
У деякий момент часу t_2 система буде "пам'ятати", що було в момент часу t_1 .

Тому при усередненні нам потрібно врахувати це і виконувати усереднення не за формулою (2), а за формулою (3).

$$\bar{f} = \frac{1}{T} \int_0^T f(t) dt \quad (2)$$

$$\bar{f}(t) = \int_{-\infty}^t F(t-t') f(t') dt' \quad (3)$$

Процес усереднення дуже замінить від функції від часу прикладу, тому ми не можемо знайти універсальну формулу.



Дуже часто, функцію $F(\tau)$ записують, як.
(використовують апроксимацію)

$$F(\tau) = F_0 \exp\left(-\frac{\tau}{\tau_R}\right) \quad (4)$$

Формула (4) відповідає імпульсній випадку

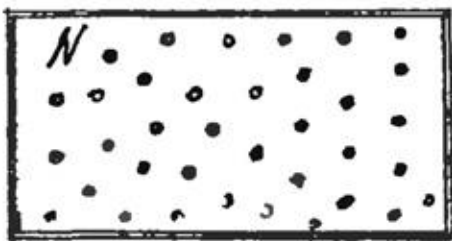
$$F(\tau) = \frac{1}{T}, \quad \text{де } 0 < \tau < T \quad (5)$$

Біноміальний розподіл

Біноміальний закон розподілу використовується у всіх тих випадках коли система може перебувати в двох станах (каш є два взаємовиключних випадки)

Возьмемо приклад.

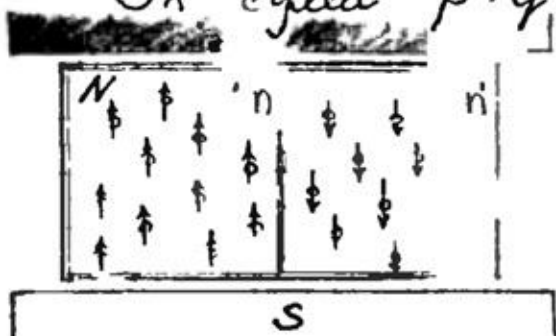
Нехай у нас є посудина з ідеальним газом
Для ідеального газу $\Delta E_{\text{вз}} \ll E_{\text{тк}}$



Будемо розглядати магнітні властивості поверхні зі спіном.

Тобто є зовнішнє статне магнітне поле, ймовірність того, що одна частинка орієнтується по полю рівна p , а ймовірність орієнтації проти поля - q

$$\text{Ух ситуація } p + q = 1 \quad (1)$$



Тожкавши як n - кількість частинок розширених по полю

n' - кількість частинок розширених проти поля
 $n + n' = N \quad (2)$

Ця задача розв'язується за допомогою біноміального розподілу:

$$P_N(n) = \frac{N!}{n!(N-n)!} p^n q^{N-n}$$

Розуміємо, що він собою являє

Кількість можливих перестановок

$$C_N(n) = \frac{N!}{n!(N-n)!}$$

Тоді ймовірність того, що n частинок

$$P_N(n) = C_N(n) p^n q^{N-n} \quad (2)$$

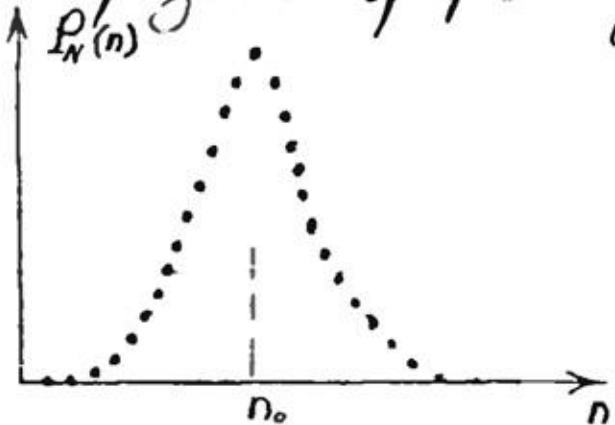
Формула Бініама (3) справедлива для довільних p та q .

$$(p+q)^N = \sum_{n=0}^N C_N(n) p^n (1-p)^{N-n} \quad (3)$$

Якщо прийняти до уваги, що $p+q=1$, підставивши його у (3) одержимо умову нормування:

$$\sum_{n=0}^N P_N(n) = 1 \quad (4)$$

Зобразимо графік біноміального розподілу.



Чим більше N , тим вищий максимум

Нехай N порядку декількох десятків тисяч, в цьому випадку ф-ла (2) не дуже добре використовується, оскільки дуже великі числа.

Отже (2) використовується або для доведення, або для не дуже великих N .

Розглянемо графік в околі максимуму. Нехай $n \gg 1$, так як $\Delta n = 1$ (вважаємо лише великі середні числа) дуже малим порівняно з n , то можна вважати n неперервною функцією, тому щоб знайти максимум потрібно взяти похідну $(\frac{dP_N(n)}{dn})$

Надмітася похідну можна записати, як:

$$\frac{P_N(n+1) - P_N(n)}{\Delta n} = 0 \quad N \gg 1 \quad (5)$$

$$\Delta P_N = P_N(n+1) - P_N(n) = \left[\frac{N!(N-n)p(1-p)^{N-n}}{n!(n+1)(N-n)!} - \frac{N!}{n!(N-n)!} \right] \cdot p^n(1-p)^{N-n} = 0 \quad (6)$$

Так як ця умова виконується тільки для одного $n = n_0$ то замикне n на n_0 і перетинемо.

$$\frac{(N-n_0)p}{(n_0+1)(1-p)} = 1 \quad (7)$$

$$\text{Якщо } N, n_0 \gg 1 \text{ то } n_0 \approx Np \quad (8)$$

У випадку великої кількості частинок можна використовувати формулу Стірлінга

$$n! \approx \sqrt{2\pi n} \cdot n^n \cdot e^{-n} \quad (9)$$

Якщо виконати граничний перехід $N \rightarrow \infty$ то $N, n_0 \gg 1$

Отримаємо Розподіл Гауса -
$$P_N(n) = P(n_0) \exp\left[-\frac{(n-n_0)^2}{2Npq}\right] \quad (10)$$

де $2Npq$ має відношення до квадратичної дисперсії

$$(\Delta n)^2 = \sum_{n=0}^N (n-n_0)^2 P_N(n) = Npq \quad (11)$$

Відносна дисперсія
$$\frac{\sqrt{(\Delta n)^2}}{\bar{n}} = \frac{\sqrt{Npq}}{Np} \sim \frac{1}{\sqrt{N}} \quad (12)$$

Стани системи. Основні постулати статистичної фізики.

Позначимо стан системи - m . Цей стан m описується квантовими числами, які описують систему. Але такий стан квантовими числами можливий тільки для станів системи в стаціонарному стані. Якщо стан не стаціонарний то він описується хвильовою функцією $\Psi(\vec{r}, t) \Rightarrow \Psi_m$

Мікростан системи згідно згідно згідно хвильової функції Ψ або певного набору квантових

чисел системи

Макропараметр - це характеристика системи, яка може бути одержана за допомогою виширжавань масштабу, яких набагато перевищує значення вбудованих атомних параметрів

Товшим набором макропараметрів називається набір мінімальної кількості таких величин, що будь-які вишири інших макровеличин можуть бути задані де передбачені (в межах поставленої задачі).

Зовнішнім параметром називається макроскопічна характеристика впливу зовнішніх об'єктів на стан частинки в системі що розглядається.

Мікростан - це стан системи, що визначається за допомогою макропараметрів

Макростан менше описує систему ніж мікростан.

Доступний стан - це ті мікростани системи в яких вона може перебувати без порушення заданих умов існування (набір зовнішніх макропараметрів).

Статистичний ансамбль - це сукупність великої кількості незалежних систем, кожна з яких знаходиться в одному з доступних мікростанів.

Розглянемо приклад:

Маємо об'єм в якому знаходиться 4 частинки.

Нехай є орієнтоване магнітне поле

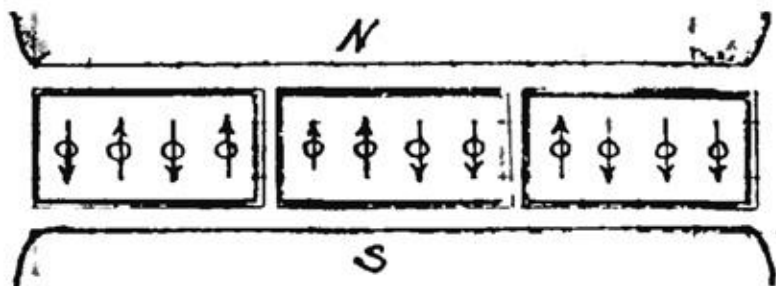
Енергія взаємодії
 $\Delta E_{\text{вз}} \ll \bar{E}$



Один макростанок можна розкласти на доступні стани.

Аксиома: Якщо жовта система знаходиться в рівновазі то її можна вибрати з рівною ймовірністю в будь якій з доступних станів

Для введення поняття статистичної ансамблю намістили нам об'єм (нашу систему) в магнітне поле



Індукція магнітного поля \vec{B}
 Для того як розташувати спін частинки в об'ємі (системі) по полю чи проти поля зазначити енергію частинки, тому, що енергія взаємодії:

$$W = -(\vec{B} \cdot \vec{M})$$

$$\vec{M} = \mu_0 \vec{S}, \quad \vec{S} = \sum_i \vec{S}_i$$

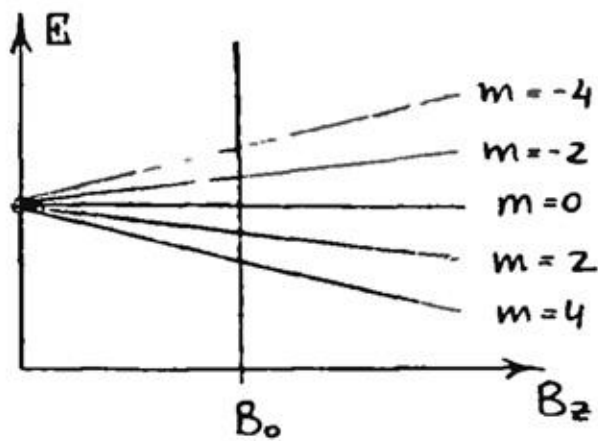
Тод системою розуміємо одну частинку

n	n'	конфігурація	M_z	Ω
4	0	↑ ↑ ↑ ↑	4	1
3	1	↑ ↑ ↑ ↓	2	4
		↑ ↑ ↓ ↑		
		↑ ↓ ↑ ↑		
2	2	↓ ↑ ↑ ↑	0	6
		↑ ↓ ↓ ↑		
		↓ ↓ ↑ ↑		
		↑ ↓ ↑ ↓		
		↓ ↑ ↓ ↑		
1	3	↓ ↑ ↑ ↑	-2	4
0	4	↓ ↓ ↓ ↓	-4	1

Таб 1

M_z - магнітний момент системи

Кожна колонка таблиці описує один з мікро станів системи
 Кожна строчка має сенс макростану і може перевертатись практично



Мікроканонічний розподіл Гібса

Покладемо $\vec{B} = 0$, розглянемо кожен електрон як консервативну систему, тому її загальна енергія $E^* = \text{const}$. Ця система підкопс описується найбільш малими m . Знайдемо ймовірність $P(E^*, m)$, що система з E^* буде знаходитись у стані $m = M_z$.

Всього 16 станів. Ймовірність того, що система буде в довільному стані $\frac{1}{16}$, а в стані $M_z = 0$ $n \frac{1}{16} = \frac{6}{16}$

$$P(E^*, m) = C_0 \Omega^*(E^*, m) \quad (1)$$

Цей вираз називається мікроканонічним розподілом Гібса.

$\Omega^*(E^*, m)$ - ступінь виродженості

Друге частин розподілу Гібса залежить, через умову ймовірності

$$P(E^*, m) = C \Omega^*(E^*, m) \delta(E^* - E) \quad (2)$$

$\delta(E^* - E)$ - виразить умову консервативності

C_0 - константа нормування знаходиться з умови нормування $\sum_m P(E^*, m) = 1$ (3)

$$\Omega_s^* = \sum_m \Omega^*(E^*, m) \quad (4) - \text{загальна ступінь виродженості}$$

системи по всіх параметрах $C_0 = 1/\Omega_s^*$

Модель чотирьох осциляторів

Нехай ми маємо чотири гармонічні осцилятори ці осцилятори утворюють нашу систему

Резонансна частота ω_0 однакова для всіх осциляторів, та однакові рівні енергії

$$\text{Енергія осцилятора } E_i(n_i) = \hbar \omega_0 n_i$$

де $n_i = 0, 1, 2, \dots$ - квантове число i -го осцилятора

$$\text{Загальна енергія системи } E^* = \hbar \omega_0 \sum_i n_i$$

Нехай в нас це система є консервативною, тоді

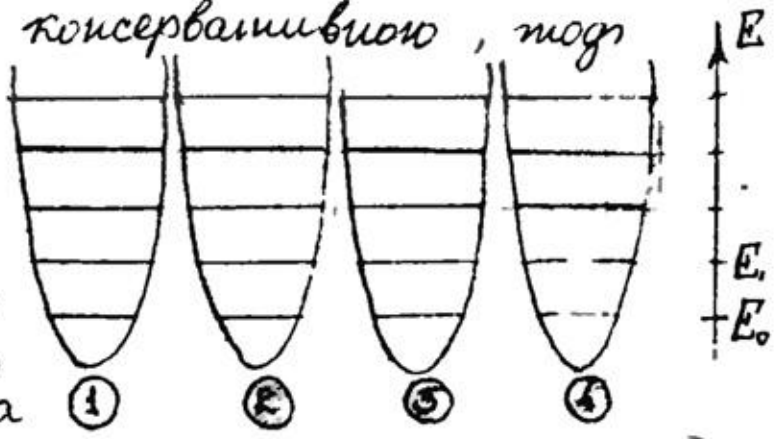
$$E^* = \text{const}_1$$

$$\sum n_i = \text{const}_2$$

Вибіримо $E^* = 4\hbar\omega_0$

тобто $n_1 + n_2 + n_3 + n_4 = 4$

В подій енергії не враховано взаємодію між осциляторами, але ми розуміємо що нема сильної взаємодії, - є маленька така, що за довгий великий час система прийде до рівноваги
 За час $t \rightarrow \infty$ енергії розподіляться по осциляторах



n_i	конфігурація (n_2, n_3, n_4)	Ω	$P(n_i)$
4	(000)	1	1/35
3	(001)	3	3/35
2	(002) (110)	6	6/35
1	(300) (210) (111)	10	10/35
0	(400) (310) (220) (211)	15	15/35

табл. 2

Виділимо осцилятор ①, який буде давати інформацію про систему. (див. табл. 2)

Для квантового випадку

$$P_n = C_0 e^{-\frac{E_n}{k_B T}} \Omega_n$$

Константа C_0 визначається з умови нормування

$$\sum_n P_n = 1$$

$$C_0 = \left[\sum_n e^{-\frac{E_n}{k_B T}} \Omega_n \right]^{-1}$$

це характеристика характеризує тільки термостат

Канонічний розподіл Гібса

Нехай є у нас якась система (консервативна)

Енергія системи E^*

В цій системі є маленька підсистема A , енергія якої E

Інша велика підсистема A' з енергією E'



$$E^* = E + E'$$

Підсистемі A' будемо називати

В нашій підсистемі A є N -частинок

термостатом N частинок незмінності.

В термостаті {кількість частинок розподілено сталі фізичної рівноваги}

$$E^*, E' \gg E$$

$$N^* = N' + N \quad E^* = \text{const}$$

$$N \ll N', N^*$$

Знайдемо ймовірність, що система A має енергію E при кількості частинок N .

Використаємо мікроканонічний розподіл Гібса

$$P(E^*, m) = c_0 \Omega^*(E^*, m) \quad (3)$$

m може означати як один параметр, так і сукупність величин $m = \{E, N\}$, ми взьмемо $m = \{E\}$

Перепишемо вираз (3) у вигляді

$$P(E^*, E) = c_0 \Omega^*(E^*, E) \quad (4)$$

Оскільки $E^* = \text{const}$ то вираз (4) будемо замислювати як $P(E) = c_0 \Omega^*(E^*, E) \quad (4')$

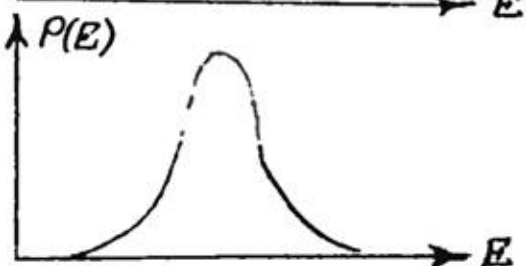
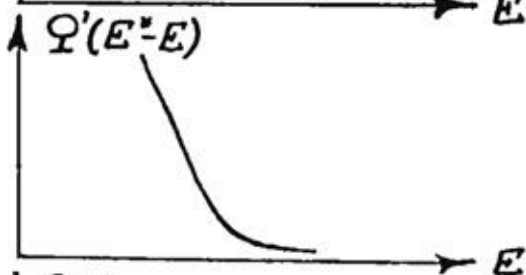
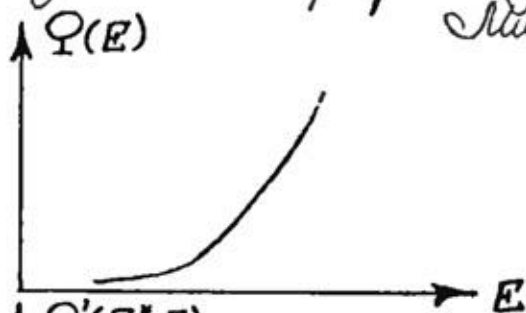
Введемо $\Omega(E')$ - виразом ступня виродження термостата

$\Omega(E)$ - виразом підсистеми A

$$\Omega^*(E^*, E) = \Omega(E) \Omega'(E^* - E) \quad (5)$$

Тоді (4'): $P(E) = c_0 \Omega(E) \Omega'(E^* - E) \quad (6)$

Розширимо графіки залежності $\Omega(E)$, $\Omega'(E^* - E)$, $P(E)$
Ми їх малюємо чисто квалітативно



В графіку залежності $P(E)$ те, що один максимум означає, що система може бути в одній стані рівноваги.

$$\frac{\partial P}{\partial E} = 0$$

$$\frac{\partial \Omega(E)}{\partial E} \Omega'(E^* - E) + \Omega(E) \frac{\partial \Omega'(E')}{\partial E'} \frac{\partial E'}{\partial E} = 0 \quad (7)$$

Параметри різних підсистем незалежні

$$\frac{\partial \Omega(E)}{\partial E} \Omega'(E^* - E) = \Omega(E) \frac{\partial \Omega'(E')}{\partial E'} \quad (7')$$

Введемо нові позначення $S = k_0 \ln \Omega$
 $S' = k_0 \ln \Omega'$ (8)

$$S^* = k_0 \ln \Omega^*$$

$$\frac{\partial S(E)}{\partial E} = \frac{\partial S'(E')}{\partial E'} \quad (9)$$

Введемо ще таке позначення

$$\frac{\partial S}{\partial E} = \frac{1}{T(E)} \quad (10)$$

$$\frac{\partial S'}{\partial E'} = \frac{1}{T'(E')}$$

Тоді рівність (9) переписуємо.

$$T(\tilde{E}) = T'(E^* - \tilde{E}) \quad (11)$$

$$\text{тобто } T = T'$$

Розкриємо в ряд Тейлора $S'(E^* - E)$ в околі \tilde{E}

$$S'(E^* - E) = S'(E^* - \tilde{E}) + \left. \frac{\partial S'}{\partial E'} \right|_{E' = \tilde{E}} (E - \tilde{E}) + \dots \quad (12)$$

Цей розклад можемо переписати

$$S'(E^* - E) = S'(E^* - \tilde{E}) - \left. \frac{\partial S'}{\partial E'} \right|_{E' = E^* - \tilde{E}} (E - \tilde{E}) + \dots \quad (13)$$

Сходинки $\frac{\partial S'}{\partial E'}$ ми вже знаємо

$$\frac{\partial S'}{\partial E'} = \frac{1}{T'(E')} \quad (14)$$

таку

$$S'(E^* - E) = S'(E^* - \tilde{E}) - \frac{1}{T} (E - \tilde{E}) \quad (15)$$

З виразу $S' = k_0 \ln \Omega'$ бачимо, що

$$\Omega'(E^* - E) = e^{\frac{S'}{k_0}} = \left(e^{\frac{S'(E^* - \tilde{E})}{k_0} + \frac{\tilde{E}}{k_0 T}} \right) e^{-\frac{E}{k_0 T}} \quad (16)$$

Підставивши це в вираз (6) одержимо

$$P(E) = C e^{-\frac{E}{k_0 T}} \Omega(E) \quad (17)$$

$$\text{З умови нормування } \sum_E P(E) = 1 \quad (18)$$

можна знайти константу C

$$\boxed{P_n = C e^{-\frac{E_n}{k_0 T}} \Omega_n} \quad \leftarrow \text{канонічний розподіл Гібса}$$

Вкашаму випадку для однієї частинки це буде:

$$C_2 = \left(\frac{m}{2\pi kT}\right)^{3/2} \quad (8)$$

Тоді розподіл можемо переписати:

$$f(\vec{v}) = \left(\frac{m}{2\pi kT}\right)^{3/2} e^{-\frac{m\vec{v}^2}{2kT}} \quad (9)$$

Розподіл Максвелла

Середня кількість молекул в одиниці об'єму, зі швидкістю v , що лежить в інтервалі від v до $v+dv$: $F(v)dv = \int f(\vec{v})d^3\vec{v}$ (10)

де під трикутним знаком інтеграла вказує на те, що інтегрування виконується по всіх швидкостях, які задовільняють умові $v < |\vec{v}| < v+dv$

Інтеграл (10) рівний об'єму в просторі швидкостей сферичного шару радіусом v з товщиною dv . Цей об'єм рівний добутку поверхні шару $4\pi v^2$ на його товщину

Тому (10) матиме вигляд:

$$F(v)dv = 4\pi f(v)v^2dv \quad (11)$$

На рис показана залежність функції $F(v)$ від швидкості v .

Швидкість $v=v_0$, при якій $F(v)$ має максимум, називається найбільш ймовірною швидкістю.

Як величину можна знайти з умови: $dF/dv=0$, що з врахуванням (11) дає:

$$-\frac{mv}{kT} e^{-\frac{mv^2}{2kT}} v^2 + 2 e^{-\frac{mv^2}{2kT}} v = 0,$$

$$\text{звідки } v_0 = \sqrt{\frac{2kT}{m}} \quad (12)$$

Як бачимо зі збільшенням температури T швидкість v_0 збільшується (див. рис.)

Якщо нам потрібно знайти ймовірність знаходження частинки в деякій області, то проінтегрувавши вираз (3) по швидкостях одержимо:

$$\rho(\vec{r}) = C_3 e^{-\frac{U(\vec{r})}{kT}} \leftarrow \text{формула Больцмана}$$

C_3 знаходимо з умови нормування:

$$S^* = k_0 \ln \Omega^*$$

$$\frac{\partial S(E)}{\partial E} = \frac{\partial S'(E')}{\partial E'} \quad (9)$$

Введемо ще таке позначення

$$\frac{\partial S}{\partial E} = \frac{1}{T(E)} \quad (10)$$

$$\frac{\partial S'}{\partial E'} = \frac{1}{T'(E')}$$

Тоді рівність (9) переписуємо.

$$T(\tilde{E}) = T'(E^* - \tilde{E}) \quad (11)$$

$$\text{тобто } T = T'$$

Розширимо в ряд Тейлора $S'(E^* - E)$ в околі \tilde{E}

$$S'(E^* - E) = S'(E^* - \tilde{E}) + \left. \frac{\partial S'}{\partial E'} \right|_{E' = \tilde{E}} (E - \tilde{E}) + \dots \quad (12)$$

Цей розклад можемо переписати

$$S'(E^* - E) = S'(E^* - \tilde{E}) - \left. \frac{\partial S'}{\partial E'} \right|_{E' = E^* - \tilde{E}} (E - \tilde{E}) + \dots \quad (13)$$

Оскільки $\frac{\partial S'}{\partial E'}$ має уже вигляд

$$\frac{\partial S'}{\partial E'} = \frac{1}{T'(E')} \quad (14)$$

таку

$$S'(E^* - E) = S'(E^* - \tilde{E}) - \frac{1}{T} (E - \tilde{E}) \quad (15)$$

З виразу $S' = k_0 \ln \Omega'$ бачимо, що

$$\Omega'(E^* - E) = e^{\frac{S'}{k_0}} = \left(e^{\frac{S'(E^* - \tilde{E})}{k_0} + \frac{\tilde{E}}{k_0 T}} \right) e^{-\frac{E}{k_0 T}} \quad (16)$$

Підставивши це в вираз (6) одержимо

$$P(E) = C e^{-\frac{E}{k_0 T}} \Omega(E) \quad (17)$$

$$\text{З умови нормування } \sum_E P(E) = 1 \quad (18)$$

можна знайти константу C

$$\boxed{P_n = C e^{-\frac{E_n}{k_0 T}} \Omega_n} \quad \leftarrow \text{канонічний розподіл Гібса}$$

умови нормування $\sum_n P_n = 1$

Великий канонічний розподіл Гібса

Розглянемо таку ж систему як і в канонічному розподілі тільки тут будемо враховувати кількість частинок, яка може змінюватися. Терехід частинок з енергії системи в шму відбувається зарахунок дидузії.



Ми будемо розглядати систему яка знаходиться в дидузійному контактi.

$$\begin{aligned} E^* &= E + E' \\ N^* &= N + N' \quad (1) \\ N^* N' &\gg N \end{aligned}$$

Розглянемо мікроканонічний розподіл Гібса

$$P(E^*, m) = C_0 \Omega^*(E^*, m) \quad (2)$$

m означає сукупність декількох величин, у нашому випадку $m = \{E, N\}$

$$P(E^*, E, N) = C_0 \Omega^*(E^*, E, N) \quad (3)$$

Тому що $E^* = \text{const}$ ми будемо замислювати

$$P(E, N) = C_0 \Omega^*(E, N) \quad (4)$$

$$\text{де } \Omega^*(E, N) = \Omega(E, N) \Omega'(E^* - E, N^* - N) \quad (5)$$

Використовуючи позначення Ω попереднього розподілу зрешешмо

$$\frac{\partial S}{\partial E} = \frac{\partial S'}{\partial E'} \quad , \quad \frac{\partial S}{\partial N} = \frac{\partial S'}{\partial N'} \quad (6)$$

Звідси (аналогічно до попереднього розподілу) після виконання певних дій отримемо.

$$T(\tilde{E}) = T'(E^* - \tilde{E}) \quad (7)$$

Введемо нові позначення

S - ентропія малої підсистеми

S' - ентропія термостата

$$\begin{aligned} -\frac{\partial S}{\partial N} &= \frac{\mu}{T} \\ -\frac{\partial S'}{\partial N'} &= \frac{\mu'}{T'} \end{aligned} \quad (8)$$

μ - химический потенциал

Услову равновесия можно записать

$$T = T' \quad (9)$$

$$\mu = \mu'$$

Рассмотрим величину $S(E + \Delta E, N + \Delta N)$ (энтропия)
Разложим ее в ряд Тейлора

$$S(E + \Delta E, N + \Delta N) = S(E, N) + \left(\frac{\partial S}{\partial E}\right)_0 \Delta E + \left(\frac{\partial S}{\partial N}\right)_0 \Delta N \quad (10)$$

Перенесем это.

$$\Delta S = S(E + \Delta E, N + \Delta N) - S(E, N) = \left(\frac{\partial S}{\partial E}\right)_0 \Delta E + \left(\frac{\partial S}{\partial N}\right)_0 \Delta N \quad (11)$$

Рассмотрим процесс для которого $\Delta S = 0$ (12)

тогда $\frac{1}{T} \Delta E - \frac{\mu}{T} \Delta N = 0$ (13)

$$\mu = \left(\frac{\partial E}{\partial N}\right)_S \quad (14)$$

Рассмотрим теперь систему термостата

$$S'(E^* - E, N^* - N) = S'(E^* - E_0, N^* - N_0) + \frac{\partial S'}{\partial E'} \frac{dE'}{dE} (E - E_0) + \frac{\partial S'}{\partial N'} \frac{dN'}{dN} (N - N_0) \quad (15)$$

Використовуючи порожняк $S' = k_0 \ln \Omega'$

знайдемо звідси $\Omega' = \exp\left(\frac{S'}{k_0}\right)$ (16)

Тоді розподіл $P(E, N) = C_0 \Omega(E, N) \Omega'(E', N')$

перейдемо

$$P(E, N) = C_0 \Omega(E, N) \exp\left[\frac{S_0'}{k_0} - \frac{(E - E_0)}{k_0 T} + \frac{\mu(N - N_0)}{k_0 T}\right] \quad (17)$$

$$P(E, N) = C_s e^{\frac{\mu N - E}{k_0 T}} \Omega(E, N) \quad (18)$$

Великий канонічний розподіл Гібса

Умова нормування

$$\sum_E \sum_N P(E, N) = 1 \quad (19)$$

З умови нормування ми знаходимо константу C_s

$$C_s = \frac{1}{\sum_{E'} \sum_E \exp\left[\frac{\mu N_i - E_i}{k_0 T}\right] \Omega(E_i, N_i)} \quad (20)$$

Розподіл Гауса



$E^* = \text{const}_2$ Постановка задачі така як і
у разі розподілу Гібса, тільки
тут є свої нюанси

$$N = \text{const}_1$$

$$N \gg 1$$

$$N \ll N'$$

Скористаємося мікроканонічним розподілом Гібса

$$P(E^*, E) = c_0 \Omega(E) \Omega'(E^* - E) \quad (1)$$

Зробимо розкладення $S^* = k_0 \ln[\Omega(E) \Omega'(E^*)]$ (2)
Розкладемо його в ряд Тейлора

$$S^*(E) = S^*(E_0) + \left(\frac{\partial S^*}{\partial E}\right)_0 (E - E_0) + \frac{1}{2} \left(\frac{\partial^2 S^*}{\partial E^2}\right)_0 (E - E_0)^2 + \dots \quad (3)$$

Перетворимо розклад

$$S^*(E) = S^*(E_0) + k_0 \left[\frac{\frac{\partial \Omega}{\partial E} \Omega' + \Omega \frac{\partial \Omega'}{\partial E}}{\Omega \Omega'} \right] (E - E_0) + \frac{1}{2} \left(\frac{\partial^2 S^*}{\partial E^2}\right)_0 (E - E_0)^2 \quad (4)$$

$$\left[k_0 \frac{\partial \ln \Omega}{\partial E} + k_0 \frac{\partial \ln \Omega'}{\partial E'} \frac{dE'}{dE} \right] = \left[\frac{\partial S}{\partial E} - \frac{\partial S'}{\partial E'} \right] = \left[\frac{1}{T} - \frac{1}{T'} \right] = 0 \quad (5)$$

Отже перший доданок розкладу рівний нулю

$$S^*(E) = S^*(E_0) + \frac{1}{2} \left(\frac{\partial^2 S^*}{\partial E^2}\right)_0 (E - E_0)^2 \quad (6)$$

З виразу (2):

$$\Omega \Omega' = \exp\left(\frac{S^*}{k_0}\right) \quad (7)$$

Отже

$$P(E) = \tilde{C} \exp[-\delta (E - E_0)^2] \quad (8)$$

←

Розподіл Гауса

Якщо k та k_0 великі порівняно з енергіями частинок, то сума величин має інверсію розподілу гаусівського типу

Ферміони і бозони Статистична сума

Частинки, які мають напівцільний спин називаються ферміонами.

Частинки з цілим спином називаються бозонами

Орбітально зветься буде яке рішення склянокарного рівняння Шредінгера

$$\hat{H}\psi_{\vec{k}} = E_{\vec{k}}\psi_{\vec{k}} \quad (1)$$

Одночасникові стани $\psi_{\vec{k}}$

Кількість частинок на орбіталь $n_{\vec{k}}$

На одній орбіталь може бути ферміонів $n_{\vec{k}} = 0, 1$

У випадку багаточастинкового стану його потрідно описувати хвильовою функцією

$$\kappa = \{\vec{k}, n_{\vec{k}}\}$$

де \vec{k} - стан в якому знаходиться частина

$n_{\vec{k}}$ - кількість частинок в \vec{k} -му стані

Одночасниковий стан описується повним набором квантових чисел

$$\Omega(\kappa) = 1$$

Так \vec{k} описується квантовими числами n, L, L_z, S_z ,

тому, що одного головного квантового числа не хватить

Скористаємось великими класичними рунірами і вважатимемо повільними знаходження частинки в κ -му стані

$$P(\kappa) = C_0 \exp\left[-\frac{\mu n_{\vec{k}} - E_{\vec{k}}}{k_0 T}\right] \quad (2)$$

Якщо ми розуємо повний набір квантових чисел то в (2) Ω_{κ} не пишемо тому що воно рівне одиниці

Константу C_0 знаходимо з умови нормування

$$\sum_{\kappa} P(\kappa) = 1 \quad (3)$$

$$C_0 = \frac{1}{Z} \quad (4)$$

$$Z = \sum_p \exp\left[\frac{\mu n_p - E_p}{k_0 T}\right] \quad (5)$$

$Z = Z(\mu, T)$ - велика статистична сума

Велика статистична сума - це найбільш загальною характеристикою системи, бо якщо ми її знаємо то можна знайти інші статистичні середні значення

Знайдемо середню кількість частинок в системі

$$\langle N \rangle = \sum_k n_k P(k) = \frac{1}{Z} \sum_k n_k \exp(\alpha n_k - \beta E_k) \quad (6)$$

$$\text{це } \alpha = \frac{\mu}{k_0 T}, \quad \beta = \frac{1}{k_0 T} \quad (7)$$

$$\langle N \rangle = \frac{1}{Z} \frac{\partial}{\partial \alpha} \left[\underbrace{\sum_k \exp(\alpha n_k - \beta E_k)}_Z \right] = \frac{\partial}{\partial \alpha} \ln Z \quad (8)$$

Враховуючи наши позначення α та β маємо.

$$\boxed{\langle N \rangle = k_0 T \frac{\partial}{\partial \mu} \ln Z} \quad (9)$$

Знайдемо середню енергію

$$\langle E \rangle = \sum_k E_k P(k) \quad (10)$$

$$\langle E \rangle = \frac{1}{Z} \sum_k E_k e^{\frac{\mu n_k - E_k}{k_0 T}} \quad (11)$$

Тоді диференціюємо експоненту по T

$$\frac{\partial}{\partial T} \left[\exp\left(\frac{\mu n_k - E_k}{k_0 T}\right) \right] = \frac{E_k - \mu n_k}{k_0 T^2} \exp\left(\frac{\mu n_k - E_k}{k_0 T}\right) \quad (12)$$

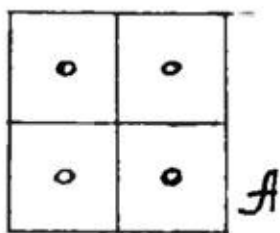
$$\begin{aligned} \sum_k E_k \exp\left(\frac{\mu n_k - E_k}{k_0 T}\right) &= \mu \sum_k n_k \exp\left(\frac{\mu n_k - E_k}{k_0 T}\right) + \\ &+ k_0 T^2 \frac{\partial}{\partial T} \left[\sum_k \exp\left(\frac{\mu n_k - E_k}{k_0 T}\right) \right] \end{aligned} \quad (13)$$

$$\langle E \rangle = \mu \langle N \rangle + k_0 T^2 \frac{\partial}{\partial T} \ln Z \quad (14)$$

Розподіл Фермі - Дірака

Нехай нас цікавить кількість частинок в цю знаходяться в певному стані

Розглянемо систему яка євиеє собою систему чотирьох симетричних каширок



Нехай ми маємо можливість фіксувати стани, що знаходяться в певному стані

Вони можуть знаходитись в одній з цих чотирьох каширок одну з яких позначимо літерою A.

Кількість частинок в певному стані будемо описувати функцією $\rho = \{ \tilde{\rho}, n_{\tilde{\rho}} \}$

Замінемо велику статистичну суму

$$Z_{\tilde{K}} = \sum_{n_{\tilde{K}}} e^{\frac{\mu n_{\tilde{K}} - E_{\tilde{K}}}{k_0 T}} \quad (1)$$

Нехай це сума застосовується для різних ферміонів.

$n_{\tilde{K}}$	0	1
$E_{\tilde{K}}$	0	$E_{\tilde{K}}$

$$Z_{\tilde{K}} = 1 + e^{\frac{\mu - E_{\tilde{K}}}{k_0 T}} \quad (2)$$

Середня кількість частинок в стані \tilde{K} це $\langle n(\tilde{K}) \rangle = f(\tilde{K})$ а отже.

$$\langle n(\tilde{K}) \rangle = \frac{1}{e^{\frac{E_{\tilde{K}} - \mu}{k_0 T}} + 1} \quad (3)$$

Розподіл Фермі - Дірака

Цей розподіл застосовується там в нас фіксованих
 всі квантові числа

Тоді цей розподіл записується у вигляді:

$$f(E) = \frac{1}{e^{\frac{E-\mu}{k_B T}} + 1} \quad (4)$$

$f(E)$ - середня кількість електронів, які мають енергію E . Вона справедлива тільки для певної орбіти

Розглянемо систему з фіксованою кількістю частинок. (Але це означає, що кількість частинок на всіх енергетичних станах однакова)

тоді $\sum_{\vec{k}} f(\vec{k}) = N \quad (5)$

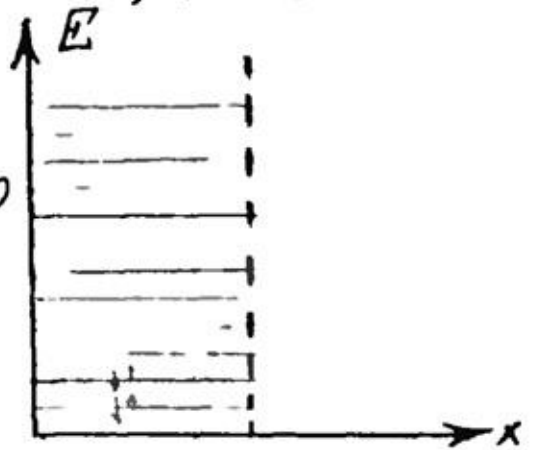
Розглянемо ще один приклад

Нехай у нас є потенціальна яма, і ми замовнюємо її електронами

Якщо $T \rightarrow 0$ при $\mu > E$

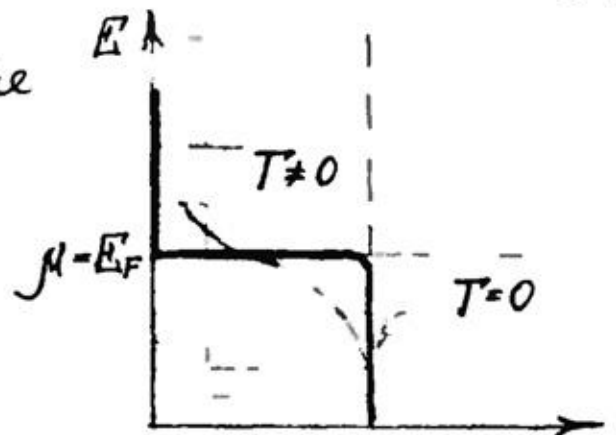
$$f(E) = 1$$

у вигляді ками $\mu < E \quad f(E) = 0$



Границю між замовненою та незамовненою частиною ями називають рівнем Фермі.

Якщо $T \neq 0$ то утворюються частково вільні орбіти



Розподіл Бозе-Ейнштейна

Цей розподіл стосується тільки Бозе частинок
 $k = \{\vec{k}, n_k\}$ \vec{k} - стан в якому знаходиться частина
 n_k - кількість частинок в k -му стані

Возьмем систему -

возьмем величину статистическую функцию

$$Z_{\vec{k}} = \sum_{k=\{\vec{k}, n_k\}} \exp\left\{\frac{\mu n_k - E_k}{k_0 T}\right\} \quad (1)$$

Если рассуждать по поводу энергии, то есть \vec{k} фиксированно
 тогда функцию заменим суммой по n_k
 На энергии \vec{k} колеско квантования $\epsilon_{\vec{k}}$
 энергии E_k Внутренней E_k - энергии зависит
 количество
 Выходит из n_k квантования, и не может
 превышать ни энергии, ни энергии $\epsilon_{\vec{k}}$
 функцию $E_k = n_k \epsilon_{\vec{k}} \quad (2)$

Перепишем величину статистическую функцию

$$Z_{\vec{k}} = \sum_{n_k=0}^{N^*} \left\{ \exp\left[\left(\frac{\mu - \epsilon_{\vec{k}}}{k_0 T}\right)\right] \right\}^{n_k} \quad (3)$$

Имеет существование величины N^* и не может быть
 более $\exp > 1$ то есть $\frac{\mu - \epsilon_{\vec{k}}}{k_0 T} > 0$
 поэтому можно считать $N^* \rightarrow \infty$
 количество частиц в системе N^*
 Если μ фиксированно и энергия $\epsilon_{\vec{k}}$
 порядку значения μ то $N^* \rightarrow \infty$
 на энергии

$\exp > 0$ та цим є зростає
 В певній випадку при певній температурі в межах $0 = \infty$
 В якій тоді можна замінити

$$Z_k = \sum_{n_k=0}^{\infty} \left\{ \exp \left[\frac{\mu - \epsilon_k}{k_0 T} \right] \right\}^{n_k} = \frac{1}{1 - e^{\frac{\mu - \epsilon_k}{k_0 T}}} \quad (4)$$

Середнє значення

$$\langle n(\vec{k}) \rangle = k_0 T \frac{\partial}{\partial \mu} \ln Z_k \quad (5)$$

це замінити

$$f(\vec{k}) = \langle n(\vec{k}) \rangle = \frac{1}{e^{\frac{\epsilon_k - \mu}{k_0 T}} - 1} \quad (6)$$

Розподіл Бозе-Ейнштейна

Розподіл Планка

Електромагнітне поле в просторі перетворюється у вигляді
 суми простих електромагнітних хвиль

$$\vec{E}(\vec{r}, t) = \sum_{\vec{k}} \vec{E}(\vec{k}) e^{i(\vec{k}\vec{r} - \omega(\vec{k})t)} \quad (1)$$

В випадку квантування приймають спектр
 В певній випадку так в певній значущості
 кожний \vec{k} буде стисуватися квантовими
 числами k_x, k_y, k_z, S

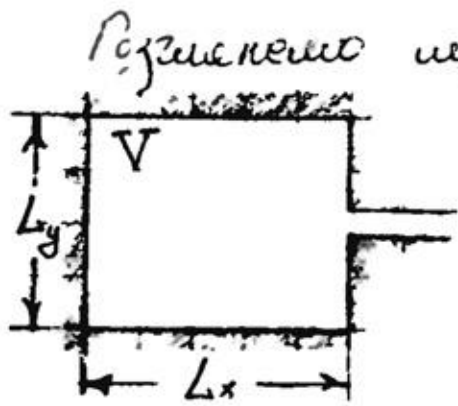
$$\text{Тому } \mathbf{k} = \{k_x, k_y, k_z, S, n_k\}$$

$$E = \hbar \omega \quad (2)$$

$$|\mathbf{k}| = \frac{\omega}{c} \quad (3) \quad \vec{p} = \hbar \vec{k} \quad (4)$$

\vec{k} - вказує в певній напрямку розповсюджується ЕМ хвиля
 В певній випадку середнє значення

$$\langle n(\vec{k}, S) \rangle = \frac{1}{e^{\frac{E(\vec{k}) - \mu}{k_0 T}} - 1} \quad (5)$$



Розглянемо модель абсолютної чорної тіли
 Це модель євміє собою резонатор
 з температурою T
 (зв'язаний тіла розширення у
 такої температури розширюються
 як газ тіла)

Якщо градус отвору машини,
 а ад'єм дуоєє вайкий то (тіло)
 резонатор можемо розширати як абсолютні чорне тіло
 треба вивитий до в'єїїї вектор в гуїїї
 системі фізичені

Гілова перодичности
$$e^{ik_x(x+L_x)} = e^{ik_x x} \quad (6)$$

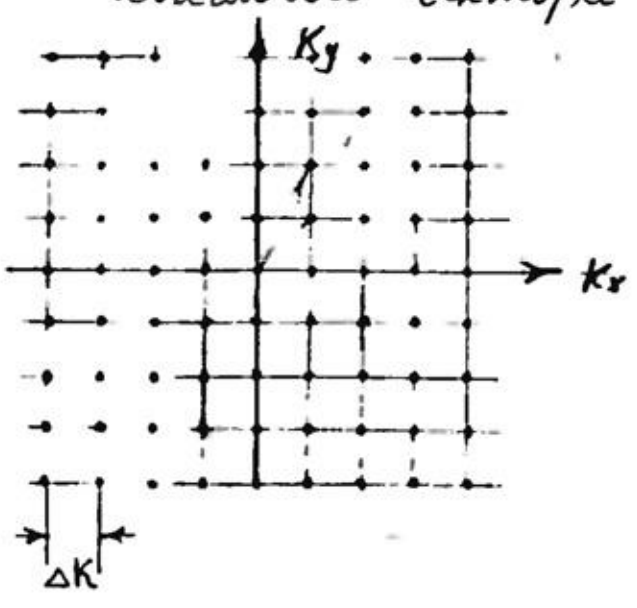
Будемо розширяти поле, що задовільняє
 цій умові

$$\begin{aligned} k_x L_x &= 2\pi m_x \\ k_y L_y &= 2\pi m_y \\ k_z L_z &= 2\pi m_z \end{aligned} \quad (7)$$

де $m_x, m_y, m_z \in \mathbb{N}$ - цілі числа
 $m_i = 0, \pm 1, \pm 2, \dots$

$$L_x = L_y = L_z = L \quad L_x L_y L_z = V$$

Всі можливі стани в електродинамічній грі
 з'являються вектора будуть приймати точечним



$$\Delta k_i = \frac{2\pi}{L_i}$$

В даному випадку в нас
 немає дисперсії збуджені
 електро-магнітних хвиль
 (мод), а дисперсія збудженія
 є температура T

Термодинамічні властивості електромагнітного випромінювання.

Електромагнітне поле можна розглядати як нескінченно велике число осциляторів, кожний з яких характеризується хвильовим вектором \vec{k} і напруженістю S

Частота коливань цих осциляторів залежить тільки від модуля хвильового вектора $\omega_{k,s} = ck$ (c - швидкість світла у вакуумі)

Стан електромагнітного поля описується векторами \vec{E} і \vec{H} , які задовільняють рівняння Максвелла

$$\begin{aligned} \text{rot } \vec{H} &= \frac{1}{c} \frac{\partial \vec{E}}{\partial t} + 4\pi \vec{j}, & \text{div } \vec{H} &= 0 \\ \text{rot } \vec{E} &= -\frac{1}{c} \frac{\partial \vec{H}}{\partial t}, & \text{div } \vec{E} &= 4\pi \rho \end{aligned} \quad (1)$$

Якщо електромагнітне поле не взаємодіє з речовиною (електромагнітне поле в вакуумі), то в системі (1) для $\vec{j} = 0, \rho = 0$

Покажемо, що електромагнітне поле в вакуумі може бути подане як сукупність гармонічних осциляторів. Розв'язок системи (1) при $\vec{j} = 0, \rho = 0$ будемо шукати у вигляді

$$\vec{E} = \vec{q}_{\vec{k}}(t) e^{i\vec{k}\vec{r}} \quad \vec{H} = \vec{h}_{\vec{k}}(t) e^{i\vec{k}\vec{r}} \quad (2)$$

Тоді систему (1) набуде вигляду

$$\begin{aligned} i[\vec{k} \times \vec{h}_{\vec{k}}] &= \frac{1}{c} \frac{\partial \vec{q}_{\vec{k}}}{\partial t}, & (*) \quad \vec{q}_{\vec{k}} \cdot \vec{k} &= 0 \quad (***) \\ i[\vec{k} \times \vec{q}_{\vec{k}}] &= -\frac{1}{c} \frac{\partial \vec{h}_{\vec{k}}}{\partial t}, & (***) \quad \vec{h}_{\vec{k}} \cdot \vec{k} &= 0 \end{aligned} \quad (3)$$

Диференціюючи (*) по часу і використовуючи рівняння (**), маємо

$$\frac{d^2 \vec{q}_{\vec{k}}}{dt^2} = c^2 [\vec{k} \times [\vec{k} \times \vec{q}_{\vec{k}}]] \quad (4)$$

Потім використовуючи поточність векторної алгебри $\vec{a} \times [\vec{b} \times \vec{c}] = \vec{b}(\vec{a} \cdot \vec{c}) - \vec{c}(\vec{a} \cdot \vec{b})$ і рівняння (***) маємо

$$\ddot{\vec{q}}_{\vec{k}} = c^2 [\vec{k} \times [\vec{k} \times \vec{q}_{\vec{k}}]] = c^2 \{ \vec{k}(\vec{k} \cdot \vec{q}_{\vec{k}}) - \vec{q}_{\vec{k}} k^2 \}$$

$$\ddot{\vec{q}}_k + \omega_k^2 \vec{q}_k = 0 \quad (5)$$

де введено позначення $\omega_k^2 = c^2 k^2$

Отже система рівнянь у частинних похідних (1) еквівалентна нескінченній системі рівнянь гармонічних осциляторів

З рівняння (***) випливає, що кожному вектору \vec{k} відповідає вектор \vec{q}_k тільки з двома компонентами (третє проекція - на кінці вектора \vec{k} - дорівнює нулю). Виходячи з цього, можна записати $\vec{q}_k = \{q_{k,1}, q_{k,2}\}$, де 1 і 2 означають один з компонентів вектора q_k або, як кажуть, координату, параметрацію.

У проекційних рівняннях (5) запишемо так

$$\ddot{q}_{k,s} + \omega_k^2 q_{k,s} = 0 \quad (6)$$

де $s = 1, 2$. Отже осцилятори відрізняються лише собою величинами певного вектора \vec{k} і параметрацією s , причому вектор \vec{k} змінюється неперервно, а величина s набуває тільки двох значень. Частоти цих осциляторів, кванти енергій яких називаються фотонами, не залежать від параметрації і напрямку вектора k .

Функція Гамільтона, що відповідає системі рівнянь (6), має вигляд:

$$\mathcal{H} = \frac{1}{2} \sum_{s=1}^2 \sum_k (p_{k,s}^2 + \omega_k^2 q_{k,s}^2) \quad (7)$$

Рівняння Гамільтона

$$\dot{p}_{k,s} = -\frac{\partial \mathcal{H}}{\partial q_{k,s}} \quad \dot{q}_{k,s} = \frac{\partial \mathcal{H}}{\partial p_{k,s}} \quad (8)$$

$$\dot{q} = p$$

$$\dot{q} = \dot{p} = -\omega^2 q$$

$$\text{тоді} \quad \ddot{q} + \omega^2 q = 0$$

Термодинамічні властивості ідеального фотонного газу.

Формула Планка

$$\text{Для Гамільтона} \quad \mathcal{H} = \frac{1}{2} \sum_{k,s} (p_{k,s}^2 + \omega_{k,s}^2 q_{k,s}^2) \quad (9)$$

вмістим збудем будуть

$$E\{ \dots, n_{k,s}, \dots \} = \sum_{k,s} \hbar \omega_{k,s} (n_{k,s} + \frac{1}{2}) \quad (2)$$

Отже, стан системи оциметорів та енергія цієї стану визначаються набором чисел $n_{k,s}$, $n_{k,s}$ - число фотонів з певним хвильовим вектором \vec{k} і імпульсом s .

Підраховуємо статистичну суму

$$Z = \sum_n e^{-\frac{E_n}{kT}} \quad (3)$$

Підставивши (2) в (3) одержимо:

$$Z = \sum_{\{ \dots, n_{k,s}, \dots \}} e^{-\sum_{k,s} \frac{\hbar \omega_{k,s}}{kT} (n_{k,s} + \frac{1}{2})} \quad (4)$$

Оскільки для суми (4) числа $n_{k,s}$, ніколи не фіксовані і кадрають будь-яких дозаних цілих значень від 0 до ∞ , то розділимо многократну суму на добуток однократних сум і скориставшись формулою для геометричної прогресії, маємо:

$$Z = \prod_{k,s} \frac{e^{-\frac{\hbar \omega_{k,s}}{2kT}}}{1 - e^{-\frac{\hbar \omega_{k,s}}{kT}}} \quad (5)$$

$$\ln Z = -\frac{1}{2kT} \sum_{k,s} \hbar \omega_k - \sum_{k,s} \ln(1 - e^{-\frac{\hbar \omega_k}{kT}}) \quad (6)$$

Зручно перейти від суми до інтегрування.

Почнемо, як це можна зробити.

Невмо собі, що все електричне поле міститься у великому прямокутному паралелепипеді із сторонами L_x, L_y, L_z . (Потім ми обмежимо L_x, L_y, L_z до нескінченності і таким чином повернемо до нескінченного простору.)

Будемо добуватися, щоб на всіх просторових гранях паралелепіпедів поле \vec{E} і \vec{H} були однаковими (умова циклічності), тоді повинна виконуватися рівність:

$$\vec{E}(0, y, z) = \vec{E}(L_x, y, z) \text{ і т.д.} \quad (7)$$

(Початок координат знаходиться у центрі з вершини кубичної клітинки)

Представляючи (2) з умовою норми в (2), маємо

$$k_x = \frac{2\pi}{L_x} n_x ; \quad n_x = -\infty, \dots, -2, -1, 0, +1, +2, \dots, +\infty$$

Вірнуємо аналогічно, отримаємо ще дві максиміальні рівності:

$$k_y = \frac{2\pi}{L_y} n_y \quad k_z = \frac{2\pi}{L_z} n_z \quad (8)$$

де n_x, n_y, n_z - будь-які цілі числа, додатні або від'ємні. Рівності (8) дають можливість перейти від величин k_x, k_y, k_z до величин

$$n_x = \frac{L_x}{2\pi} k_x, \quad n_y = \frac{L_y}{2\pi} k_y, \quad n_z = \frac{L_z}{2\pi} k_z \quad (9)$$

Через ці величини суму (1) можна записати так

$$\mathcal{H} = \frac{1}{2} \sum_{s=1}^2 \sum_{n_x=-\infty}^{+\infty} \sum_{n_y=-\infty}^{+\infty} \sum_{n_z=-\infty}^{+\infty} (\rho_{n,s}^2 + \omega_n^2 q_{n,s}^2) \quad (10)$$

Сума (10) має вигляд

$$\sum_{k_x, k_y, k_z} f(k_x, k_y, k_z) = \sum_{n_x, n_y, n_z} f\left(\frac{2\pi n_x}{L_x}; \frac{2\pi n_y}{L_y}; \frac{2\pi n_z}{L_z}\right) \quad (11)$$

Оскільки $L_x, L_y, L_z \rightarrow \infty$, то дискретність величин k_x, k_y, k_z прямує до нуля:

$$\Delta k_x = \frac{2\pi(n_x+1)}{L_x} - \frac{2\pi n_x}{L_x} = \frac{2\pi}{L_x} \rightarrow 0$$

Тому суму (11) можна замінити інтегралом

$$\begin{aligned} & \sum_{n_x, n_y, n_z} f\left(\frac{2\pi n_x}{L_x}; \frac{2\pi n_y}{L_y}; \frac{2\pi n_z}{L_z}\right) \Delta n_x \Delta n_y \Delta n_z = \\ & = \iiint_{-\infty}^{+\infty} f(k_x, k_y, k_z) \cdot \frac{L_x L_y L_z}{(2\pi)^3} dk_x dk_y dk_z = \end{aligned}$$

$$= \frac{V}{(2\pi)^3} \iiint f(\vec{k}) d^3 k \quad (12)$$

де $V = L_x L_y L_z$

На основе полученных результатов запишем выражение энергии электромагнитного излучения

$$U = U_0 + \frac{V}{(2\pi)^3} \sum_{\vec{k}, s} \int_{-\infty}^{\infty} \frac{\hbar \omega_{\vec{k}}}{e^{\frac{\hbar \omega_{\vec{k}}}{kT}} - 1} dk_x dk_y dk_z \quad (13)$$

Перейдем в интеграл по всему объему, $d\tau = dk_x dk_y dk_z$ по всему, $d\tau = k^2 \sin\theta d\theta d\varphi dk = \left[k = \frac{\omega}{c} \right] = \frac{\omega^2}{c^3} \sin\theta d\theta d\varphi d\omega$ (14)

Из формулы (13) $U_0 = \frac{1}{2} \sum_{\vec{k}, s} \hbar \omega_{\vec{k}} = \frac{V\hbar}{\pi^2 c^3} \int_0^{\infty} \omega^3 d\omega \rightarrow \infty$

Стало, нулевой энергии электромагнитного поля выделится некая величина. Это означает, что U_0 не заметна в обычных термодинамических параметрах, то, в частности U_0 никакой роли не играет, поэтому формулу (13) у нас есть.

$$\epsilon = \frac{U}{V} = \frac{1}{\pi^2 c^3} \int_0^{\infty} \frac{\hbar \omega}{e^{\frac{\hbar \omega}{kT}} - 1} \omega^2 d\omega = \int_0^{\infty} U(\omega) d\omega \quad (15)$$

где $U(\omega)$ - спектральная плотность энергии некоторого теплового излучения

$$U(\omega) = \frac{\hbar}{\pi^2 c^3} \frac{\omega^3}{e^{\frac{\hbar \omega}{kT}} - 1} \quad (16)$$

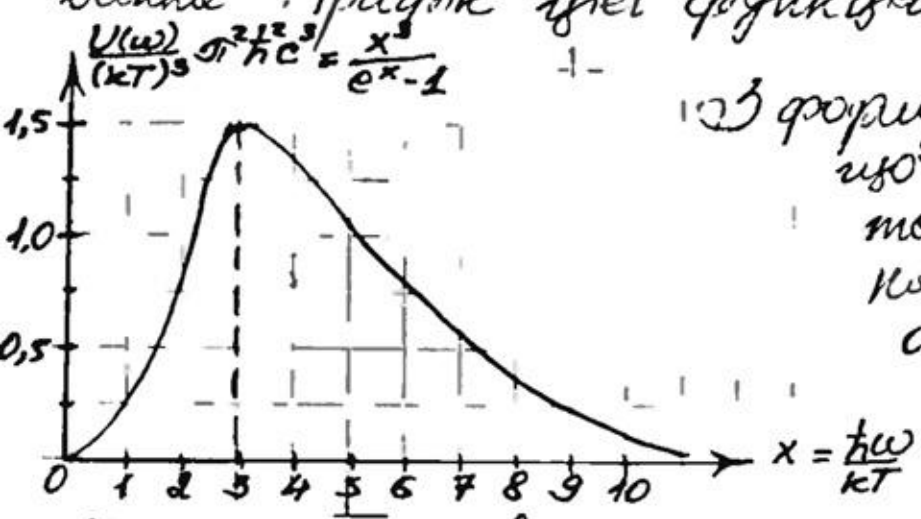
Формула Планка

Если энергия одного кванта равна $\hbar \omega$, то формула (15) для плотности энергии можно переписать в виде $dN = n(\omega) d\omega$, где число фотонов частотой ω которых находится в интервале частот $d\omega$. Тогда число фотонов равно

$$N = \int_0^{\infty} n(\omega) d\omega = \frac{V}{\pi^2 c^3} \int_0^{\infty} \frac{\omega^2 d\omega}{e^{\frac{\hbar \omega}{kT}} - 1} = \left[x = \frac{\hbar \omega}{kT} \right] = \frac{V}{\pi^2 c^3} \left(\frac{kT}{\hbar} \right)^3 \int_0^{\infty} \frac{x^2 dx}{e^x - 1} = 0,244 \left(\frac{kT}{\hbar c} \right)^3 V \quad (17)$$

Стало, число фотонов в единицу объема зависит от температуры.

Формула (15) виражає певну енергію електромагніт-
ного випромінювання, що перебуває в термодинамічній рівновазі, поді як формули (16) характеризує якийсь склад цього випромінювання. Графік цієї функції нарис



з формули (16) випливає, що екстремальна ціль температурного випромінювання не дорівнює нулю при $\omega = 0$ і при $\omega \rightarrow \infty$, отже, при певній частоті вона має максимум.

Частоту, що відповідає максимуму спектральної густини, можна знайти, продиференціювавши (16) по частоті.

Якщо позначити $x = \frac{h\omega}{kT}$, то треба $\frac{du}{dx} = 0$
 дає
$$\frac{3x^2}{e^x - 1} - \frac{x^3 e^x}{(e^x - 1)^2} = 0$$

Звідки знаходимо $x = 2,82$, або

$$\omega_{\text{max}} = 2,82 \frac{k}{h} T = 3,8 \cdot 10^{11} T \text{ c}^{-1}$$

Ця формула виражає закон зміщення Віна, який твердить, частота, що відповідає максимуму спектральної густини теплового випромінювання, збільшується пропорційно температурі.

Товчу енергію в одиниці об'єму модами знайти, якщо виконаємо інтегрування у формули (15)

$$E = \frac{(kT)^4}{h^3 \pi^2 c^3} \int_0^{\infty} \frac{x^3 dx}{e^x - 1} = \frac{\pi^2}{15} \frac{(kT)^4}{h^3 c^3} \quad (19)$$

Формула (19) виражає закон Стефана-Больцмана:

$$E = \sigma T^4$$

тобто об'ємна густина теплового випромінювання пропорційна четвертій степеню температури

Задача

Рішення:

Будемо вважати, що розподіл залежить від енергії та кількості частинок $P(E, N)$

$$\text{Ентропія} \quad S = -k \sum_{N, E} P(E, N) \ln P(E, N)$$

$$\text{Умова нормування:} \quad \sum_{N, E} P(E, N) = 1$$

$$\text{Середнє значення} \quad \sum_{N, E} NP(E, N) = \langle N \rangle$$

$$\sum_{N, E} EP(E, N) = \langle E \rangle$$

Згідно методу множників Лагранжа

$$\tilde{S} = S - \alpha (\sum_{N, E} P - 1) - \beta (\sum_{N, E} NP - \bar{N}) - \gamma (\sum_{N, E} EP - \bar{E})$$

$$\frac{\partial \tilde{S}}{\partial P} = -k - k \ln P - \alpha - \beta N - \gamma E = 0$$

$$\text{Звідси} \quad P = e^{-\frac{\alpha+k}{k}} e^{-\frac{(\beta N + \gamma E)}{k}}$$

Підставимо його в умову нормування

$$e^{-\frac{\alpha+k}{k}} \sum_{N, E} e^{-\frac{(\beta N + \gamma E)}{k}} = 1$$

А отже

$$P(E, N) = \frac{1}{\sum_{N, E} e^{-\frac{(\beta N + \gamma E)}{k}}} e^{-\frac{(\beta N + \gamma E)}{k}}$$

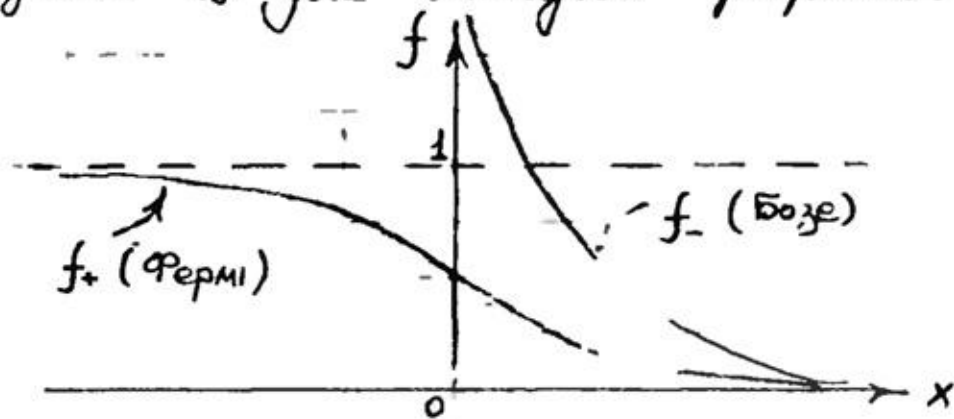
Канонічний розподіл в класичальній надшпектній

Розподіли Бозе-Ейнштейна та Фермі-Дірака можна записати у такому загальному вигляді:

$$f_{\mp}(x) = \frac{1}{e^x \mp 1}$$

де $x = \frac{E - \mu}{k_0 T}$

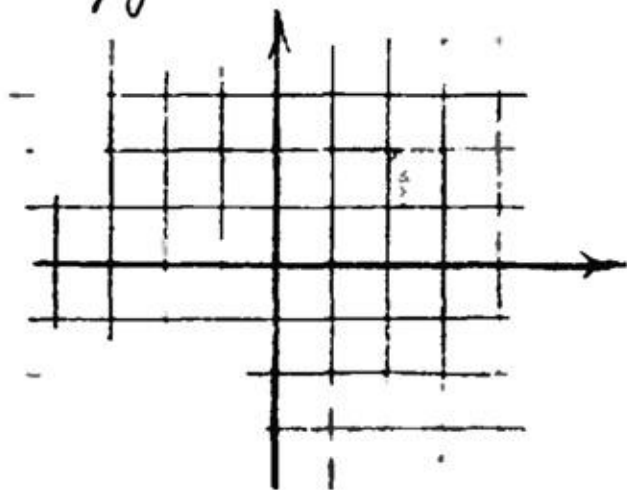
Зобразимо ці два випадки графічно.



Неважко побачити, що в цих графіках співпадають "хвости" при $x \gg 1$. Отже перейшовши в класичну область (надшпектній $x \gg 1$), бачимо, що функції розподілу не змінюють від знаку, кели руйнуємо чи то Бозе чи Фермі надшпектній.

$E - \mu \gg k_0 T$

Для класичного випадку нам потрібно перейти від квантових чисел n до лінійного та координат ($E_n \rightarrow E(\vec{p}, \vec{r})$)



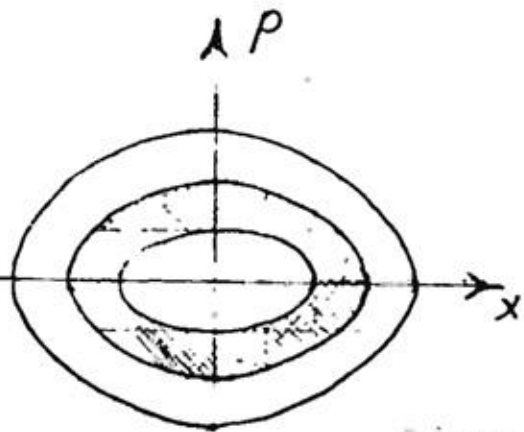
Використаємо фазовий простір. Поділимо його на клітинки n до $\{p, q\}$ - координат клітинки

В з'явилася простір

$$\Delta x \Delta p \geq \frac{\hbar}{2}$$

Здемо обирами каноничні Δp_i та Δq_i такими,
 щоб
$$\Delta p_i \Delta q_i = h_0 \quad (5)$$

де h_0 - деяка стала. h_0 не h , тому що у нас не декартові, а узагальнені координати.



В загальному випадку:

$$\langle \Delta p^2 \rangle \langle \Delta q^2 \rangle \geq \frac{\langle [\hat{H}, \hat{P}]^2 \rangle}{4}$$

Розглянемо збігаючий гармонічний осцилятор

Тоді
$$I_n = \oint dp_n dq_n = h \left(n + \frac{1}{2} \right)$$

правило квантування Бора

Приймаю різницю площ між інтегралами дорівнює h . Отже квіткі кривалінійку

траєкторію можна розбити на частини, площі яких порядку h .

Розглянемо багатовимірний рух

Для визначення стану системи нам потрібні $\{ p_1, p_2, p_3, \dots, p_f, q_1, q_2, q_3, \dots, q_f \}$

Цей f -вимірний рух можна розбити на f одновимірних рухів

Введемо ΔV_f (V_f - фазовий об'єм)

$$\Delta V_f = \Delta p_1 \Delta p_2 \dots \Delta q_1 \Delta q_2 = (\Delta p_1 \Delta q_1) (\Delta p_2 \Delta q_2) \dots (\Delta p_f \Delta q_f) \quad (7)$$

Максимальна точність локалізації $\Delta V_f = h^f \quad (8)$

(точніше ніж h^f локалізувати частинку не можемо).

Переходимо до макроскопічного списку системи. Ширини і координати визначені з розкидами:

$$p_1 \div (p_1 + dp_1), q_1 \div (q_1 + dq_1), p_2 \div p_2 + dp_2, q_2 \div q_2 + dq_2, \dots$$

$$p_f \div p_f + dp_f, q_f \div q_f + dq_f$$

$d\Gamma^f$ - об'єм в $2f$ -вимірному просторі - макроскопічна частинка фазового простору, де може знаходитись частинка

Оскільки $|\Delta q_n| \gg |\Delta p_n|$, то в $d\Gamma^f$ може знаходитись багато квант ступенів виродженості

$$\Omega = \frac{d\Gamma^f}{h_0^f} \quad (10)$$

Запишемо канонічний розподіл Гібса

$$P_n = C_0 e^{-\frac{E_n}{k_0 T}} \Omega_n$$

в класичному наближенні ми по-прежнему

$$\omega(\{p, q\}) d\Gamma^f = C_0 e^{-\frac{E(\{p, q\})}{k_0 T}} \frac{d\Gamma^f}{h_0^f}$$

$$\omega(\{p, q\}) = C_1 e^{-\frac{E(\{p, q\})}{k_0 T}}$$

Густина ймовірності в фазовому просторі $\{p, q\}$ - сукупність узагальнених координат та імпульсів

Константу C_1 знаходимо з умови нормування

$$\int \omega d\Gamma^f = 1$$

Розподіли Максвелла і Больцмана

Класичний розподіл $\omega(\{p, q\}) = C e^{-\frac{E(\{p, q\})}{k_0 T}} \quad (1)$

Нехай в нас є об'єм (посудина) з швидко рухомих частинок знаходиться в потенціальному полі $U(\vec{r})$. Розглянемо одну частинку (атом) і досліджуємо її рух.

Запишемо енергію частинки

$$E(\{p, q\}) = \frac{mv^2}{2} + U(\vec{r}) \quad (2)$$

$$\omega = C_1 e^{-\frac{mv^2}{2kT}} e^{-\frac{U(\vec{r})}{kT}} \quad (3)$$

Проктегруємо по $dx dy dz$, щоб залишилась тільки швидкість частинки.

$U(\vec{r})$

T, N, m
V

$$\int \psi(\{p, q\}) dx dy dz = \tilde{f}(\vec{v}) =$$

$$= C_1 e^{-\frac{mv^2}{2kT}} \underbrace{\int_V e^{-\frac{U(\vec{r})}{kT}} dx dy dz}_{= \text{const}} = C_2 e^{-\frac{mv^2}{2kT}} \quad (4)$$

C_2 - константа, яка є об'єднаним констант C_1 і const .

Перепишемо.

$$f(\vec{v}) = C_2 e^{-\frac{mv^2}{2kT}} \quad (5)$$

Максвелловський розподіл швидкостей

Вперше цей розподіл був отриманий Максвеллом в 1859р

Відзначимо також, що f залежить тільки від модулю швидкості \vec{v} , але не від її напрямку, тобто $f(\vec{v}) = f(v)$, де $v = |\vec{v}|$.

Константу C_2 можна одержати з умови, що сума (5) по всіх можливих значеннях швидкості повинна дати повну середню кількість n молекул (даного типу) в одиниці об'єму. Таким чином

$$C_2 \int e^{-\frac{mv^2}{2kT}} d^3\vec{v} = n \quad (6)$$

або

$$C_2 \iiint e^{-\frac{m}{2kT}(v_x^2 + v_y^2 + v_z^2)} dv_x dv_y dv_z = n$$

Розкладаючи експоненту на множники, маємо:

$$C_2 \iiint e^{-\frac{mv_x^2}{2kT}} e^{-\frac{mv_y^2}{2kT}} e^{-\frac{mv_z^2}{2kT}} dv_x dv_y dv_z = n$$

або

$$C_2 \int_{-\infty}^{+\infty} e^{-\frac{mv_x^2}{2kT}} dv_x \int_{-\infty}^{+\infty} e^{-\frac{mv_y^2}{2kT}} dv_y \int_{-\infty}^{+\infty} e^{-\frac{mv_z^2}{2kT}} dv_z = n$$

Оскільки з трьох наших інтегралів має однакові значення

$$\int_{-\infty}^{+\infty} e^{-\frac{mv_x^2}{2kT}} dv_x = \left(\frac{\pi kT}{m/2}\right)^{\frac{1}{2}} = \left(\frac{2\pi kT}{m}\right)^{\frac{1}{2}}$$

Таким чином

$$C_2 = n \left(\frac{m}{2\pi kT}\right)^{\frac{3}{2}} \quad (7)$$

Вкашану випадку для однієї частинки це буде:

$$C_2 = \left(\frac{m}{2\pi kT}\right)^{3/2} \quad (8)$$

Тоді розподіл можна переписати:

$$f(\vec{v}) = \left(\frac{m}{2\pi kT}\right)^{3/2} e^{-\frac{m\vec{v}^2}{2kT}} \quad (9)$$

Розподіл Максвелла

Середня кількість молекул в одиниці об'єму, зі швидкістю v , що лежить в інтервалі від v до $v+dv$: $F(v) dv = \int f(\vec{v}) d^3\vec{v}$ (10)

де під трикутним знаком інтеграла вказує на те, що інтегрування виконується по всіх швидкостях, які задовільняють умові $v < |\vec{v}| < v+dv$

Інтеграл (10) рівний об'єму в просторі швидкостей сферичного шару радіуса v з товщиною dv . Цей об'єм рівний добутку поверхні шару $4\pi v^2$ на його товщину

Тоді (10) матиме вигляд:

$$F(v) dv = 4\pi f(v) v^2 dv \quad (11)$$

На рис показана залежність функції $F(v)$ від швидкості v .

Швидкість $v=v_0$, при якій $F(v)$ має максимум, називається найбільш ймовірною швидкістю.

Як величину можна знайти з умови: $dF/dv=0$, що з врахуванням (11) дає:

$$-\frac{mv}{kT} e^{-\frac{mv^2}{2kT}} v^2 + 2 e^{-\frac{mv^2}{2kT}} v = 0,$$

$$\text{звідки } v_0 = \sqrt{\frac{2kT}{m}} \quad (12)$$

Як бачимо зі збільшенням температури T швидкість v_0 збільшується (див. рис.)

Якщо нам потрібно знайти ймовірність знаходження частинки в деякій області, то проінтегрувавши вираз (3) по швидкостях одержимо:

$$\rho(\vec{r}) = C_3 e^{-\frac{U(\vec{r})}{kT}} \leftarrow \text{формула Больцмана}$$

C_3 знаходимо з умови нормування:

Выразимось звезде химический потенциал μ

$$\mu = k_0 T \ln\left(\frac{N}{Z_1}\right) \quad (5)$$

Подставим $Z_1 \sim V$ у (5)

$$\mu = k_0 T \ln\left(\frac{V_0'}{V_1}\right) \quad (6)$$

V_1 - средний объем у разрыхленку на одну частицу.

$$V_1 = \frac{V}{N}, \quad V_0' = \left[\frac{2\pi\hbar^2}{mk_0T}\right]^{\frac{3}{2}} \quad (7)$$

V_0' - квантовый объем (это величина имеет размерность объема и вводится не произвольно, а вытекает из предположения)

Выразимось среднюю длину волны де Бройля атомов.

$$\bar{\lambda}_B = \frac{h}{p_0} = \frac{h}{m\bar{v}_0} = \sqrt{\frac{h^2}{3k_0Tm}} \quad (8)$$

Квантовый объем и длина волны де Бройля повязаны между собой $V_B \sim (\bar{\lambda}_B)^3$ (9)

Перейдем до энтропии

$$\left(\frac{\partial S}{\partial N}\right)_{VE} = -\frac{\mu}{T} \quad (10)$$

$$k_0 T = \frac{2}{3} \frac{E}{N} \quad (11)$$

Примем до звезде (6) запишем

$$\frac{\mu}{T} = k_0 \ln\left(\frac{V_0'}{V_1}\right) \quad (12)$$

Подставим (7), (12) у (10)

$$\begin{aligned} \left(\frac{\partial S}{\partial N}\right)_{E,V} &= -k_0 \ln\left[\frac{N (3/2 \pi \hbar^2 N)^{\frac{3}{2}}}{V (2mE)}\right] = \\ &= -k_0 \ln\left[\frac{N}{V} \left(\frac{3\pi \hbar^2 N}{mE}\right)^{\frac{3}{2}}\right] \quad (13) \end{aligned}$$

Вкашаву випадку для одної частинки це буде:

$$C_2 = \left(\frac{m}{2\pi kT}\right)^{3/2} \quad (8)$$

Тоді розподіл можна переписати:

$$f(\vec{v}) = \left(\frac{m}{2\pi kT}\right)^{3/2} e^{-\frac{m\vec{v}^2}{2kT}} \quad (9)$$

Розподіл Максвелла

Середнє кількість молекул в одиниці об'єму, зі швидкістю v , що лежить в інтервалі від v до $v+dv$: $F(v) dv = \int f(\vec{v}) d^3\vec{v}$ (10)

де під трикутним знаком інтеграла вказує на те, що інтегрування виконується по всіх швидкостях, які задовільняють умові $v < |\vec{v}| < v+dv$

Інтеграл (10) рівний об'єму в просторі швидкостей сферичного шару радіуса v з товщиною dv . Цей об'єм рівний добутку поверхні шару $4\pi v^2$ на його товщину

Тоді (10) матиме вигляд:

$$F(v) dv = 4\pi f(v) v^2 dv \quad (11)$$

На рис показана залежність функції $F(v)$ від швидкості v .

Швидкість $v=v_0$, при якій $F(v)$ має максимум, називається найбільш ймовірною швидкістю.

Як величину можна знайти з умови: $dF/dv=0$, що з врахуванням (11) дає:

$$-\frac{mv}{kT} e^{-\frac{mv^2}{2kT}} v^2 + 2v e^{-\frac{mv^2}{2kT}} = 0,$$

$$\text{звідки } v_0 = \sqrt{\frac{2kT}{m}} \quad (12)$$

Як бачимо зі збільшенням температури T швидкість v_0 збільшується (див. рис.)

Якщо нам потрібно знайти ймовірність знаходження частинки в деякій області, то проінтегрувавши вираз (3) по швидкостях одержимо:

$$\rho(\vec{r}) = C_3 e^{-\frac{U(\vec{r})}{kT}} \leftarrow \text{формула Больцмана}$$

C_3 знаходимо з умови нормування:

Перший закон термодинаміки

Нехай є у нас деяка посудина з поршнем (незакріпленою перегородкою)



Якщо ми збільшимо тиск у лівій частині $p_1 > p_2$ перегородка здійсниться вправо.

Введемо ряд термінів

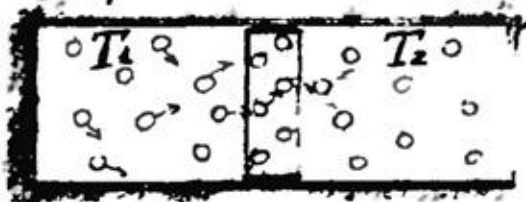
Механичними параметрами називають такі параметри, що можуть бути вищерахунковими найпростішими механічними інструментами. Роботою називається передача енергії пов'язана з зміною механічних параметрів системи.

Теплотою називається енергія що передається між макромісцями на мікроскопічному рівні і не пов'язана з виконанням макроскопічної роботи

Адіабатичною взаємодією називається взаємодія термічно ізольованих систем

Зміна середньої енергії системи при адіабатичній взаємодії називається роботою. Робота - це передача енергії пов'язана з координатними рухами (рух) атомів

Розглянемо теплоізольовану посудину з перегородкою закріпленою



Збільшимо в лівій системі деякий малий об'єм ΔV



ΔV

Єкרתя частинки, що знаходяться в малому об'ємі ΔV

$$E(\{\vec{r}_n, \vec{v}_n\}) = \sum_{n=1}^{\Delta N} \frac{m_n (\vec{v}_n)^2}{2} + \sum_{n=1}^{\Delta N} U(\vec{r}_n) \quad (1)$$

Подивимось як змінюється $\vec{r}_n(t)$, $\vec{v}_n(t)$ з часом (при переході від t до $t + \Delta t$)

Занемаємо координату та швидкість як одну з двох компонент векторів такої ж координатної та швидкісної.

$$\left. \begin{aligned} \vec{r}_n(t) &= \vec{r}^0(t) + \vec{r}_n^c(t) \\ \vec{v}_n(t) &= \vec{v}^0(t) + \vec{v}_n^c(t) \end{aligned} \right\} \quad (2)$$

$$\Delta E = \sum_n m_n (\vec{v}_n \Delta \vec{v}_n) + \sum_n \left(\frac{\partial U}{\partial \vec{r}_n} \right) \Delta \vec{r}_n \quad (3)$$

Підставимо (3) у врахувавши (2):

$$\Delta E = \sum_n m_n (\vec{v}_n^c \Delta \vec{v}_n^c) + \left[\sum_n \left(\frac{\partial U}{\partial \vec{r}_n} \right) \right] \Delta \vec{r}^0 + \sum_n \frac{\partial U}{\partial \vec{r}_n} \Delta \vec{r}_n^c \quad (4)$$

Підставимо третій доданок цього виразу

$$\sum_n \frac{\partial U}{\partial \vec{r}_n} \Delta \vec{r}_n^c = \left(\frac{\partial U}{\partial \vec{r}_n} \right)_0 \sum_n \Delta \vec{r}_n^c \quad (5)$$

Підставимо по аксиомі формулу (4).

$$\Delta E = \sum_n m_n \langle \vec{v}_n^c \Delta \vec{v}_n^c \rangle + \left[\sum_n \left(\frac{\partial U}{\partial \vec{r}_n} \right) \right] \Delta \vec{r}^0 + \left(\frac{\partial U}{\partial \vec{r}_n} \right)_0 \sum_n \langle \Delta \vec{r}_n^c \rangle$$

$$\Delta E = \sum_n m_n \langle \vec{v}_n^c \Delta \vec{v}_n^c \rangle - \vec{F} \Delta \vec{r}^0$$

В цьому виразі перша частина (доданок) пов'язана зі зміною швидкості, позначимо її ΔQ

друга частина (доданок) - це роботи ΔA

Отже можна записати $\Delta E = \Delta Q + \Delta A$

Перший закон термодинаміки

Робота і теплота

Запишемо середню енергію

$$E \equiv \langle E \rangle = \sum_p \omega_p E_p \quad (1)$$

- p - номер стану системи

Зміна середньої енергії

$$\Delta E = \sum_p \omega_p \Delta E_p + \sum_p E_p \Delta \omega_p \quad (2)$$

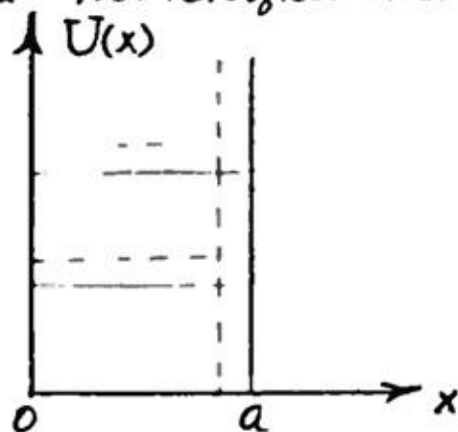
Нехай ϵ у нас нескінченно мала потенціальна яма:

$$E_p = \frac{\pi^2 \hbar^2}{2m} \frac{p^2}{a^2}$$

З зменшенням ширини ями енергетичні рівні піднімаються.

$$\Delta E_p \sim \frac{p^2}{a^3} \Delta a$$

$\Delta a < 0$, отже $\Delta E_p > 0$.



$$\Delta A = \sum_p \omega_p \Delta E_p \quad (5)$$

$$\Delta Q = \sum_p E_p \Delta \omega_p \quad (6)$$

Возьмемо проземи такі величини ΔE , ΔQ , ΔA зникнуть нескінченно мало

$$dE = dQ + dA$$

$$dA = \sum_p \omega_p dE_p$$

$$dQ = \sum_p E_p d\omega_p$$

тут dA та dQ є малими величинами, але не повні

диференціальами

Якщо в нас є ф-ція $f(x, y)$

$$df(x, y) = \underbrace{\left(\frac{\partial f}{\partial x}\right) dx}_{d(\dots)} + \underbrace{\left(\frac{\partial f}{\partial y}\right) dy}_{d(\dots)}$$

тобто $d(\dots)$ - мала величина, але не є повним диференціальом

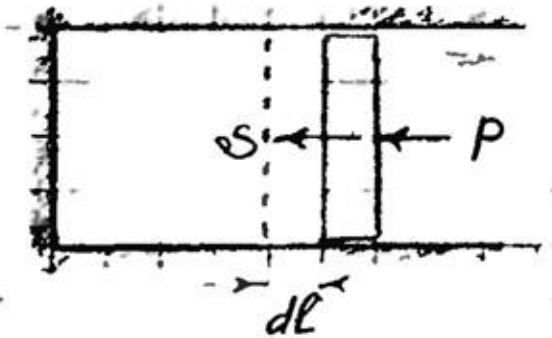
Квазістационарні процеси - це зміни стану які протікають настільки повільно, що в будь-який момент часу система знаходиться як завжди близько до стану рівноваги

В механізмі змісуваних

$$dA = \vec{F} d\vec{l}$$

де сила $\vec{F} = P \vec{S}$

тоді
$$dA = P (\underbrace{\vec{S} d\vec{l}}_{dV}) = -P dV$$



Якщо тиск буде зосереджений то всередині буде знак "-"
Розширено адіабатичні системи - системи, які не обмінюються теплою з зовнішніми тілами, тоді $dQ = 0$, тоді $dE = dA$

Нехай є газ, що зосереджений в об'ємі V і має енергію E . Якщо газ розширюється, то $dV > 0$ і $dA < 0$. Отже і $\Delta E < 0$, тобто газ виконав роботу і втратив енергію.

$$\omega_p = \frac{1}{\mathcal{Z}} e^{-\frac{E_p}{k_0 T}}$$

Отже $dA = \sum_n \omega_n dE_n = -P dV$

$$P = - \frac{1}{\mathcal{Z}} e^{-\frac{E_p}{k_0 T}} \frac{dE_p}{dV} = \frac{\partial}{\partial V} \left(\sum_p e^{-\frac{E_p}{k_0 T}} \right)_T \frac{k_0 T}{\mathcal{Z}}$$

Отже
$$P = k_0 T \frac{\partial}{\partial V} \ln \mathcal{Z}$$

Ентропія

Занемаємо перший закон термодинаміки

$$\Delta E = \Delta Q + \Delta A \quad (1)$$

Розглянемо процес де роботи не виконується $\Delta A = 0$

Отже $\Delta E = \Delta Q$ (хоча робота не виконується але в системі виконується обмін енергією)
Ентропія

$$S(E) = k_0 \ln \Omega(E) \quad (2)$$

Розширено тис, які знає в системі і енергію E .

Тот же же изгибный тиск, а не выки не выкинуто
 родству (различия системы незначительны) и энергии
 системы $E + \Delta Q$

Теперь entropy

$$S(E + \Delta Q) = k_0 \ln \Omega(E + \Delta Q) \quad (3)$$

Разложим в ряд Тейлора:

$$S(E + \Delta Q) = S(E) + \left. \frac{\partial S}{\partial E} \right|_E \Delta Q = S(E) + \frac{\Delta Q}{T} \quad (4)$$

Измена entropy

$$\Delta S = S(E + \Delta Q) - S(E) = \frac{\Delta Q}{T} \quad (5)$$

Отсюда можно получить $dQ = T dS$ (6)

Получаем что формулу из формулы

$$dQ = \sum_n E_n d\omega_n \quad (7)$$

Определим $\sum_n E_n d\omega_n = T dS$ (8)

$$\omega_n = c_0 e^{-\frac{E_n}{k_0 T}}, \quad c_0 = \frac{1}{\mathcal{Z}} \quad (9)$$

$$\ln \omega_n = -\ln \mathcal{Z} - \frac{E_n}{k_0 T} \quad (10)$$

$$\text{Значит } E_n = -k_0 T (\ln \mathcal{Z} + \ln \omega_n) \quad (11)$$

Подставим эту формулу в (8).

$$-k_0 T \sum_n (\ln \omega_n d\omega_n + \ln \mathcal{Z} d\omega_n) = T dS \quad (12)$$

$$-k_0 \sum_n \ln \omega_n d\omega_n - k_0 \ln \mathcal{Z} d(\sum_n \omega_n) = dS \quad (13)$$

$$\sum_n \omega_n = 1, \text{ а отсюда } d(\sum_n \omega_n) = 0$$

Тогда определим $dS = -k_0 \sum_n \ln \omega_n d\omega_n$ (14)

Итак, получаем, что $d(\sum_n \omega_n \ln \omega_n) = \sum_n d\omega_n \ln \omega_n +$

$$+ \sum_n \omega_n \frac{1}{\omega_n} d\omega_n \quad (15)$$

Тогда (14) можно переписать: $dS = -k_0 d(\sum_n \omega_n \ln \omega_n)$ (16)

$$S = -k_0 \sum_n \omega_n \ln \omega_n + S_0 \quad (17)$$

Значит S_0 — константа

Розглянемо деяку систему при $T \rightarrow 0$, тоді

$$\omega_0 = 1, \text{ а } \omega_{n \neq 0} = 0 \quad (17)$$

ω_0 - ймовірність знаходження в основному стані

$\omega_{n \neq 0}$ - ймовірності знаходження в інших станах.

$$S(T \rightarrow 0) = S_0 \quad (18)$$

$$S_0 = k_0 \ln \Omega_0 \quad (19)$$

При температурі $T=0$ вироджених систем небуває

Отже при $T=0$, $\Omega_0 = 1 \Rightarrow S_0 = 0$ а отже

ентропія має такий вигляд:

$$S = -k_0 \sum_n \omega_n \ln \omega_n$$

Виразимо ентропію через \mathcal{Z}

Далі доведемо вираз (10) на ω_n

(20)

$$S = -k_0 \sum_n \omega_n \ln \omega_n = k_0 \ln \mathcal{Z} \sum_n \omega_n + \frac{1}{T} \sum_n \omega_n E_n$$

$$\text{тут } \sum_n \omega_n E_n = \langle E \rangle, \quad \sum_n \omega_n = 1$$

таку переписуємо

$$S = k_0 \ln \mathcal{Z} + \frac{\langle E \rangle}{T} \quad (21)$$

$$\text{Звідси } \langle E \rangle = k_0 T^2 \left(\frac{\partial \ln \mathcal{Z}}{\partial T} \right) \quad (22)$$

$$\text{І отже } S = k_0 \frac{\partial}{\partial T} (T \ln \mathcal{Z}), \quad (23)$$

Інформація і ентропія

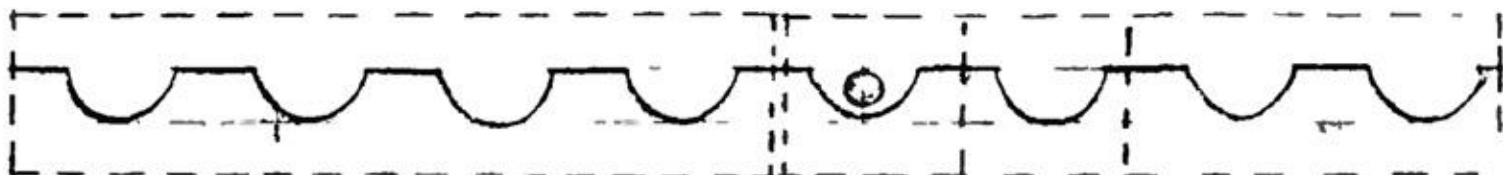
Нехай у нас є система з N лунків, тоді ймовірність знаходження шпильки в будь-якій лунці $\omega_n = 1/N$

$$\text{Ентропія системи } S = -k_0 \sum_n \frac{1}{N} \ln \frac{1}{N} = k_0 \ln N$$

Розглянемо конкретний приклад.

Нехай у нас є система з восьми лунків.

Десь в цій системі знаходиться одна шпилька



$$\text{Ентропія цієї системи } S = k_0 \ln N$$

В нашому випадку $N=8$

□ Точное понятие: Сколько бит информации
 треба затратити щоб знайти точку
 розміщення частинки в 8 луках?

Щекаш поштовного поділу кошої системи
 навніе, неважеко памітати, що $I = 3 \text{ біта}$

$$I = \log_2 N$$

\log_2 - машу, що бітarna система.

$$S = \text{const} \cdot I$$

Отже ентропіе - це інформація в деяких
 одиницях. Ентропіе \propto інформація пропорційні
 величини

Термодинамічний потенціал

Запишемо перший закон термодинаміки

$$dE = dQ + dA \quad (1)$$

$$dE(S, V) = T dS - P dV \quad (2)$$

Якщо dE є функцією двох змінних, то
 можемо її переписати

$$dE(S, V) = \left(\frac{\partial E}{\partial S}\right)_V dS + \left(\frac{\partial E}{\partial V}\right)_S dV \quad (3)$$

Порівнюючи (2) та (3) запишемо співвідношення

$$\boxed{\begin{aligned} T &= \left(\frac{\partial E}{\partial S}\right)_V \\ P &= -\left(\frac{\partial E}{\partial V}\right)_S \end{aligned}} \quad (4)$$

$$P = \frac{1}{\delta} F_x = - \frac{\partial U}{\partial x} \frac{1}{\delta} = - \frac{\partial U}{\partial V} \quad (5)$$

Якобы мы введем новый гиперпотенциал dE и вычислим его криво $d(TS)$ определяем

$$dE - d(TS) = -SdT - PdV$$

мым $dE - d(TS) = dF(T, V)$ - форма энергии
отмече

$$dF(T, V) = -SdT - PdV$$

а же введем переменными

$$dF(T, V) = \left(\frac{\partial F}{\partial T}\right)_V dT + \left(\frac{\partial F}{\partial V}\right)_T dV$$

здесь определяем соотношения:

$$\begin{cases} S = - \left(\frac{\partial F}{\partial T}\right)_V \\ P = - \left(\frac{\partial F}{\partial V}\right)_T \end{cases}$$

Для изотермического процесса криво использовать
внутреннюю энергию
Температура $F + PV = G$
Гиббса

$$dG = d(F + PV) = -SdT + VdP$$

$$dG(T, P) = \left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_P dT + \left(\frac{\partial G}{\partial P}\right)_T dP$$

отмече

$$\begin{cases} S = - \left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_P \\ V = \left(\frac{\partial G}{\partial P}\right)_T \end{cases}$$

Введем эннтальпию
 $H = E + pV$

$$dH(S, P) = d(E + pV) = TdS - PdV + PdV + VdP$$

$$dH(S, p) = TdS + Vdp$$

$$dH(S, p) = \left(\frac{\partial H}{\partial S}\right)_p dS + \left(\frac{\partial H}{\partial p}\right)_S dp$$

Отже одержуємо співвідношення

$$\begin{cases} T = \left(\frac{\partial H}{\partial S}\right)_p \\ V = \left(\frac{\partial H}{\partial p}\right)_S \end{cases}$$

Об'єм V і тиск P - механічні змінні, друга пара T і S - термодинамічні змінні

Співвідношення Ейлера

Нехай є така φ -ція

$$df(x, y) = f_x(x, y)dx + f_y(x, y)dy$$

$$\frac{\partial f_x}{\partial y} = \frac{\partial f_y}{\partial x}$$

$$f_x = \frac{\partial f}{\partial x}, \quad f_y = \frac{\partial f}{\partial y}$$

це ми при диференціюємо і отримуємо

$$\frac{\partial}{\partial y} \frac{\partial f}{\partial x} = \frac{\partial}{\partial x} \frac{\partial f}{\partial y}$$

За таким принципом знайдемо співвідношення

$$\begin{cases} \frac{\partial T}{\partial V} = -\frac{\partial P}{\partial S} & \frac{\partial S}{\partial P} = -\frac{\partial V}{\partial T} \\ \frac{\partial S}{\partial V} = \frac{\partial P}{\partial T} & \frac{\partial T}{\partial P} = \frac{\partial V}{\partial S} \end{cases}$$

Визначимо термодинамічний потенціал F через велику статистичну суму

$$F = E - TS$$

$$\text{Екстрона } S = -k_0 \sum_n \omega_n \ln \omega_n = -k_0 \sum_n \frac{e^{-\frac{E_n}{k_0 T}}}{Z} \cdot \ln \left[\frac{e^{-\frac{E_n}{k_0 T}}}{Z} \right]$$

$$S = \frac{E}{T} + k_0 \ln Z$$

Розподіл Гібса, $w_n = \frac{1}{Z} e^{-\frac{E_n}{k_0 T}}$, якщо вираховуємо Z через вільну енергію F , то

$$w_n = e^{\frac{F - E_n}{k_0 T}}$$

де $F > E_n$. Вираз () < 1 коли $F < \min \{E_n\}$

Гюккасеми зв'язок великої статистичної суми з її малими термодинамічними розподілами F, E, G, H

$$F = -k_0 T \ln Z$$

$$E = k_0 T^2 \frac{\partial}{\partial T} \ln Z$$

$$G = k_0 T \left(V \frac{\partial}{\partial V} - 1 \right) \ln Z$$

$$H = k_0 T \left(T \frac{\partial}{\partial T} + V \frac{\partial}{\partial V} \right) \ln Z$$

Термодинамічні флуктуації

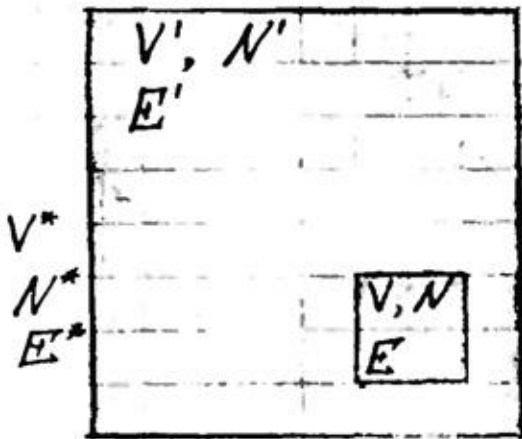
Нехай у нас є велика замкнута система, вона займає об'єм $V^* = \text{const}_1$

В цьому об'ємі є частинки, їх кількість не змінюється

$$N^* = \text{const}_2$$

Енергія цієї системи також незмінна $E^* = \text{const}_3$.

Виділимо в цій системі малу підсистему, яка займає об'єм V , має N частинок, енергію її E .



Кількість частинок в цій малій підсистемі є фіксованою $N = \text{const}_4$

V' - об'єм термостата, де його енергія E' , кількість частинок N'

$$E' \sim E^* \gg E$$

$$V' \sim V^* \gg V$$

$$N' \sim N^* \gg N$$

Для канонічного ансамблю...

микроканонічній розподілі І, Бса,
 якщо $x = \{x_1, x_2, \dots\}$ - деяка величина, що характеризує
 систему тоді

$$\omega(E^*, x) = C_0 \Omega^*(E^*, x) \quad (2)$$

Ентропія

$$\begin{aligned} S &= k_0 \ln \Omega \\ S' &= k_0' \ln \Omega' \\ S^* &= k_0 \ln \Omega^* \end{aligned} \quad (3)$$

Підставивши (3) у (2) замінимо.

$$\omega(x) = C_0 e^{\frac{S^*}{k_0}} \quad (4)$$

Надам фіксований параметр E^* не змінимо

$$S^* = S + S' \quad (5)$$

покажемо $S = S_0 + \Delta S$
 $S' = S'_0 + \Delta S'$

тоді
$$\omega(x) = C_0 e^{\frac{S_0 + S'_0}{k_0}} e^{\frac{\Delta S + \Delta S'}{k_0}} \quad (6)$$

Змінний параметр системи x замінимо, як
 $x = x_0 + \Delta x \quad (7)$

де x_0 - рівноважне значення
 Δx - змінна (флуктуація)

У виразі (6) зробимо позначення $\omega(x_0) = C_0 e^{\frac{S_0 + S'_0}{k_0}} \quad (8)$
 а $e^{\frac{\Delta S + \Delta S'}{k_0}} = \Delta \omega(x_0, \Delta x) \quad (9)$

$\Delta \omega(x_0, \Delta x)$ - ймовірність відхилення від рівноважного
 стану, яка визначає флуктуацію.

Розкладемо $E(S, V)$ в ряд

$$\begin{aligned} \Delta E(S, V) &= \left(\frac{\partial E}{\partial S}\right)_0 \Delta S + \left(\frac{\partial E}{\partial V}\right)_0 \Delta V + \frac{1}{2} \left[\left(\frac{\partial^2 E}{\partial S^2}\right)_0 \Delta S^2 + \right. \\ &\left. + 2 \left(\frac{\partial^2 E}{\partial S \partial V}\right)_0 \Delta S \Delta V + \left(\frac{\partial^2 E}{\partial V^2}\right)_0 \Delta V^2 \right] \quad (10) \end{aligned}$$

А ми уже знаємо, що $\frac{\partial E}{\partial S} = T$, $\frac{\partial E}{\partial V} = -P$ (11)

Враховуючи ці вирази перенішемо (10)

$$\Delta E(S, V) = T_0 \Delta S - P_0 \Delta V + \frac{1}{2} \left[\left(\frac{\partial T}{\partial S}\right)_0 \Delta S^2 + \left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_0 \Delta S \Delta V - \right.$$

$$-\left(\frac{\partial P}{\partial S}\right)_0 \Delta S \Delta V - \left(\frac{\partial P}{\partial V}\right) \Delta V^2 \quad (12)$$

Сравнимо выраж (12)

$$\Delta E(S, V) = T_0 \Delta S - P_0 \Delta V + \frac{1}{2} \left[\left\{ \left(\frac{\partial T}{\partial S}\right)_0 \Delta S + \left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_0 \Delta V \right\} \Delta S - \left\{ \frac{\partial P}{\partial V} \Delta V + \frac{\partial P}{\partial S} \Delta S \right\} \Delta V \right] \Delta T \quad (13)$$

Отсюда

$$\Delta E(S, V) = T_0 \Delta S - P_0 \Delta V + \frac{1}{2} [\Delta T \Delta S - \Delta P \Delta V] \quad (14)$$

Две термодинамики

$$\Delta E' = T_0' \Delta S' - P_0' \Delta V' + \frac{1}{2} [\Delta T' \Delta S' - \Delta P' \Delta V'] \quad (15)$$

Выведем условия равновесия $T_0 = T_0'$, $P_0 = P_0'$ (16)
 Выведем из (14) та (15) ΔS и $\Delta S'$

$$\Delta S = \frac{1}{T_0} [\Delta E + P_0 \Delta V - \frac{1}{2} \Delta T \Delta S + \frac{1}{2} \Delta P \Delta V] \quad (17)$$

$$\Delta S' = \frac{1}{T_0'} [\Delta E' + P_0' \Delta V' - \frac{1}{2} (\Delta T' \Delta S' + \frac{1}{2} \Delta P' \Delta V')] \quad (18)$$

Нас интересует ΔS и $\Delta S'$
 Введем $E^* = E + E'$
 $V^* = V + V'$

$$\Delta E + \Delta E' = 0 \quad (19)$$

$$\Delta V + \Delta V' = 0$$

Выводим условия консервативности, из $\Delta E = -\Delta E'$
 $\Delta V' = -\Delta V$

Отсюда

$$\Delta S + \Delta S' = \frac{1}{2T_0} [\Delta P \Delta V - \Delta T \Delta S + \Delta P' \Delta V' - \Delta T' \Delta S']$$

Подставим (10) в (9)

$$\Delta W = \exp \left[\frac{(\Delta P \Delta V - \Delta T \Delta S) + (\Delta P' \Delta V' - \Delta T' \Delta S')}{2kT_0} \right] \quad (20)$$

гла доказки тут не требуются
 выводим, из этого ΔP и $\Delta P'$

$$|\Delta p| \sim \left| \frac{\Delta V}{V} \right| \quad |\Delta p'| \sim \left| \frac{\Delta V'}{V'} \right| = \left| \frac{\Delta V}{V'} \right|$$

так як $V' > V$ то $|\Delta p| \gg |\Delta p'|$ (22)
 так само

$$|\Delta T| \sim \left| \frac{\Delta E}{E} \right| \quad |\Delta T'| \sim \left| \frac{\Delta E'}{E'} \right| = \left| \frac{\Delta E}{E'} \right|$$

отже $|\Delta T| \gg |\Delta T'|$ (23)

Сторониємо ΔS та $\Delta S'$

$$\Delta S = \frac{1}{T_0} [\Delta E + p_0 \Delta V] \quad (24)$$

$$\Delta S' = \frac{1}{T_0} [\Delta E' + p_0 \Delta V']$$

Так як $\Delta E = -\Delta E'$ та $\Delta V = -\Delta V'$ то

$$\Delta S = \frac{1}{T_0} [\Delta E + p_0 \Delta V]$$

$$\Delta S' = \frac{1}{T_0} [-\Delta E - p_0 \Delta V]$$

Отже $\Delta S' = -\Delta S$ (25)

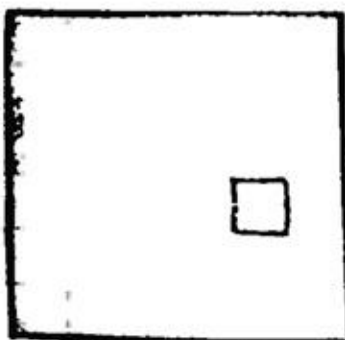
Зробивши підстановку і скоротивши вираз (21) одержали

$$\Delta \omega = \exp \left[\frac{\Delta p \Delta V - \Delta T \Delta S}{2k_0 T} \right] \quad (26)$$

головка формула термодинамічної флуктуації

Застосування головної формули термодинамічної флуктуації

Нехай y має деяку систему в якій знаходиться мала підсистема в якій $N \gg 1$



$$\Delta \omega(x) \sim \exp \left[-\frac{(x - \bar{x})^2}{2\sigma_x^2} \right]$$

$$\Delta x = x - \bar{x}$$

Узгладивши формулу (1) на виражок, якщо у нас є фл. квантени змінні

$$\Delta \mathcal{W}(x, y) \sim \exp \left[-\frac{(\Delta x)^2}{2a_x^2} - \frac{(\Delta y)^2}{2a_y^2} \right] \quad (2)$$

тут $a_x^2 \equiv \langle (\Delta x)^2 \rangle$
 $a_y^2 \equiv \langle (\Delta y)^2 \rangle$ (3)

Візьмемо замість x та y конкретні величини T та V . Розкладемо величину ΔP по квантованих змінних T та V .

$$\Delta P = \left(\frac{\partial P}{\partial T} \right)_V \Delta T + \left(\frac{\partial P}{\partial V} \right)_T \Delta V \quad (4)$$

аналогічно $\Delta S = \left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_V \Delta T + \left(\frac{\partial S}{\partial V} \right)_T \Delta V$ (4')

Підставимо ці величини в формулу (26) попередньої теми.

$$\Delta \mathcal{W} = \exp \left[\frac{1}{2k_0 T} \left[\left(\frac{\partial P}{\partial T} \right)_V \Delta T \Delta V + \left(\frac{\partial P}{\partial V} \right)_T (\Delta V)^2 - \left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_V (\Delta T)^2 - \left(\frac{\partial S}{\partial V} \right)_T \Delta V \right] \right] \quad (5)$$

Оскільки $\left(\frac{\partial P}{\partial T} \right)_V = \left(\frac{\partial S}{\partial V} \right)_T$ скоротивши (6)

перенесли вираз (5) у вигляді

$$\Delta \mathcal{W} = \exp \left[\frac{1}{2k_0 T} \left\{ \left(\frac{\partial P}{\partial V} \right)_T (\Delta V)^2 - \left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_V (\Delta T)^2 \right\} \right] \quad (7)$$

Вираз (2) у змінних ΔV та ΔT

$$\Delta \mathcal{W} = \exp \left[-\frac{\Delta V^2}{2\langle (\Delta V)^2 \rangle} - \frac{\Delta T^2}{2\langle (\Delta T)^2 \rangle} \right] \quad (8)$$

Порівнявши (8) і (7) ми одержали

$$\begin{cases} \langle (\Delta V)^2 \rangle = -k_0 T \left(\frac{\partial V}{\partial P} \right)_T \\ \langle (\Delta T)^2 \rangle = \frac{k_0 T^2}{T \left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_V} = \frac{k_0 T^2}{C_V} \end{cases} \quad (9)$$

Застосуємо ці формули для ідеального одноатомного газу

$$PV = k_0 NT \quad (10)$$

Теплоемкость для идеального газа

$$C_V = \frac{3}{2} Nk_0 \quad (11)$$

Отсюда

$$V = \frac{k_0 NT}{P} \quad (12)$$

$$\left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_T = -\frac{k_0 NT}{P^2} \quad (13)$$

Використовуючи формули (9) запишемо.

$$\frac{\langle(\Delta V)^2\rangle}{V^2} = \frac{k_0^2 NT^2}{P^2 V^2} = \frac{k_0^2 NT^2}{k_0^2 N^2 T^2} = \frac{1}{N} \quad (14)$$

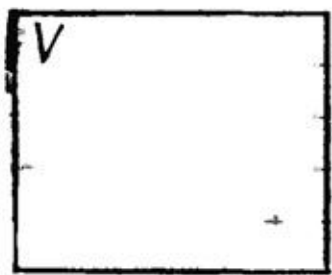
Аналогічно, здійснивши такі операції одержимо

$$\frac{\langle(\Delta T)^2\rangle}{T^2} = \frac{2}{3N} \quad (15)$$

$$\delta_N = \frac{1}{\sqrt{N}}, \quad \delta_T = \sqrt{\frac{2}{3}} \frac{1}{\sqrt{N}}$$

Розглянемо систему для якої $V = \text{const}$

Потривимо як буде змінюватися величини S та N



Розкладемо

$$\Delta E(S, N) = \left(\frac{\partial E}{\partial S}\right)_0 \Delta S + \left(\frac{\partial E}{\partial N}\right)_0 \Delta N + \frac{1}{2} \left[\left(\frac{\partial^2 E}{\partial S^2}\right)_0 \Delta S^2 + 2 \left(\frac{\partial^2 E}{\partial S \partial N}\right)_0 \Delta S \Delta N + \left(\frac{\partial^2 E}{\partial N^2}\right)_0 \Delta N^2 \right]$$

Як завжди

$$\frac{\partial E}{\partial S} = T \quad \frac{\partial E}{\partial N} = \mu$$

Тому перепишемо

$$\Delta E = T \Delta S + \mu \Delta N + \frac{1}{2} \left[\left(\frac{\partial T}{\partial S}\right)_0 \Delta S^2 + \left(\frac{\partial T}{\partial N}\right)_0 \Delta S \Delta N + \left(\frac{\partial \mu}{\partial S}\right)_0 \Delta S \Delta N + \left(\frac{\partial \mu}{\partial N}\right)_0 \Delta N^2 \right]$$

так, як $\left(\frac{\partial T}{\partial S}\right) \Delta S + \left(\frac{\partial T}{\partial N}\right) \Delta N = \Delta T(S, N)$

і $\left(\frac{\partial \mu}{\partial S}\right) \Delta S + \left(\frac{\partial \mu}{\partial N}\right) \Delta N = \Delta \mu(S, N)$

то вираз () можна переписати

$$\Delta E = T \Delta S + \mu \Delta N + \frac{1}{2} [\Delta T \Delta S + \Delta \mu \Delta N]$$

Вираз () у

$$\Delta \mathcal{Z}(S, N) = \exp \left[\frac{\Delta T \Delta S + \Delta \mu \Delta N}{2 k_0 T} \right]$$

Флуктуації в квантових системах
Розглянемо Бозе систему

$$\langle N_m \rangle = \frac{1}{e^{\frac{E_m - \mu}{k_0 T}} - 1} \quad (1)$$

Середня кількість частинок в одному квантовому стані $\Delta \langle N \rangle = k_0 T \frac{\partial \ln \mathcal{Z}}{\partial \mu}$ (2)

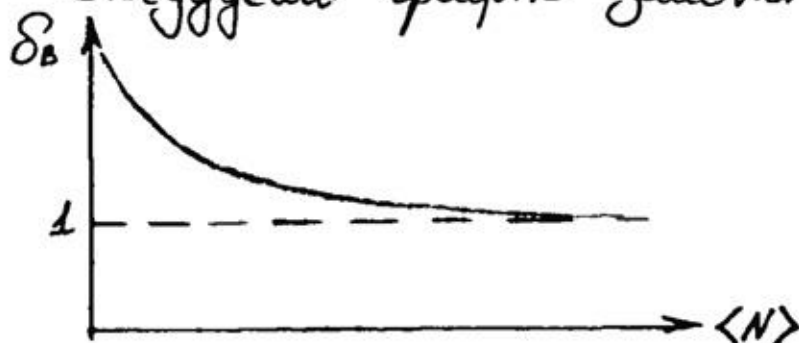
$$\langle (\Delta N)^2 \rangle = k_0 T \frac{\partial \langle N \rangle}{\partial \mu} \quad (3)$$

$$\langle (\Delta N)^2 \rangle = \langle N \rangle (1 + \langle N \rangle) \quad (4)$$

Відносна флуктуація для Бозе частинок на певній орбіталі

$$\delta_B = \sqrt{\frac{\langle (\Delta N)^2 \rangle}{\langle N \rangle^2}} = \sqrt{\frac{1 + \langle N \rangle}{\langle N \rangle}} \quad (5)$$

Побудуємо графік залежності $\delta_B(\langle N \rangle)$



В Бозе системах флуктуації менших ніж сто виступають не дуже

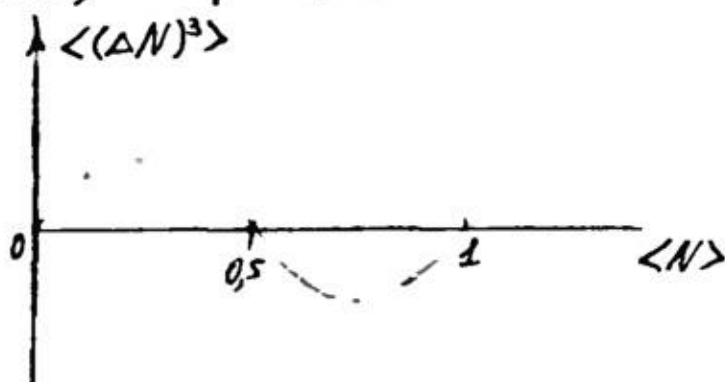
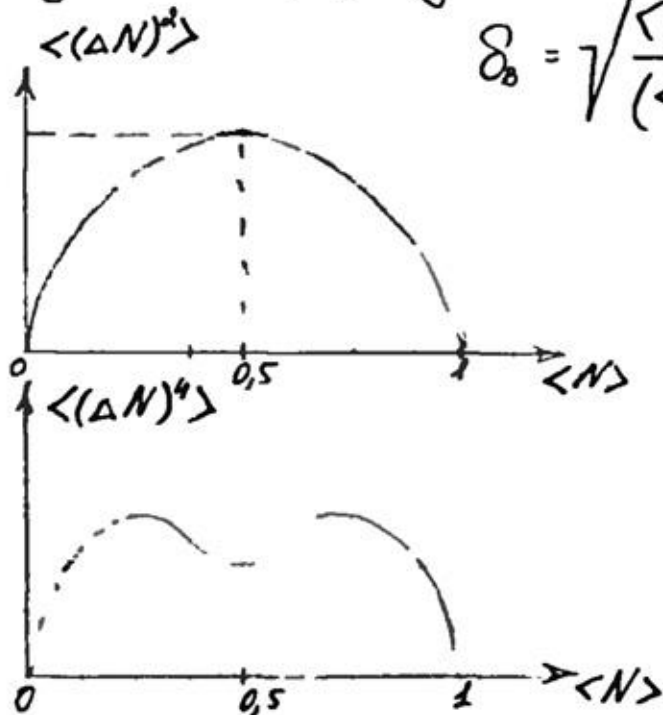
Для флуктуаций в ферми системах

$$\langle N_m \rangle = \frac{1}{e^{\frac{E_m - \mu}{k_0 T}} + 1}$$

Для них систем $\langle (\Delta N)^2 \rangle = \langle N \rangle (1 - \langle N \rangle)$

Важности флуктуация.

$$\delta_0 = \sqrt{\frac{\langle (\Delta N)^2 \rangle}{\langle N \rangle^2}} = \sqrt{\frac{1 - \langle N \rangle}{\langle N \rangle}}$$

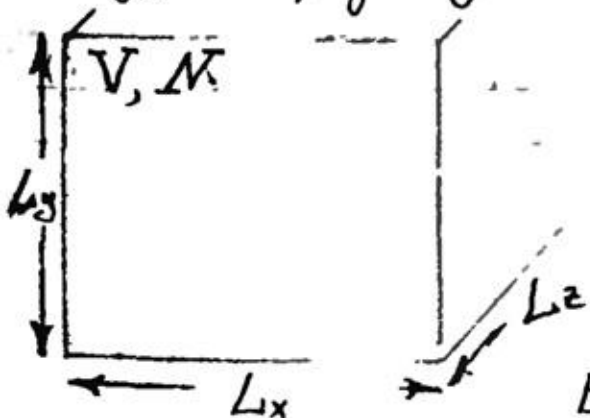


Идеальный классический газ

Идеальным называется газ для которого энергии вращательные или гравитационные намного меньше энергии частицы $U_{в} \ll \bar{E}$ (1)

Классический газ - $a \gg \lambda_0$ (средние вращательные или гравитационные энергии больше энергии де Бройля)

Будем рассуждать газ для которого $a \gg \lambda_0$ (2)



Возьмем выскоч в энергию системы вы одной частицы. Возьмем величину статистической суммы для одной частицы.

$$\mathcal{Z}_1 = \sum_n e^{-\frac{E_n}{kT}} \quad (3)$$

E_n - энергия n-й частицы для

одной частицы

Одночастичный стик описывается набором квантовых чисел n ($\Omega_n = 1$)

Энергия частицы в этой яме может быть записана.

$$E(n_x, n_y, n_z) = \frac{\pi^2 \hbar^2}{2m} \left[\frac{n_x^2}{L_x^2} + \frac{n_y^2}{L_y^2} + \frac{n_z^2}{L_z^2} \right] \quad (4)$$

Возьмем более подробно математическую сумму

$$\begin{aligned} Z_1 &= \sum_{n_x} \sum_{n_y} \sum_{n_z} \exp \left[-\frac{\pi^2 \hbar^2}{2mk_B T} \left(\frac{n_x^2}{L_x^2} + \frac{n_y^2}{L_y^2} + \frac{n_z^2}{L_z^2} \right) \right] \\ &= Z_1^{(x)} Z_2^{(y)} Z_3^{(z)} \quad (5) \end{aligned}$$

Квантовые числа n_x, n_y, n_z принимаются от $-\infty$ до $+\infty$, отсюда суммирование будем от $-\infty$ до $+\infty$.

Запишем одну из сумм $Z_1^{(x)} = \sum_{n_x} \exp \left[-\frac{\pi^2 \hbar^2}{2mL_x^2} \frac{n_x^2}{k_B T} \right] \quad (6)$

Аналогично можно записать еще $Z_2^{(y)}, Z_3^{(z)}$.

Введем параметры $\mathcal{A}_i = \frac{\pi^2 \hbar^2}{2mk_B T L_i^2} \quad (7)$

где $i = x, y, z$
Величина \mathcal{A}_i за корректных условий будет иметь порядок $\sim 10^{-10}$
Нормировочные условия. $L_i \approx 1 \text{ см}$, $T \approx 300 \text{ К}$, $m \approx m_0$
Тогда величину математической суммы перепишем в виде

$$Z_1^{(x)} = \sum_{n_x} e^{-\mathcal{A}_x n_x^2} \quad (8)$$

Запишем сумму по интегралу.

Для этого представим ее, принимая форму (8) на $\Delta n_x \sqrt{\mathcal{A}_x}$:

$$Z_1^{(x)} = \frac{1}{\Delta n_x \sqrt{\mathcal{A}_x}} \sum_{n_x} e^{-\mathcal{A}_x n_x^2} \Delta n_x \sqrt{\mathcal{A}_x}$$

Введем замену $\Delta U_x = \sqrt{\mathcal{A}_x} \Delta n_x$
 $U_x = \sqrt{\mathcal{A}_x} n_x$

Тоді $\chi_1^{(n)} = \frac{1}{\sqrt{A_x}} \sum_{u_x} e^{-u_x^2} \Delta u_x$ (9)

Δu_x - перед сумою в знаменнику не пишемо, тому, що воно рівне одиниці

Тоді $\chi_1^{(n)} \approx \frac{1}{\sqrt{A_x}} \int_{-\infty}^{+\infty} e^{-u_x^2} du_x = \sqrt{\frac{\pi}{A_x}}$ (10)

Тепер запишемо загальну статистичну суму

$\chi_1 = \frac{\mathcal{I}^{3/2}}{\sqrt{A_x A_y A_z}} \Rightarrow$ з врахуванням виразу (7) $\Rightarrow \underbrace{L_x L_y L_z}_V \left(\frac{2mk_0T}{\pi h^2} \right)^{3/2}$ (11)

Перепишемо цей результат більш стисло:

$\chi_1 = V \left(\frac{2mk_0T}{\pi h^2} \right)^{3/2}$ (12)

Отже середня енергія однієї частинки

$E_1 = \langle E_1 \rangle = k_0 T^2 \frac{\partial}{\partial T} \ln \chi_1$ (13)

Зробимо підстановку χ_1 .

$E_1 = k_0 T^2 \frac{\partial}{\partial T} \left[\ln V + \frac{3}{2} \ln T + \frac{3}{2} \ln \left(\frac{2mk_0}{\pi h^2} \right) \right] =$
 $= k_0 T^2 \frac{3}{2T} = \frac{3}{2} k_0 T$

$E_1 = \frac{3}{2} k_0 T$ (14)

Отже для енергії газу можна записати

$E = \frac{3}{2} N k_0 T$ (15)

Розширимо тиск.

Рівняєк у загальній тиск від однієї частинки

$P_1 = k_0 T \frac{\partial}{\partial V} \ln \chi_1$ (16)

$$P_1 = k_0 T \frac{\partial}{\partial V} \left[\ln V + \frac{3}{2} \ln T + \frac{3}{2} \ln \left(\frac{dm k_0}{\pi \hbar^2} \right) \right] =$$

$$= k_0 T \frac{1}{V} \quad (17)$$

$$P_1 = \frac{k_0 T}{V}$$

Оскільки загальний тиск газу, це

$$P = N P_1$$

то.

$$P = \frac{N k_0 T}{V} \quad (18)$$

Отже ми одержали рівняння ідеального класичного газу:

$$PV = N k_0 T \quad (19)$$

Хімічний потенціал та ентропія ідеального класичного газу.

Нехай у нас є якась квантова система (або Бозе або Фермі-система), тоді середнє кількість частинок

$$\langle n_k \rangle = \frac{1}{e^{\frac{E_k - \mu}{k_0 T}} \pm 1} \quad (1)$$

$$\sum_k \langle n_k \rangle = N \quad (2)$$

k - одночастинкова орбіталь
 E_k - енергія однієї частинки

Підставимо (1) в (2):

$$\sum_k e^{\frac{\mu - E_k}{k_0 T}} = N \quad (3)$$

$$e^{\frac{\mu}{k_0 T}} \left(\sum_k e^{-\frac{E_k}{k_0 T}} \right) = N \quad (4)$$

тут $e^{\frac{\mu}{k_0 T}} = \frac{N}{Z_1}$

Выразимось звезде химический потенциал μ

$$\mu = k_0 T \ln\left(\frac{N}{Z_1}\right) \quad (5)$$

Подставим $Z_1 \sim V$ у (5)

$$\mu = k_0 T \ln\left(\frac{V_0'}{V_1}\right) \quad (6)$$

V_1 - средний объем у разрыхленку на одну частицу.

$$V_1 = \frac{V}{N}, \quad V_0' = \left[\frac{2\pi\hbar^2}{mk_0T}\right]^{\frac{3}{2}} \quad (7)$$

V_0' - квантовый объем (это величина имеет размерность объема и входит не аддитивно, а умножительно)

Выразимось среднюю длину волны де Бройля атомов.

$$\bar{\lambda}_B = \frac{h}{p_0} = \frac{h}{m\bar{v}_0} = \sqrt{\frac{h^2}{3k_0Tm}} \quad (8)$$

Квантовый объем и длина волны де Бройля повязаны между собой $V_B \sim (\bar{\lambda}_B)^3$ (9)

Перейдем до энтропии

$$\left(\frac{\partial S}{\partial N}\right)_{VE} = -\frac{\mu}{T} \quad (10)$$

$$k_0 T = \frac{2}{3} \frac{E}{N} \quad (11)$$

Применим до уравн (6) заменим

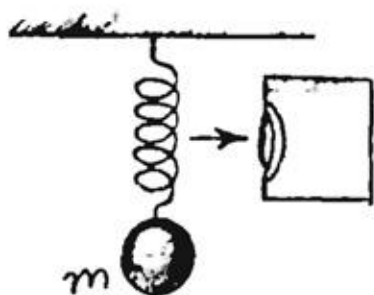
$$\frac{\mu}{T} = k_0 \ln\left(\frac{V_0'}{V_1}\right) \quad (12)$$

Подставим (7), (12) у (10)

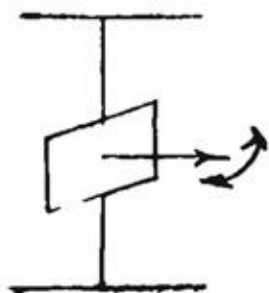
$$\begin{aligned} \left(\frac{\partial S}{\partial N}\right)_{E,V} &= -k_0 \ln\left[\frac{N(3/2\pi\hbar^2 N)^{\frac{3}{2}}}{V(2mE)}\right] = \\ &= -k_0 \ln\left[\frac{N}{V}\left(\frac{3\pi\hbar^2 N}{mE}\right)^{\frac{3}{2}}\right] \quad (13) \end{aligned}$$

Якщо виконується умова $\alpha(T-T_0) > v_0 P_{1,2}^2$ - то буде найбільший інтервал

Вплив флуктуацій на чутливість вимірвальних приладів



Вплив флуктуацій на чутливість вимірвальних приладів можна розглядати вживши як приклад таку систему:
пружина з масою і вимірвальний прилад, який фіксує флуктуації



Випадок підтяжки
Іка ймовірність того, що дзеркальце повернеться на кут α ?

$$P(\alpha) = C_0 e^{-\frac{U(\alpha)}{k_0 T}}$$

$$U(\alpha) = \frac{\delta \alpha^2}{2}$$

Тоді:

$$\langle (\Delta \alpha)^2 \rangle = \int_{-\pi}^{\pi} (\alpha - \alpha_0)^2 P(\alpha) d\alpha$$

Отже, демо $\alpha_0 = 0$ (немає відхилень)

$$\langle (\Delta \alpha)^2 \rangle = C_0 \int_{-\pi}^{\pi} \alpha^2 e^{-\frac{\delta \alpha^2}{2k_0 T}} d\alpha = \frac{k_0 T}{\delta}$$

Визначимо середню енергію на одну ступінь вільності.

$$E_1 = \frac{k_0 T}{2}$$

$$E_1 = \langle U(\alpha) \rangle = \frac{\delta}{2} \langle \alpha^2 \rangle$$

Отже

$$\frac{k_0 T}{2} = \frac{\delta}{2} \langle \Delta \alpha^2 \rangle$$

В усіх вимірвальних приладах на одну ступінь вільності припадає енергія $E_1 = \frac{k_0 T}{2}$

Продифференцируем

$$\int_0^N \left(\frac{\partial S}{\partial N} \right)_{EN} dN = S(N, E, V) - \underline{S(0, E, V)} \quad (14)$$

Отсюда

$$S(N, E, V) = -k_0 \int_0^N \ln \left[\frac{N'}{V} \left(\frac{3\pi \hbar^2 N'}{mE} \right)^{\frac{3}{2}} \right] dN'$$

$$S(N, E, V) = -k_0 \int_0^N \left\{ \frac{5}{2} \ln N' + \ln \left(\frac{1}{V} \left(\frac{3\pi \hbar^2}{mE} \right)^{\frac{3}{2}} \right) \right\} dN'$$

Поскольку $\int_0^N \ln N' dN' = N \ln N - N$

знаем что $S(N, E, V) = -\frac{5}{2} k_0 N (\ln N - 1) - N k_0 \ln \left[\frac{1}{V} \left(\frac{3\pi \hbar^2}{mE} \right)^{\frac{3}{2}} \right]$

Перейдем до новых значений (вз E, V до T, V) (15)

$$S(N, T, V) = k_0 N \left\{ \ln e^{\frac{5}{2}} + \ln \left[\frac{V}{V_0 N} \right] \right\} \quad (16)$$

Перепишем (16) ввввв новые квантовый объем $V_0 = \frac{V_0'}{e^{5/2}}$ (17)

$$S(N, T, V) = k_0 N \ln \left[\frac{V}{V_0 N} \right] \quad (18)$$

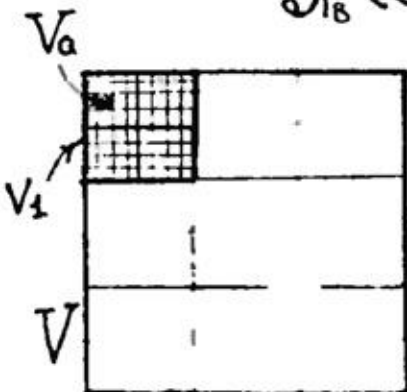
Поскольку $S = k_0 \ln \Omega$ (19)

Сопоставив (18) и (19) определим ступень вырождения для идеального классического газа

$$\Omega = \left(\frac{V}{NV_0} \right)^N \quad (20)$$

также $\Omega = \left(\frac{V_1}{V_0} \right)^N$ - ступень вырождения для N частинок

$\lambda_B \ll a$, $V_1 \sim a^3$



$$V_0 \ll V_1 \quad (21)$$

$$\Omega = \left(\frac{V_1}{V_0}\right)^N \gg 1 \quad (22)$$

Теплоемкость при постоянном объеме

$$C_V = \left(\frac{\partial Q}{\partial T}\right)_V = T \left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_V \quad (23)$$

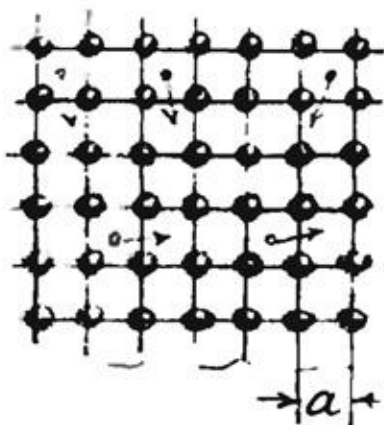
Подставим (18) в (23)

$$\begin{aligned} C_V &= T \frac{\partial}{\partial T} \left[k_0 N \left\{ \ln\left(\frac{V}{N}\right) - \ln\left(V_0 \frac{\text{const}}{T^{3/2}}\right) \right\} \right]_V = \\ &= k_0 T N \frac{\partial}{\partial T} \left(\text{const} + \frac{3}{2} \ln T \right)_V = \frac{3}{2} N k_0 T \frac{1}{T} = \\ &= \frac{3}{2} N k_0 \quad (24) \end{aligned}$$

$$\frac{\partial S}{\partial E} = \frac{1}{T} \quad (25)$$

Идеальный Ферми-газ

Рассмотрим электроны в металле
Электроны будем рассматривать как вольные
частицы



Решение Шредингера в
каждой ячейке

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \Delta \Psi + W(\vec{r}) \Psi = E \Psi$$

Соседние атомы образуют
граду, это же итают
электроны, еки еильно
взаимодействут с атомами

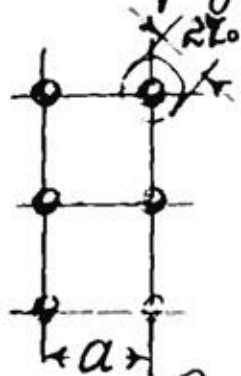
$$T \sim V_0 \sim \frac{2e_0^2}{a}$$

T - кинетическая энергия

V_0 - энергия взаимодействия

Введем в рассмотрение те же параметры

z_0 - радіус локалізації електрона



- $z_0 \gg a$ - метал
- $z_0 \ll a$ - діелектрик
- $z_0 \sim a$ - напівпровідник

Розглянемо випадок $z_0 \gg a$, характерний для кристалів з металевими зв'язками

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \left(\frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} + \frac{\partial^2}{\partial z^2} \right) \psi(\vec{r}) = E \psi(\vec{r}) \quad (1)$$

Частинний розв'язок цього рівняння, неперервний у всьому просторі, зобразується плоскою хвилею

$$\psi_{\vec{k}}(\vec{r}) = C e^{i\vec{k}\vec{r}} \quad (2)$$

Щоб ψ була неперервною, вона повинна перетворюватися в нуль і на границі області $\psi|_r=0$.

Цей умові задовільняє наступна лінійна комбінація плоских хвиль:

$$\psi = C_1 \sin(k_x x) \sin(k_y y) \sin(k_z z) \quad (4)$$

Отже ми одержали дискретний спектр енергій E , однак при великих розмірах області рівні розширені дуже густо. Такий спектр називається квазідискретним, або квазі-неперервним. Він з'являється при підрахунку кількості рівнів в даному інтервалі енергій.

На практиці найчастіше користуються квазідискретним спектром вільної частинки, на рух якої накладається так звана умова циклічності. Ця умова вимагає періодичності ψ -функції з періодами L_x, L_y, L_z , віднесеними в напрямках осей x, y, z .

$$\psi(x, y, z) = \psi(x + L_x, y, z) = \psi(x, y + L_y, z) = \psi(x, y, z + L_z)$$

При великих (макроколических) значеннях L_x, L_y, L_z картинка перетворюється в неперервну

Буде усе квазінеперервним. Тоді розв'язок рівняння (1) знову зобразимося плоскою х-хвилею (2), але для співпадіння значень функції в точках x і $x + L_x$ необхідно, щоб $e^{2ik_x L_x} = 1$

$$\psi = c e^{ik_x x} = c e^{ik_x (x + L_x)} \quad (6)$$

і відповідно $k_x = \frac{2\pi}{L_x} n_x$, n_x - ціле число

Аналогічно, $k_y = \frac{2\pi}{L_y} n_y$, $k_z = \frac{2\pi}{L_z} n_z$.

$$k_i = \frac{2\pi}{L_i} n_i \quad (7)$$

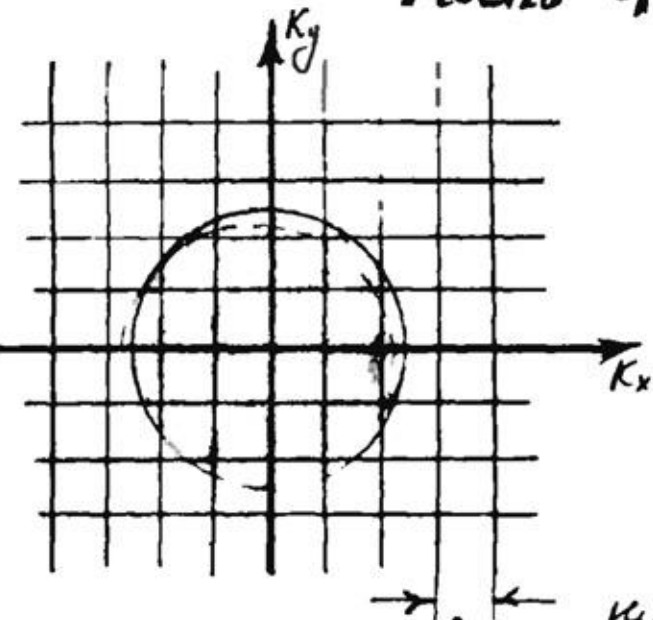
Підставивши хвильову функцію в рівняння Шредінгера одержимо рівні енергій:

$$E(k_x, k_y, k_z) = \frac{\hbar^2 (k_x^2 + k_y^2 + k_z^2)}{2m} \quad (8)$$

$$E(n_x, n_y, n_z) = \frac{(2\pi)^2 \hbar^2}{2m L^2} [n_x^2 + n_y^2 + n_z^2] \quad (9)$$

Рівні (9) розширені в чотири рази рідше, ніж рівні для (4) і числа n_x, n_y, n_z можуть мати будь-які знаки. Властивості циклічності ψ -функції можна ще інтерпретувати таким чином: вважати, що коли частинка досягає граней $x = L_x$ і виходить за межі даної області циклічності, на протилежній їй стороні навіється така ж частинка з тим же значенням імпульса і т.д.

Рівень Фермі



Розглянемо простір хвильових векторів. Нехай є певна нескінченно глибока яма, яка заповнена електронами. В тривимірному просторі менше, що відкреслює заповнену електронами область буде сфера, об'ємом $\frac{4\pi}{3} k_F^3$, де k_F визначається з умови:

$$E_F = \frac{\hbar^2 k_F^2}{2m}$$

Густина зарядок

$$\rho_0 = \frac{N_s}{V} = \frac{N_s}{\frac{4\pi}{3} L^3} = \frac{3N_s}{4\pi L^3}$$

Тоді $N_s = \rho_0 \frac{4\pi}{3} k_F^3$ - кількість електронів в об'ємі

Замінемо величину кількості атомів на одиницю об'єму

$$N_s = N_0 Z_0 L^3, \quad Z_0 - \text{вмістимість}$$

N_s - кількість електронів в середній сфері

N_0 - кількість атомів в одиниці об'єму

$$\frac{L^3}{4\pi^3} \frac{4\pi}{3} k_F^3 = N_0 Z_0 L^3$$

$$\frac{k_F^3}{3\pi^2} = N_0 Z_0$$

$$\text{Звідси } k_F = (3\pi^2 N_0 Z_0)^{1/3} \quad (4)$$

k_F - радіус сфери Фермі

Підставивши (4) в (1) отримаємо

$$E_F(0) = \frac{\hbar^2}{2m} (3\pi^2 N_0 Z_0)^{2/3} \quad (5)$$

Нехай у нас є одновимірний метал $Z_0 = 1$

Характерна густина іонів $N_0 = 10^{24} \text{ см}^{-3}$

$m \sim m_{\text{вільн. ел.}}$

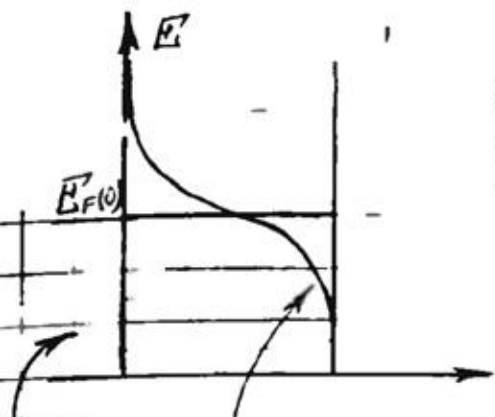
$$\text{Тоді } E_F \sim (1-3) \text{ eV}$$

Врахування внеску вільних електронів в теплоємність

Нехай $Z_0 = 1$ і $Z_0 = 3$;

$N_0 \approx$ однакова

На кожен електрон припадає енергія $\frac{3}{2} k.T$.



Подвижность, как движется стат
электроника с движением темпера-
туры

Статистики майнег не движется

$$a_0(T) \sim \text{const}$$

$$\text{объем } V = \text{const}$$

кривы шоструе ступиць зановиення статив
в цій області зима енергії $\Delta E_s = 0$

Подракуемо домо электрони, как могут
зминюваннн свой стат:

$$n_e^p \sim N_0 z_0 \left(\frac{k_0 T}{E_{FP}} \right) \quad (6)$$

$N_0 z_0$ - загальна кількість електронів

Подракуемо енергю електронної підсистеми,
вона буде складатись з двох частин.

$$E_{el} = E_{el}^0 + \Delta E_{el}^p \quad (7)$$

E_{el}^0 - енергя при $T=0$

$$\Delta E_{el}^p \sim n_e^p k_0 T$$

$$(8)$$

$$C_v = \left(\frac{\partial E}{\partial T} \right)_v$$

Тод внесок електронів в теплоемність

$$C_v^e = \left(\frac{\partial \Delta E_{el}^p}{\partial T} \right)_v \quad (9)$$

$$C_v^e \sim \frac{\partial}{\partial T} \left[k_0 T N_0 z_0 \frac{k_0 T}{E_F} \right] \quad (9')$$

Введемо температуру Фермі $E_F = k_0 T_F$ (10)

$$C_v^e \sim \frac{\partial}{\partial T} \left[k_0 T N_0 z_0 \frac{T}{T_F} \right]$$

$$C_v^e \sim 2 N_0 z_0 k_0 \frac{T}{T_F} \quad (11)$$

Отже ми приходимо до висновку, що
чим більша температура, тим більший
внесок електронів в теплоемність

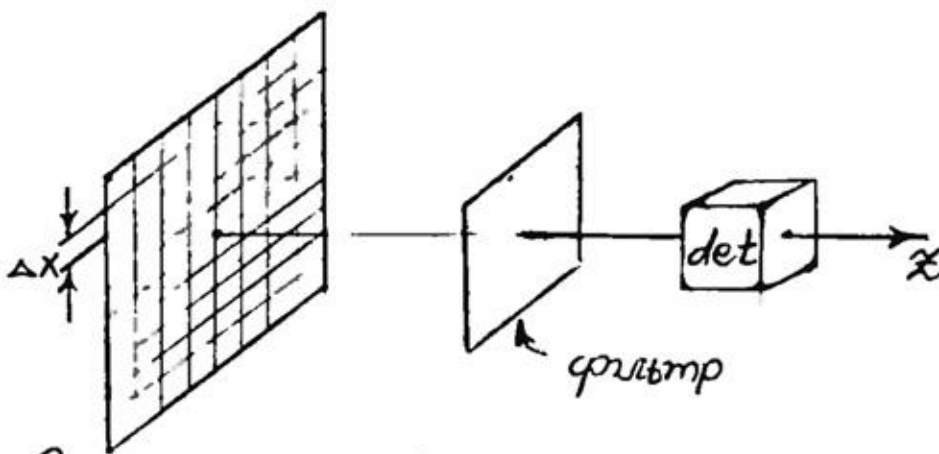
$$C_V^i = \frac{3}{2} N_0 k_0$$

$$\frac{C_V^e}{C_V^i} \sim \frac{4}{3} \chi_0 \left(\frac{T}{T_F} \right)$$

Оскільки $E_F \sim (1-3) \text{ eV}$
то $T_F = \frac{E_F}{k_0} \sim 10^4 \text{ K}$

Тому після підстановки одержимо:
 $\frac{C_V^e}{C_V^i} \sim 10^{-2}$

Статистика теплового випромінювання



Є у нас деяка
підвищена нагріта
до температури T
 $\Delta\omega \ll \omega$ (1)

Розглянемо поверхню на певні точки Δx , які
випромінюють нерезонансно
 $\Delta x \gg \lambda$

Світло яке йде вгору показує в детектор.
Тоді яке спостерігається детектором

$$E(t) = A(t) \cos(\omega_0 t + \varphi(t)) \quad (2)$$

знаючи, що

$$\cos(\alpha + \beta) = \cos \alpha \cos \beta - \sin \alpha \sin \beta$$

перепишемо (2):

$$E(t) = \underbrace{[A(t) \cos \varphi(t)]}_{a(t)} \cos \omega_0 t - \underbrace{[A(t) \sin \varphi(t)]}_{b(t)} \sin \omega_0 t \quad (3)$$

$a(t)$ і $b(t)$ - квадратури каноничні

$$E(t) = a(t) \cos \omega_0 t - b(t) \sin \omega_0 t \quad (4)$$

Враховуємо середню напруженість пучка.
 $\langle E(t) \rangle = 0$ (5)

$$\langle a(t) \rangle = \langle b(t) \rangle = 0 \quad (6)$$

Возьмем за основу известную корреляционную функцию второго порядка $\langle E(t)E'(t+\tau) \rangle \sim I$

$$\langle E(t)E(t+\tau) \rangle = \langle EE_\tau \rangle \quad (7)$$

$$\begin{aligned} \langle EE_\tau \rangle &= \langle (a(t)\cos\omega_0 t - b(t)\sin\omega_0 t)(a(t+\tau)\cos\omega_0(t+\tau) - \\ & - b(t+\tau)\sin\omega_0(t+\tau)) \rangle = \frac{1}{2} [\langle aa_\tau \rangle + \langle bb_\tau \rangle] \cos\omega_0 \tau + \\ & + \frac{1}{2} [\langle ba_\tau \rangle - \langle ab_\tau \rangle] \sin\omega_0 \tau + \frac{1}{2} [\langle aa_\tau \rangle - \langle bb_\tau \rangle] \times \\ & \times \cos(2\omega_0 t + \omega_0 \tau) - \frac{1}{2} [\langle ba_\tau \rangle + \langle ab_\tau \rangle] \sin(2\omega_0 t + \omega_0 \tau) \quad (8) \end{aligned}$$

В стационарном процессе

$$\langle aa_\tau \rangle = \langle bb_\tau \rangle \quad (9)$$

$$\langle ba_\tau \rangle = -\langle ab_\tau \rangle \quad (10)$$

Возьмем внагодок, как $\tau=0$

$$\langle ab \rangle = -\langle ba \rangle = -\langle ab \rangle = 0 \quad (11)$$

Итак в один и тот же маленький промежуток времени a и b не коррелируют между собой

Оскільки a и b независимы, попробуем найти величину a при выпадковом процессе

$$w(a) = C_a \exp\left[-\frac{a^2}{2a_p^2}\right] \quad (12)$$

попробуем найти величину b при выпадковом процессе

$$w(b) = C_b \exp\left[-\frac{b^2}{2b_p^2}\right] \quad (13)$$

$$w(a, b) = w(a)w(b) = C_a C_b \exp\left[-\frac{a^2}{2a_p^2} - \frac{b^2}{2b_p^2}\right] \quad (14)$$

Найдем $\langle a^2 \rangle, \langle b^2 \rangle$:

$$\langle a^2 \rangle = \int w(a) a^2 da = a_p^2 \quad (15)$$

$$\langle b^2 \rangle = \int w(b) b^2 db = b_p^2$$

$$a_p^2 = b_p^2 = \sigma^2 \quad (16)$$

Тогда формулу (14) можно переписать:

$$w(a, b) = w(a)w(b) = C \cdot \exp\left[-\frac{a^2 + b^2}{2\sigma^2}\right] \quad (17)$$

Эти функции нормированы так, чтобы найти коэффициенты C_a и C_b :

$$C_a = \frac{1}{\sqrt{2\pi\sigma^2}} = C_b \quad (18)$$

$$C_0 = \frac{1}{2\pi\sigma_0^2} \quad (19)$$

Отсюда (17) мы имеем:

$$w(a, b) = \frac{1}{2\pi\sigma^2} \exp\left[-\frac{a^2 + b^2}{2\sigma^2}\right] \quad (20)$$

Нам нужно найти функцию

$$w(A, \varphi) = f(A, \varphi) w(a(A, \varphi), b(A, \varphi)) \quad (21)$$

Заменим пределы интегрирования

$$\int_{-\infty}^{\infty} \int_{-\infty}^{\infty} w(a, b) da db = 1 \quad (22)$$

$$\int_0^{\infty} \int_{-\pi}^{\pi} w(A, \varphi) dA d\varphi = 1 \quad (23)$$

Переменим пределы (22):

$$\int_0^{\infty} \int_{-\pi}^{\pi} w(a(A, \varphi), b(A, \varphi)) \frac{\partial(a, b)}{\partial(A, \varphi)} dA d\varphi = 1 \quad (24)$$

$$\frac{\partial(a, b)}{\partial(A, \varphi)} = \begin{vmatrix} \frac{\partial a}{\partial A} & \frac{\partial b}{\partial A} \\ \frac{\partial a}{\partial \varphi} & \frac{\partial b}{\partial \varphi} \end{vmatrix} = \begin{vmatrix} \cos\varphi & \sin\varphi \\ -A\sin\varphi & A\cos\varphi \end{vmatrix} = A\cos^2\varphi + A\sin^2\varphi = A \quad (25)$$

Проделим подстановку в функции нормировки:

$$\int_0^{\infty} \int_{-\pi}^{\pi} \frac{1}{2\pi\sigma^2} e^{-\frac{A^2}{2\sigma^2}} A dA d\varphi = 1$$

$$w(A, \varphi) = \frac{A}{2\pi\sigma^2} e^{-\frac{A^2}{2\sigma^2}} \quad (27)$$

$$w(A, \varphi) = w(A)w(\varphi) \quad (28)$$

Получим функцию

$$w(A) = \int_{-\pi}^{\pi} w(A, \varphi) d\varphi \quad (29)$$

Получим функцию

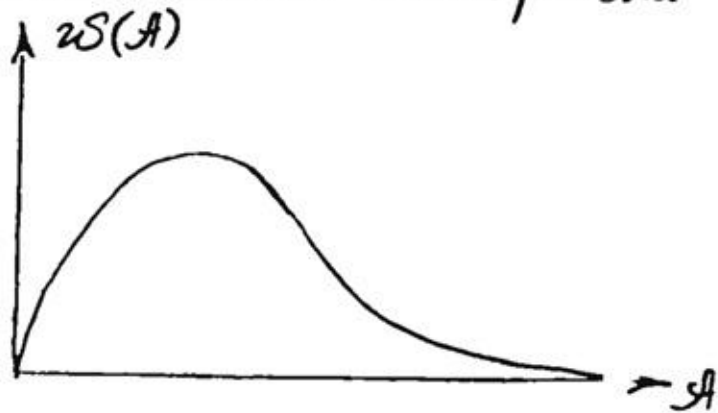
$$w(\varphi) = \int_0^{\infty} w(A, \varphi) dA \quad (30)$$

Отже

$$w(\varphi) = \frac{1}{2\pi} \int_0^{\infty} e^{-\frac{A^2}{2\sigma^2}} \frac{d(A^2)}{2\sigma^2} = \frac{1}{2\pi} \quad (31)$$

$$w(A) = \frac{A}{\sigma^2} e^{-\frac{A^2}{2\sigma^2}} \quad (32)$$

Заменимть ймовірності $w(A)$



Перейдемо до ймовірності
Нам потрібно знати $w(I)$

$$I = C_1 \langle E^2(t) \rangle_t = C_1 \langle \langle E^2(t) \rangle_A \rangle_{\varphi} \quad (33)$$

$$E(t) = A(t) \cos(\omega_0 t + \varphi(t))$$

може усереднити $E(t)$ замінено

$$\langle \langle E^2(t) \rangle_A \rangle_{\varphi} = \langle A^2(t) \rangle \underbrace{\langle \cos^2(\omega_0 t + \varphi(t)) \rangle_{\varphi}}_{\frac{1}{2}} \quad (34)$$

Тоді можемо замінити

$$\langle I \rangle = \frac{C_1}{2} \langle A^2 \rangle_A \quad (35)$$

Нехай ми усереднимо тільки по φ

$$I = C_1 \langle E^2(t) \rangle_{\varphi} = C_1 A^2 \langle \cos^2(\omega_0 t + \varphi) \rangle_{\varphi} = \frac{C_1}{2} A^2 \quad (36)$$

Ймовірності $w(I)$ та $w(A)$ пов'язані деяким зв'язком
між собою

$$w(I) \sim w(A) f_1(A)$$

Зробимо припущення

$$\int_0^{\infty} w(I) dI = 1$$

Зробимо підстановку dI в зумовленні припущення

$$\int_0^{\infty} w(I) \frac{C_1}{2} 2A dA = 1 \quad (37)$$

З іншої боку з умови $\int_0^{\infty} w(A) dA = 1$ маємо

$$\int_0^{\infty} \frac{A}{\sigma^2} e^{-\frac{A^2}{2\sigma^2}} dA = 1 \quad (38)$$

$$\mathcal{A}^2 = \frac{2I}{c_1} \quad (39)$$

$$w(I) c_1 \mathcal{A} = \frac{\mathcal{A}}{\sigma^2} e^{-\frac{\mathcal{A}^2}{2\sigma^2}}$$

а отже

$$w(I) = \frac{1}{c_1 \sigma^2} e^{-\frac{I}{c_1 \sigma^2}} \quad (40)$$

Знайдемо через ймовірність середнє значення інтенсивності

$$\begin{aligned} \langle I \rangle &= \int_0^{\infty} w(I) I dI = \\ &= \frac{(c_1 \sigma^2)^2}{c_1 \sigma^2} \int_0^{\infty} \frac{I}{c_1 \sigma^2} e^{-\frac{I}{c_1 \sigma^2}} \frac{dI}{c_1 \sigma^2} = \left[x - \frac{I}{c_1 \sigma^2} \right]_0^{\infty} = c_1 \sigma^2 \int_0^{\infty} x e^{-x} dx = c_1 \sigma^2 \quad (41) \end{aligned}$$

Тоді (40) можемо переписати:

$$w(I) = \frac{1}{\langle I \rangle} e^{-\frac{I}{\langle I \rangle}} \quad (42)$$

Розрахуємо $\langle (\Delta I)^2 \rangle$:

$$\langle (\Delta I)^2 \rangle = \langle (I - \langle I \rangle)^2 \rangle = \langle I^2 \rangle - \langle I \rangle^2 \quad (43)$$

$$\text{це } \langle I^2 \rangle = \int_0^{\infty} \frac{I^2}{\langle I \rangle} e^{-\frac{I}{\langle I \rangle}} dI, \quad \frac{I}{\langle I \rangle} = x$$

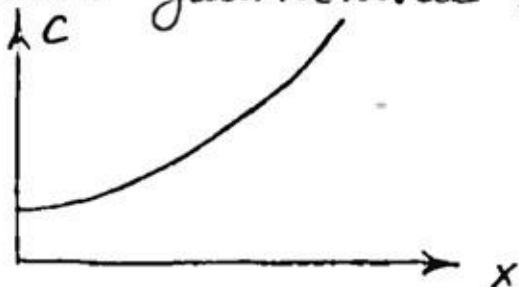
$$\langle I^2 \rangle = (\langle I \rangle)^2 \int_0^{\infty} x^2 e^{-x} dx = 2(\langle I \rangle)^2 \quad (44)$$

$$\begin{aligned} \text{Отже } \langle (\Delta I)^2 \rangle &= \langle I^2 \rangle - (\langle I \rangle)^2 = 2(\langle I \rangle)^2 - (\langle I \rangle)^2 = \\ &= (\langle I \rangle)^2 \quad (45) \end{aligned}$$

$$\frac{\langle (\Delta I) \rangle}{(\langle I \rangle)^2} = 1 \quad (46)$$

Дифузія

Нехай у нас є довга (рідина) з концентрацією c .
Вона змінюється таким чином (див рис.) -



Тоді рідина описується
законом Фіка.

$$j = -D_F \nabla c \quad (1)$$

це векторний вираження

процесів переносу, тому що в нас може мати місце
 змінюватись температура T , тиск P , . . .
 тоді замість формули

$$\vec{J} = -(\mathcal{D}_F \nabla C + \mathcal{D}_P \nabla \tilde{P} + \mathcal{D}_T \nabla T) \quad (2)$$

в цій формулі ще процес має назву
 дифузії ($\mathcal{D}_P \nabla \tilde{P}$)

Ефект, що описується $(-\mathcal{D}_T \nabla T)$ - термодифузія

Саме цей закон зберігає (рівняння неперервності)
 в електродинаміці

$$\frac{\partial \rho}{\partial t} + \text{div } \vec{j}_e = 0 \quad (3)$$

$$\frac{\partial C}{\partial t} + \text{div } \vec{j} = 0 \quad (4)$$

\vec{j} - потік частинок через поверхню S

$$\frac{\partial}{\partial t} \int_V C dV + \int_S \vec{j} d\vec{S} = 0 \quad (5)$$

$$\int_V \text{div } \vec{A} dV = \int_S \vec{A} d\vec{S} \quad N_V$$

Тоді
$$\frac{\partial C}{\partial t} + \text{div}(-\mathcal{D}_F \nabla C) = 0 \quad (6)$$

а отже
$$\frac{\partial C}{\partial t} = \mathcal{D}_F \Delta C \quad (7)$$

↑
 другий закон Фіка

Дифузія це частковий випадок процесів переносу
 в рідинах закон Фіка

$$\vec{J} = -\mathcal{D}_F(N) \nabla N$$

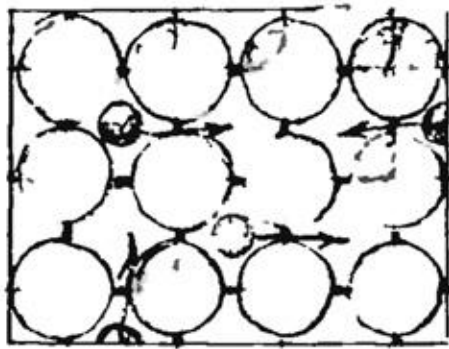
застосовується коли N_i - малих концентрацій
 (частинок мало, а великих дуже багато)

Дифузія в твердому тілі

Возьмемо кристалічну ґрану, в якій містяться
 гашики замикання \vec{J} металічних

Міграти - великі маса мте атомом

Вузли грашки мисце де знаходяться атоми



Закон Фіка для твердого тіла можна застосувати, коли кількість дашшок миса, а пустих порожнь багато

Модель вільних Діукань

Кам дашшок миса тоді миса не забавляє перемищуватись дашшок у всіх можливих кінцешках

Щоб перейти з одного мисвузля в мисе треба подити потенціальний бар'єр

Дашшок може дифундувати за рахунок тунельного ефекту (але)

Дифузія в рідині

Насправді в рідинах закон дифузії Фіка не виконується

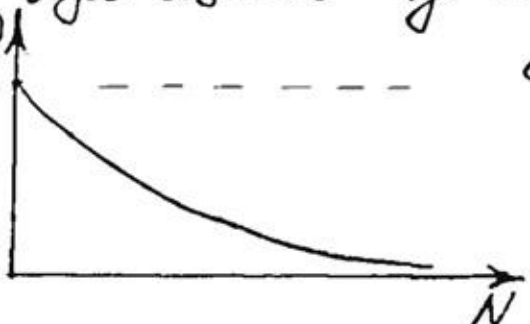


Рідина - досить щільна упаковка. Введемо для неї ту ж модель - модель одиноким порожнечим

Третя модель

Будемо розширяти цю модель на приклад суміші вода-цукор. Тут коефіцієнт дифузії кесталий, а злинюється в деякому діапазоні до ікшого значення.

Це пов'язано з тим, що кешоштво створює значну суміш звод рідик.

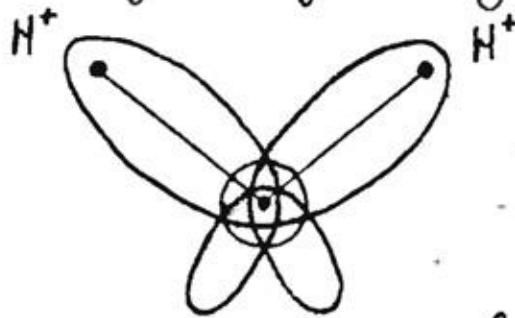
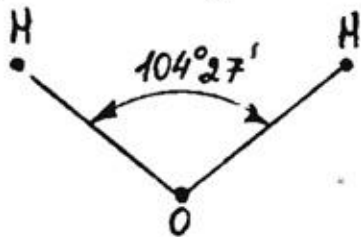


Молекула води H_2O

Вода мистить 11,19% (вага) водню \rightarrow 88,81% (вага) кисню.

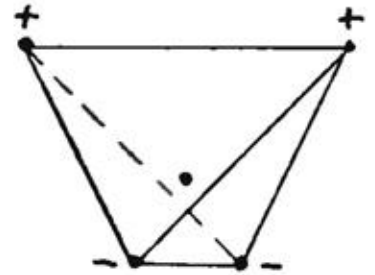
Молекулярна маса - 18,0153

Структура електронної пари молекули води показана на рис.

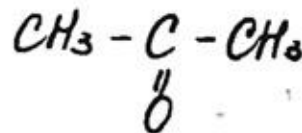


В молекулі є 10 електронів (5 пар): одна пара внутрішніх електронів розміщена поблизу ядра кисню; дві пари зовнішніх електронів утворюють попарно шість конусів із протонів і ядрами кисню; дві інші пари зовнішніх електронів є неподііленими і напружені до протилежних від протонів вершин тетраедра. Таким чином, в молекулі води існує чотири полюси зарядів, розміщені по вершинах тетраедра:

і) два негативні, зумовлені надлишком електронної густини в місцях розміщення неподіілених пар електронів,
 ii) два позитивні, утворені недостатком електронів в місцях знаходження протонів



Ацетон $(CH_3)_2CO$



Молекулярна маса 58,08

В сумі з ацетоном вода утворює водневі зв'язки і щоб перестрибувати, потім розірвати ці зв'язки
 $(A+B)_n \rightarrow [AB]_n$ - кашице

Текучість рідких змінюється і коефіцієнт дифузії також змінюється, і залежить від того, які молекули оточують молекулу води.

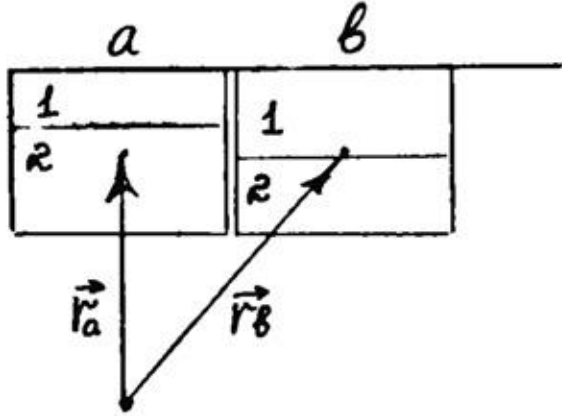
Введемо поняття відносного об'єму молекули кожного типу

V_s	V_1	1
	V_2	2

$$M_{1,2} = \frac{V_{1,2}}{V_s}$$

де $V_s = V_1 + V_2$

Зрозуміло, що $0 \leq M_{1,2} \leq 1$



Взглянем два сдѣла a и b
 Тод в консану з сдѣлаив
 в стам рѣвнорам вѣносм
 консантрайт рѣвнорам оуакоб

$$\frac{M_1(\vec{r}_a)}{M_2(\vec{r}_a)} = \frac{M_1(\vec{r}_b)}{M_2(\vec{r}_b)}$$

знова рѣвнорам

Тод потик рѣвнорам 1 дуге

$$j_1(M_1, M_2) = \mathcal{D}_1(M_1, M_2) \nabla M_1 + \mathcal{D}_2(M_1, M_2) \nabla M_2$$

В стационарнаму внадку $\mathcal{D}_1(M_1, M_2) \nabla M_1^{st} + \mathcal{D}_2(M_1, M_2) \nabla M_2^{st} = 0$
 Але екуд искуе не третие, нейтраивна рѣвнорам,
 то внас консантрайт дуге рѣвноу.

1	1
2	2
	3

$$M_1^{(a)} \neq M_1^{(b)}$$

Таму рѣвнораме масм замесувати
 дие стационарного стаму

$$\frac{M_1^{st}(\vec{r})}{M_2^{st}(\vec{r})} = const$$

Взглянем градиент

$$\frac{M_2^{st} \nabla M_1^{st} - M_1^{st} \nabla M_2^{st}}{M_1 M_2} = 0$$

таму $M_2^{st} \nabla M_1^{st} - M_1^{st} \nabla M_2^{st} = 0$

Таму можна припусити, что $\mathcal{D}_1 = -\mathcal{D}_0 M_2$
 $\mathcal{D}_2 = \mathcal{D}_0 M_1$

Тод $j_1(M_1, M_2) = \mathcal{D}_0 [M_1 \nabla M_2 - M_2 \nabla M_1]$

закон кейнкой дугези
 Рок вѣрносм дусупренил потик рѣвнорам

$$M_1 + M_2 = 1, \text{ таму } \nabla M_1 = -\nabla M_2$$

Отнас $j_1 = -\mathcal{D}_0 \nabla M_1 (M_1 + M_2) = -\mathcal{D}_0 \nabla M_1$

замест M_2 поставим $-M_1$
 Отнас мн отримали закон Фика

$$j_1 = -\mathcal{D}_0 \nabla M_1$$

Але закон Фика тильки дие бикатих сунией
 Екуд се $A+B \Rightarrow C$, то $M_1 + M_2 + M_3 = 1$
 Ак тильки зѣвнесетсе третие рѣвнорам, вни

попередні викладки стають кевірними, закон Ріка не виконується., а

Другий закон Ріка

$$\left[\frac{\partial M_{1,2}}{\partial t} + \text{div} j_{1,2} = S_{1,2} \right]$$

$S_{1,2}$ - джерело маси, яке народжується в деякій об'ємі, або зникає

Підставивши потік отримали

$$\frac{\partial M_1}{\partial t} + \rho_0 [M_1 \Delta M_2 - M_2 \Delta M_1] = S_1$$

причому $\vec{j}_2 = -\vec{j}_1$, $\frac{\partial M_2}{\partial t} + \rho_0 [M_2 \Delta M_1 - M_1 \Delta M_2] = S_2$

Дифузія - це суттєво нелинійний процес, що особливо проявляється, коли є будь-яка хімічна реакція (наприклад, кластеризація)

Термодинамічна теорія сегнетоелектриків

Розглядаємо речовини, що належать до піроселектричних класів

BaTiO_3
 LiNbO_3
 турмалін

При відсутності зовнішнього напруження дипольний момент відмінний від нуля
 $\vec{P}_3 \neq 0$

Теорія Ландау-Гінзбурга

Розглядаються кристали при сталій, кінкальній температурі T і сталій тиску P

Познаємо тиск \tilde{P}

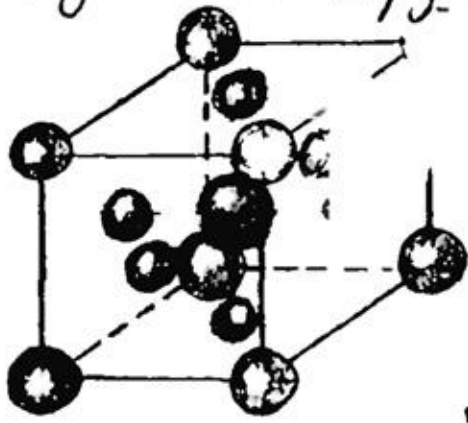
Суд розглядає потенціал Гібса $G(T, \tilde{P})$

$$dG = -SdT + Vd\tilde{P} \quad (1)$$

Як ми бачимо при наших умовах, тоді при $T = \tilde{P} = \text{const} \rightarrow dG = 0$, $G = \text{const}$

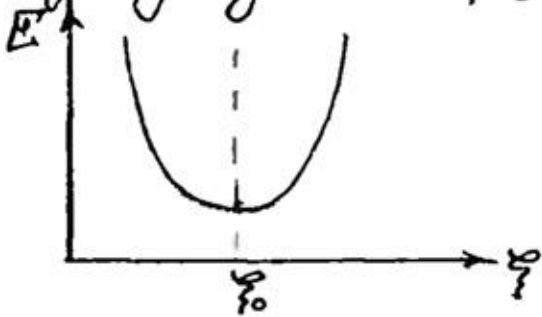
Можемо бути ще й інші параметри. $G(T, \tilde{P}, \xi)$, де параметр ξ може бути вектором.

Розширеною структурою кристалу $BaTiO_3$



- Ti^{4+}
- Ba^{2+}
- O^{2-}

$\bar{p} = 0$ в звичайному стані
Якщо зшестити іон Ti на
велику відстань ξ , то виникне дипольний момент



Умова стабільності - мінімум енергії

В нашому випадку вважаємо, що умовою стабільності буде

$$\left(\frac{\partial G}{\partial \xi}\right)_{T, \bar{p}} = 0 \quad (1)$$

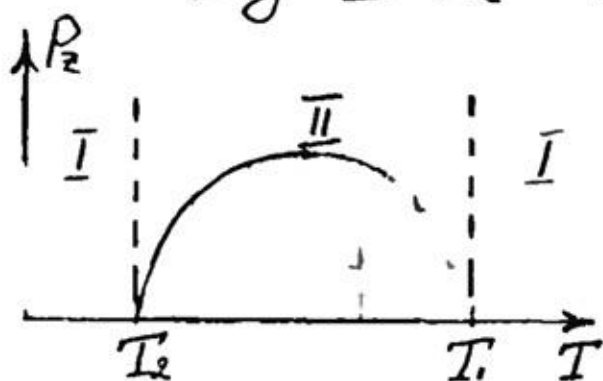
Решівка знаходиться в такому стані в якому її термодинамічний потенціал G є мінімальним (при фіксованих зовнішніх умовах тискування).

В рамках теорії Ландау як параметр ξ розширюється \bar{p} - пінна параметризація решівки, або можемо взяти проекцію P_z

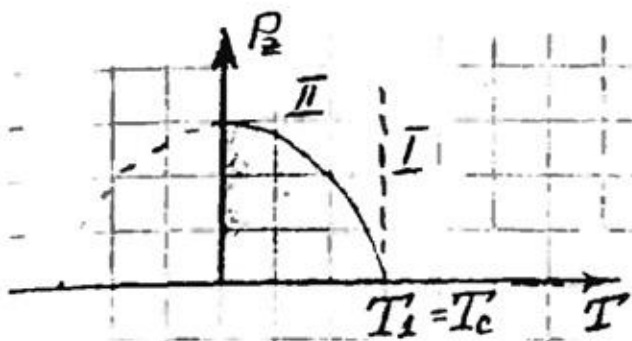
$\xi_0 = \xi_0(T, \bar{p})$, але якщо замержити від тиску \bar{p} будемо кехтувати, будемо вважати його завжди сталим (будемо змержити температура), тоді $P_z(T)$

Але сешетової сеш існує дві фази

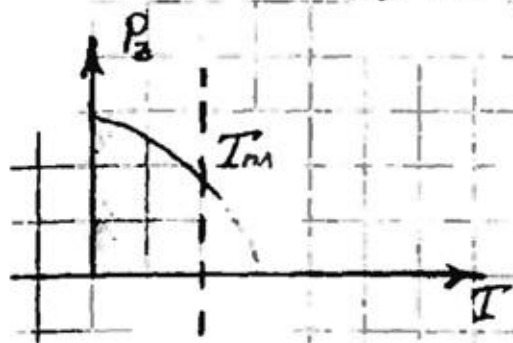
- Фаза \underline{I} - ($P_z = 0$) - параелектрична фаза (парафаза)
- Фаза \underline{II} - ($P_z \neq 0$) - сегнетофаза



также існує дві температури Кюрі, при яких відбувається фазовий перехід



За теоретичними розрахунками може бути випадок, коли $T_2 < 0$, тоді є тільки одна температура Кюри.



Такое можливі випадки, коли $T_m < T_c$, тоді існує тільки одна фаза і ці речовини зветься піроелектриками.

Речовини для яких $T_m > T_c$ називаються сегнетоелектриками.

Будемо шукати $G(T, \tilde{P}, P_2)$.

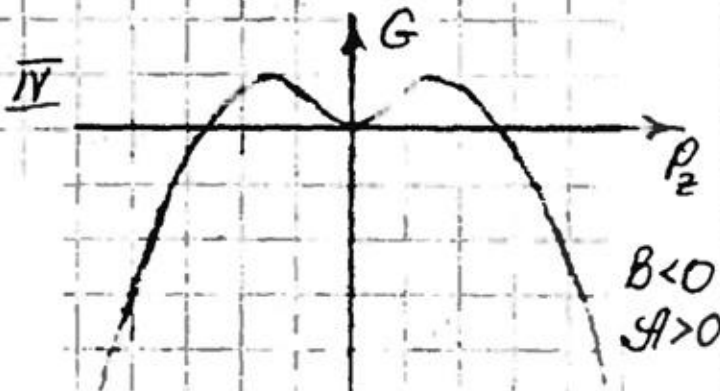
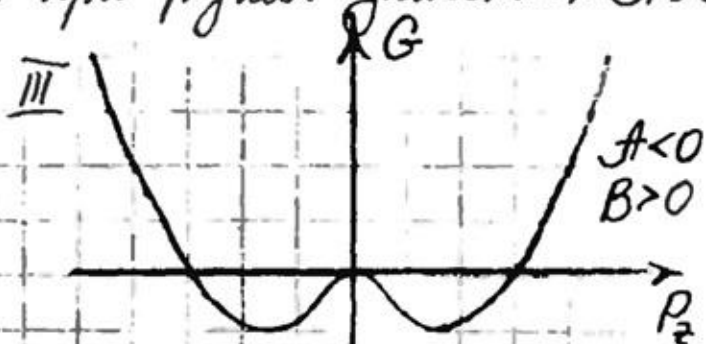
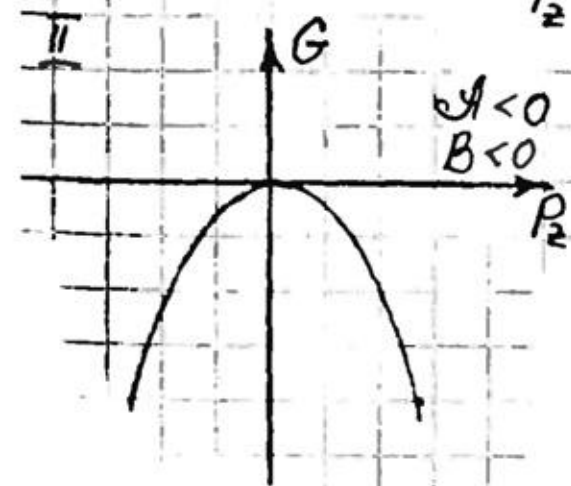
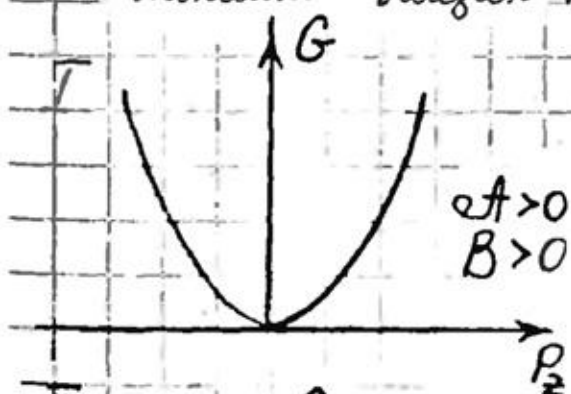
Розглянемо речовину при температурі близькій до температури фазового переходу.

Розкладемо потенціал Гібса $G(T, \tilde{P}, P_2)$ в ряд Тейлора по малій параметру P_2 , в околі точки $T = T_c$.

$$G(T, \tilde{P}, P_2) = G_0(T, \tilde{P}) + AP_2^2 + BP_2^4 + CP_2^6 + \dots \quad (3)$$

Шукаючи вищих порядків розкладу нехтуємо.

Розглянемо залежність G від P_2 при різних значеннях A і B .



Нас цікавить тиски I-ий (пархура) і III-ий (серкетсху) графіки

При цьому $A > 0$ (пара) і $A < 0$ (серкетс),
 тому можна припустити, що $A(T_c) = 0$

$$A = a(T - T_c) \quad (4)$$

$$a > 0$$

Коефіцієнт B завжди більший нуля, тому
 вважимо $B = \text{const}$. (5)

Тоді $\left(\frac{\partial G}{\partial P_2}\right)_{T, \tilde{p}} = 0$ (6)

Підставляючи у (6) вираз (3), одержимо

$$2a(T - T_c)P_2 + 4BP_2^3 = 0$$

Таме скорочемо на P_2 .

$$a(T - T_c) + 2BP_2^2 = 0 \quad (7)$$

Звідки $P_2^0 = \pm \sqrt{\frac{a(T - T_c)}{2B}}$ (8)

Бачимо, що:

$$\left. \begin{array}{l} \text{при } T < T_c \rightarrow P_2^0 \neq 0 \text{ - с/ф} \\ \text{при } T > T_c \rightarrow P_2^0 = 0 \text{ - н/ф} \end{array} \right\} (9)$$

P_2^0 - в умовах рівноваги

Визначимо теплотемність

$$C_p = \left(\frac{\partial Q}{\partial T}\right)_{\tilde{p}} = T \left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_{\tilde{p}} \quad (10)$$

$$S = - \left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_{\tilde{p}} \quad (11)$$

Отже $C_p = - T \left(\frac{\partial^2 G}{\partial T^2}\right)_{\tilde{p}} \quad (12)$

$$G = G_0 - \frac{a^2(T - T_c)^2}{2B} + B \frac{a^2(T_c - T)^2}{4B^2}$$

$$G = G_0 - \frac{a^2(T - T_c)^2}{4B} \quad (13)$$

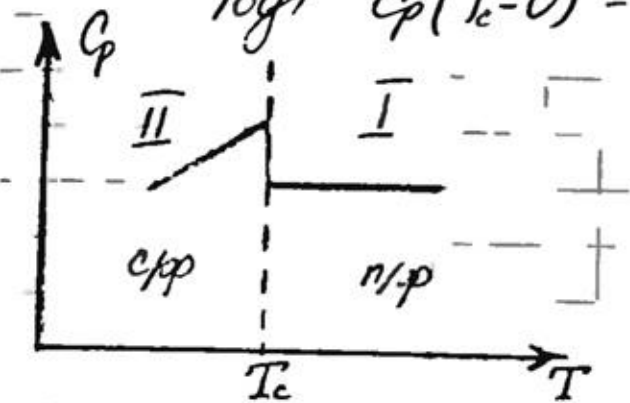
Значить $C_p = C_p^0 + \frac{a^2 T}{2B} \quad (14)$

де $C_p^0 = - T \left(\frac{\partial^2 G_0}{\partial T^2}\right) \quad (15)$

При $T > T_c$ $C_p = C_p^0$, слабо зависеть от температуры (такую, что $P_z = 0$)

Формула (14) справедлива только при $T < T_c$, (как $P_z \neq 0$)

Тогда $C_p(T_c - 0) = C_p^0 + \frac{a^2 T_c}{2B}$ (16) теплоемкость имеет ступеньку при фазовом переходе



Если энтропия S уменьшается как $\frac{\partial G}{\partial T}$ - то

Если пропорционально до $\frac{\partial^2 G}{\partial T^2}$ - фазовый переход I рода η - каскальный параметр

Врачуем вшив добившегося электрического поле Возмем $G(P_z, E_z)$ (введем, что поле только вдоль оси z)

Тогда $G(P_z, E_z) = G_0 + AP_z^2 + BP_z^4 - P_z E_z$ (17)

Найдем условия равновесия (стабильного состояния)

$$\left(\frac{\partial G}{\partial P_z}\right)_{T, \tilde{p}} = 0 \quad (18)$$

Эта условия как дает

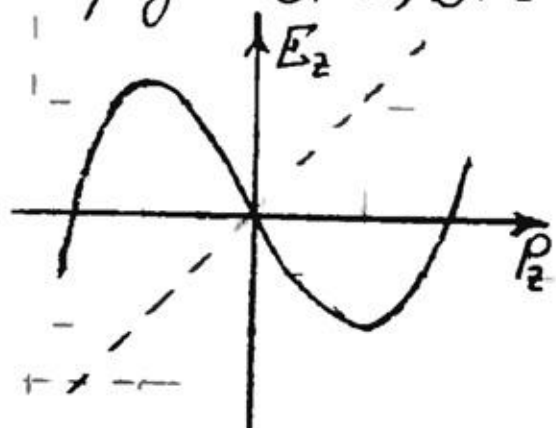
$$2AP_z + 4BP_z^3 - E_z = 0 \quad (19)$$

$$2AP_z + 4BP_z^3 = E_z$$

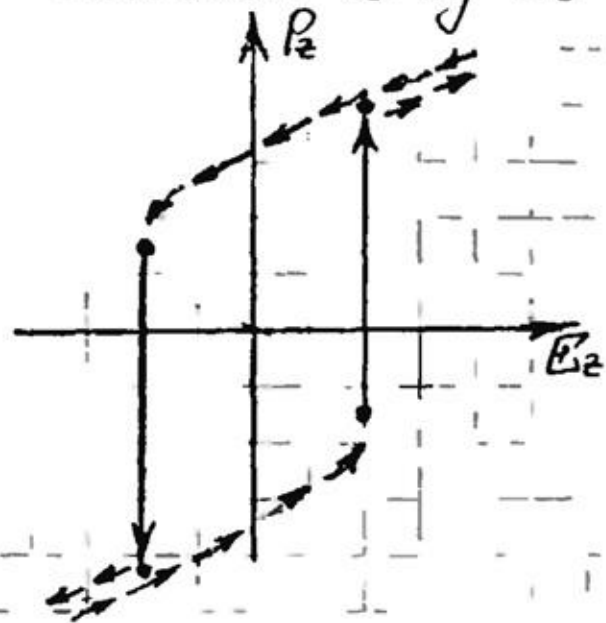
Получим зависимость электрического поле как функцию от параметра P_z

$$E_z(P_z) = 2AP_z + 4BP_z^3 \quad (19a)$$

Мы знаем, что для сверхпроводящего состояния $A < 0, B > 0$



Залежність P_z від E_z має вигляд:



Тут викликає враження зростаючої інертності: при збільшенні E_z і при зменшенні P_z

Якщо $A > 0$, то графік буде іншим:

Вокруг точки $E_z = 0$ залежність буде лінійною (тому що $P_z \rightarrow 0$), в інших випадках - криволінійною.

Діелектричні властивості сегнетоелектриків

$$\vec{D} = \hat{\epsilon} \vec{E}, \quad \vec{P} = \hat{\chi} \vec{E} \quad (1)$$

$\hat{\epsilon}$ - тензор діелектричної проникності

$$\vec{P} = \vec{P}_0 + \underbrace{\vec{P}^{(1)} + \vec{P}^{(2)} + \dots}_{= f(\vec{E})} \quad (2)$$

Для сегнетоелектриків $\vec{P}_0 \neq 0$

$$\vec{P} = \vec{P}_0 + \Delta \vec{P}$$

$$\text{де } \Delta \vec{P} = \hat{\chi} \vec{E} \quad (3)$$

$\hat{\chi}$ - тензор напруженості

Будемо вважати, що $\vec{E} \parallel Oz$, $\vec{P} \parallel Oz$

$$\text{Тоді } \Delta P_z = \chi_{zz} E_z \quad (4)$$

$$E_z = 2A P_z + 4B P_z^3 \quad (5)$$

Замінемо P_z у формі $P_z = P_{0z} + \Delta P_z$ і підставимо в (5)

$$E_z = 2A P_{0z} + 2A \Delta P_z + 4B P_{0z}^3 + 12B P_{0z}^2 \Delta P_z + 12B P_{0z} (\Delta P_z)^2 + 4B (\Delta P_z)^3 \quad (6)$$

Розглянемо окремі випадки.

1) парафаз, вона має місце при $T > T_c$

$$P_{0z} = 0$$

тому (6) можемо переписати у вигляді:

$$E_z = 2A \Delta P_z + 4B (\Delta P_z)^3$$

Введемо обмеження: припускаємо тиски мийки ефекти будуть великими, що ΔP_2 - мале

$$E_z = 2A\Delta P_2 = 2a(T-T_c)\Delta P_2 \quad (7)$$

Отже зробимо висновок $\chi_{zz}(T > T_c) = \frac{1}{2a(T-T_c)} \quad (8)$

2) секторара $P_2 \neq 0$

Нехай ми розглядаємо систему для якої $|P_{02}| \gg |\Delta P_2| \quad (9)$

Тоді $E_z = 2AP_{02} + 2A\Delta P_2 + 4BP_{02}^3 + 12BP_{02}^2\Delta P_2 \quad (10)$

Нехай у нас $E_z = 0$

$$2AP_{02} + 4BP_{02}^3 = 0 \quad (11)$$

Тоді $E_z = [2A + 12BP_{02}^2]\Delta P_2 \quad (12)$

З виразу (11) знаходимо

$$\begin{aligned} 2AP_{02} + 4BP_{02}^3 &= 0 \\ A + 2BP_{02}^2 &= 0 \end{aligned}$$

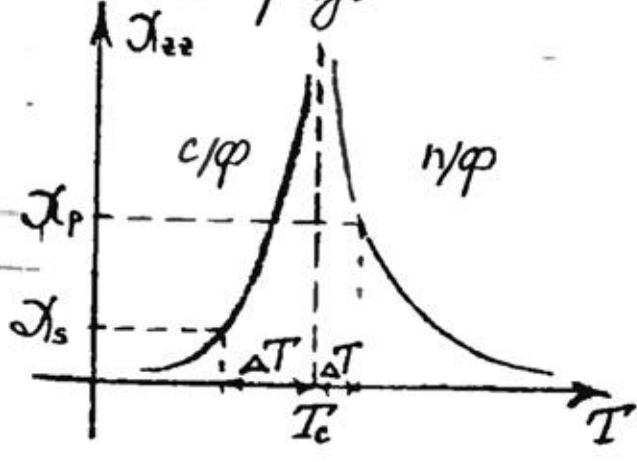
Отже $P_{02}^2 = -\frac{A}{2B} \quad (13)$

Підставивши (13) в (12) одержимо:

$$E_z = [2A - 12B\frac{A}{2B}]\Delta P_2 = -4A\Delta P_2 \quad (14)$$

$$E_z = 4a(T_c - T)\Delta P_2$$

Розглянемо залежність $\chi_{zz}(T)$ в параграфі та секторара



$$\frac{\chi_p(T_c - \Delta T)}{\chi_s(T_c - \Delta T)} = 2 \quad (15)$$

Висновки:

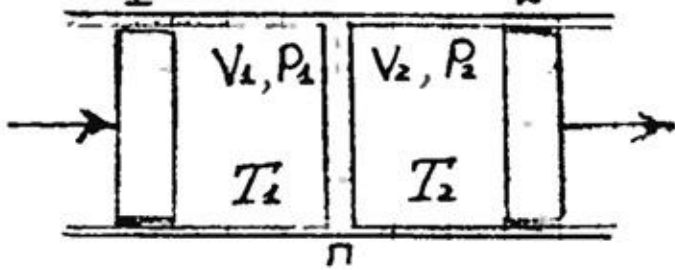
1) В точці Кюрі діелектрична проникність дуже велика

2) Температурна залежність (значення χ_{zz} відношення в два рази)

є асиметричною (два рази)

Процес Джоуля-Томпсона

Розглянемо установку, яка євляє собою циліндр з перегородкою і з обома кінцями:



Система термодинамічна

$$\Delta S = 0 \quad (1)$$

Нехай δ показовий малий часу $t=0$
 $P_1 > P_2$

Рухаємо поршні так, щоб тиск не змінявся від часу, $P_1 \neq f_1(t)$, $P_2 \neq f_2(t)$ (2)

Тоді

$$\left. \begin{aligned} \Delta S_1 = 0 \quad \Delta P_1 = 0 \\ \Delta S_2 = 0 \quad \Delta P_2 = 0 \end{aligned} \right\} \quad (3)$$

Введемо енталпії:

$$\Delta H_{1,2} = T_{1,2} \Delta S_{1,2} + V_{1,2} \Delta P_{1,2} \quad (4)$$

Тоді

$$\Delta H = \Delta H_1 + \Delta H_2 = 0 \quad (5)$$

$$\Delta S_{1,2} = \Delta P_{1,2} = 0$$

Характеристика цієї установки (система) описується параметрами $\left(\frac{dT}{dP}\right)_H$

Розглянемо залежність енталпії від температури T і тиску P .

$$dH(T, P) = \left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_P dT + \left(\frac{\partial H}{\partial P}\right)_T dP \quad (6)$$

$$\left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_P dT = - \left(\frac{\partial H}{\partial P}\right)_T dP$$

Звідки

$$\left(\frac{\partial T}{\partial P}\right)_H = - \frac{\left(\frac{\partial H}{\partial P}\right)_T}{\left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_P} \quad (7)$$

Енталпії

$$dH = T dS + V dP = 0$$

поскільки тиск зростає

Тоді $\left(\frac{dH}{dT}\right)_P = T \left(\frac{dS}{dT}\right)_P = \left(\frac{\partial Q}{\partial T}\right)_P = C_p \quad (8)$

Вираз $dH = T dS + V dP$ розглянемо на dP при сталій T .

$$\left(\frac{dH}{dp}\right)_T = T \left(\frac{\partial S}{\partial p}\right)_T + V \frac{dp}{dp} \quad (9)$$

$$\left(\frac{\partial S}{\partial p}\right)_T = - \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p \quad (10)$$

Підставивши (10) в (9) одержимо

$$\left(\frac{\partial H}{\partial p}\right)_T = V - T \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p \quad (9')$$

Враховуючи вираз (8) перетворимо (9') у вигляді:

$$\left(\frac{dT}{dp}\right)_H = \frac{T \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p - V}{C_p} \quad (11)$$

Ідеальний класичний газ в процесі Джоуля-Томпсона температури не змінює.

Це ми можемо (показати) одержати на основі рівняння.

$$pV = RT \quad (12)$$

$$\left(\frac{dT}{dp}\right)_H^{ig\ class} = 0 \quad (13)$$

Рівняння газу Ван-дер Ваальса

$$\left(p + \frac{a}{V^2}\right)(V-b) = RT \quad (14)$$

Це є рівняння Редліха-Квонга

$$\left(p + \frac{a}{\sqrt{T}V(V+b)}\right)[V-b] = RT \quad \text{враховується залежність від температури.} \quad (16)$$

Продиференціюємо рівняння Ван-дер-Ваальса по T при сталому p

$$\left[-2 \frac{a}{V^3} \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p (V-b) + \left(p + \frac{a}{V^2}\right) \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p\right] = R$$

$$\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p \left[-2 \frac{a}{V^3} (V-b) + \left(p + \frac{a}{V^2}\right)\right] = R$$

Звідки

$$\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p = \frac{R}{\left(p + \frac{a}{V^2} - \frac{2a}{V^3}(V-b)\right)} \quad (17)$$

Здійснимо в (11) операції.

$$\left(\frac{dT}{dp}\right)_H = \frac{1}{C_p} \left\{ \frac{RT}{\left(p + \frac{a}{V^2}\right) - \frac{2a}{V^3}(V-b)} - V \right\} =$$

$$= \frac{1}{C_p} \frac{\left[RT - \frac{RTV}{(V-b)} + \frac{2a}{V^3}(V-b)\right]}{\left[\left(p + \frac{a}{V^2}\right) - \frac{2a}{V^3}(V-b)\right]} \quad (18)$$

Якщо початкова температура нашого газу буде більшою ніж температура інверсії, то газ конденсується, у протилежному випадку газ охолоджується.

$$\left(\frac{dT}{dp}\right)_H \sim (T_i - T) > 0$$

Якщо $T < T_i$, то при $dp < 0$ буде $dT < 0$.

При $T = T_i$: $\left(\frac{\partial T}{\partial p}\right)_H = 0$

Знайдемо температуру інверсії;
Температура інверсії повинна виражатись таким рівнянням:

$$RT_i - \frac{RT_i V}{(V-b)} + \frac{2a}{V^3}(V-b) = 0 \quad (19)$$

Звідки $T_i = \frac{2a}{Rb} \left(\frac{V-b}{V}\right)^2 \quad (20)$

При $V \gg b$: $T_i \approx \frac{2a}{Rb} \quad (21)$

При великих тисках $V \sim b$, тому для T_i треба нову формулу $T_i = \frac{2a}{Rb} x^2 \quad (22)$

де $x = \frac{V-b}{V}$

Тоді $\left(p + \frac{a}{V^2}\right)(V-b) = RT_i \quad (23)$

можна виразити T_i через x і V через x , тому можна отримати $V_i = V_i(p)$ (при $T = T_i$).

Здійснимо необхідні операції одержимо

$$\frac{b^2}{a} p + (1 - 2x + x^2) = 2x(1-x) \quad (24)$$

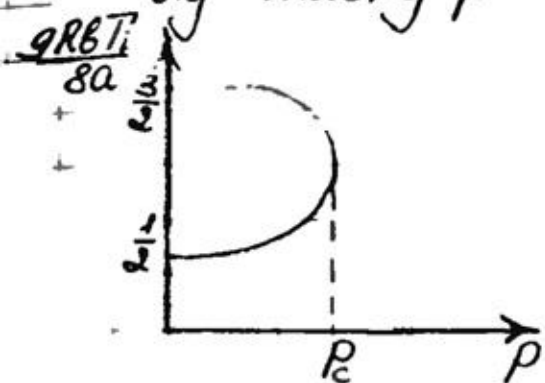
$$3x^2 - 4x + \left(1 + p \frac{b^2}{a}\right) = 0 \quad (25)$$

$$x_{1,2} = \frac{1}{3} \left(2 \pm \sqrt{1 - 3p \frac{b^2}{a}}\right) \quad (26)$$

тоді

$$T_i(p) = \frac{8a}{9Rb} \left(1 \pm \frac{1}{2} \sqrt{1 - 3p \frac{b^2}{a}} \right)^2 \quad (27)$$

Побудуємо залежність температури твердіння T_i від тиску p



Якщо деякий p_c , який відповідає області де $T_i > 0$ від об'єкту, де T_i відсутня, може існувати деяка температура твердіння.

Газові переходи першого роду.

$$G(p_2) = G_0 + a p_2^2 + b p_2^4$$

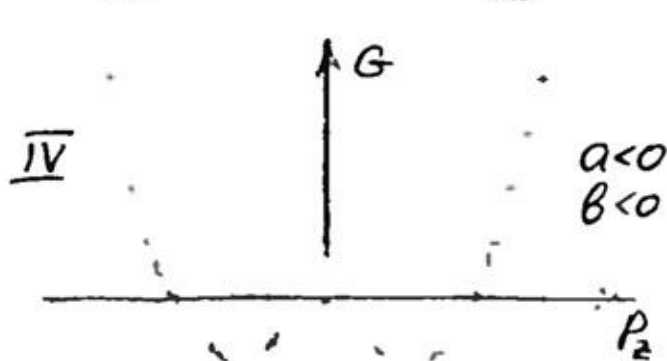
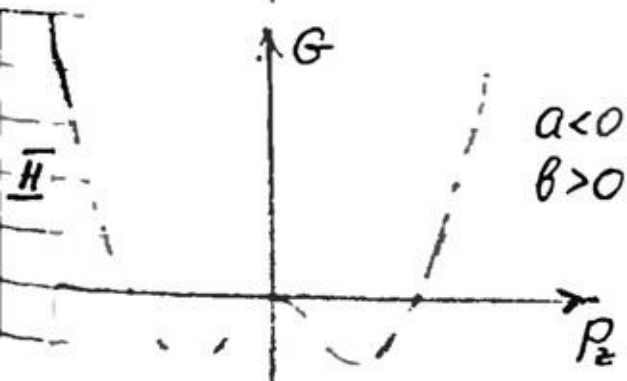
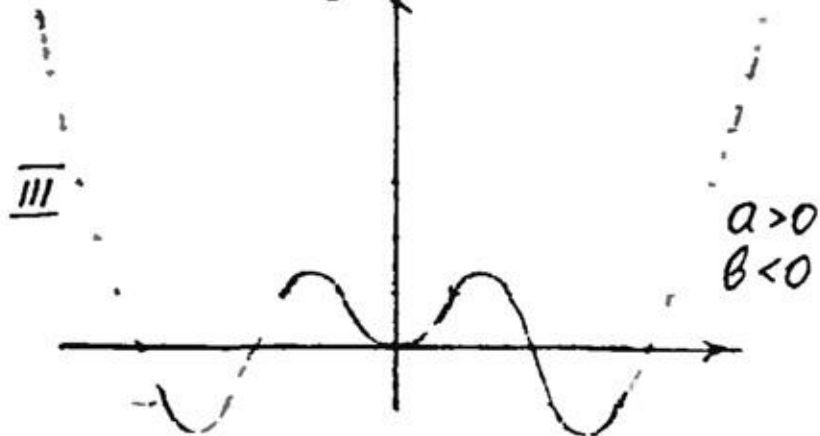
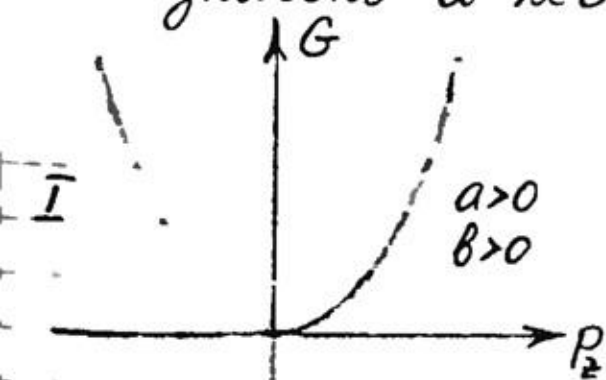
Якщо замість p_2 взяти M_2 (магнітний момент) - теорія ферромагнетиків, або η -параметр унітаризації. Це описує газові переходи II-го роду.

Якщо замість

$$G(p_2) = G_0 + a p_2^2 + b p_2^4 + c p_2^6$$

Спокійно поспридімо визначити знаки коефіцієнтів $c > 0$

Побудуємо залежність $G(p_2)$ для різних значень a та b .



Перший графік (I) - парабола, II і IV ми вже розглядали (див. ст. 81)

Зосередимося на графіку III ($a > 0, b < 0$).
(Якщо $c < 0$, то система має мінімум при $P_2 = \infty$ (де $G \rightarrow -\infty$), але тоді це не кристал)

Запишемо $G(P_2) = G_0 + a_0 P_2^2 - b_0 P_2^4 + c_0 P_2^6$,
де $a_0, b_0, c_0 > 0$

$$\frac{\partial G(P_2)}{\partial P_2} = 2a_0 P_2 - 4b_0 P_2^3 + 6c_0 P_2^5 = 0$$

або $P_2 = 0$ (параграза), або $P_2 \neq 0$ (сегнетограф)
Тоді виведемо, що $a_0(T) = \alpha(T - T_0)$
 $b_0 \neq b_0(T), c_0 \neq c_0(T)$

Тоді:
$$P_2^2 = \frac{1}{6c_0} \left\{ 2b_0 \pm \sqrt{4b_0^2 - 12\alpha c_0(T - T_0)} \right\}$$

або $(P_2^2)_{1,2} = P_1^2 \left\{ 1 \pm \sqrt{1 - \gamma(T - T_0)} \right\}$

$$P_1^2 = \frac{b_0}{3c_0}, \quad \gamma = \frac{3\alpha c_0}{b_0^2}$$

Якщо $1 - \gamma(T - T_0) = 0$, то при $T = T_1$
 $T > T_0$ - коренів не буде,

якщо $T = T_0$, то $P_1^2 = 2, P_2 = 0$

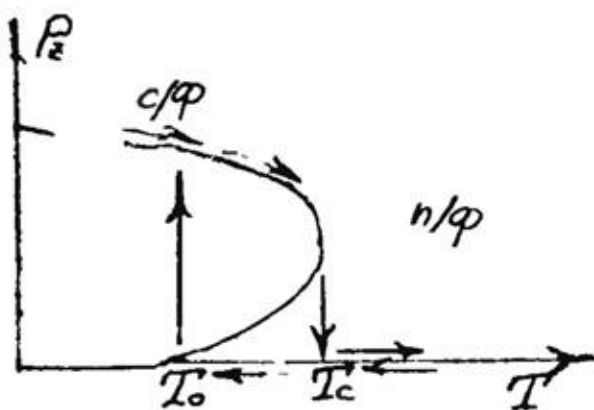
Отже існує дві особливі температури: T_0 і температура при якій P_2 зникає, це температура, називається точкою (температурою) Кюрі T_c .

T_c визначається з рівняння:

$$1 - \gamma(T_c - T_0) = 0$$

$$T_c = T_0 + \frac{1}{\gamma} = T_0 + \frac{b_0^2}{3\alpha c_0}$$

- виникає збільшення температурної гистерезису



Розпишемо ентропію.

$$S = - \frac{\partial G}{\partial T}$$

$$S(T) = S_0 + \alpha P_2^2 + [2\alpha(T - T_0)P_2 - 4b_0 P_2^3 + 6c_0 P_2^5] \frac{dP_2}{dT}$$

$$S_0 = -\frac{\partial G_0}{\partial T}$$

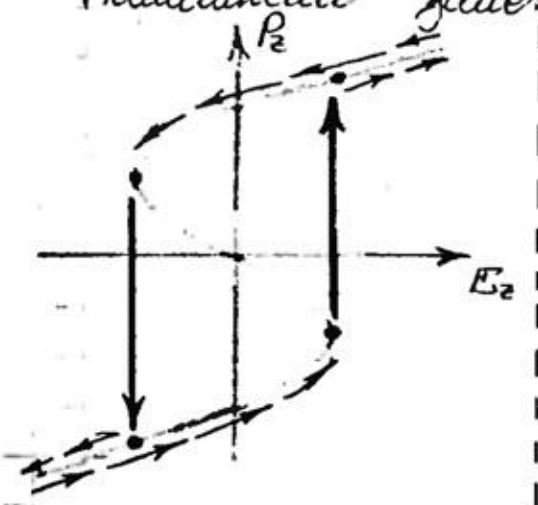
Отже $S(T) = S_0 - \alpha P_z^2$

$$\Delta S = |S - S_0| = \alpha P_z^2$$

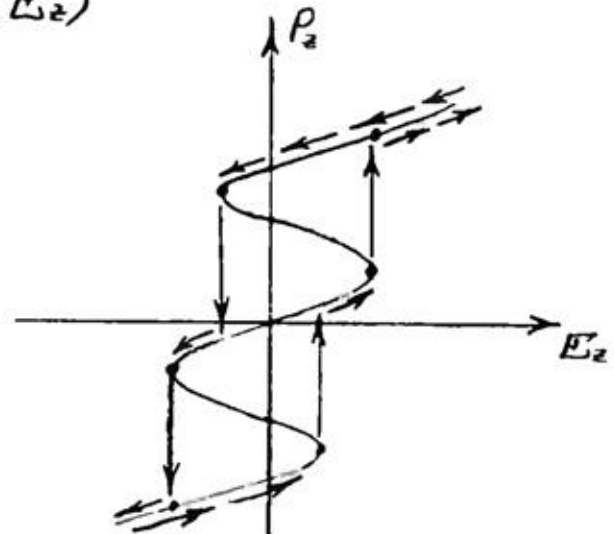
Отже при $T = T_c$ виникає ступінок охолодження (з $S = S_0$ до $S = S_0 - \alpha P_z^2$), отже $\Delta S|_{T_c} \neq 0 \Rightarrow$ фазовий перехід I роду.

$$E_z = \frac{\partial G}{\partial P_z}, \text{ тоді } E_z = P_z [\alpha \Delta(T - T_0) - 4b_0 P_z^2 + 6c_0 P_z^4]$$

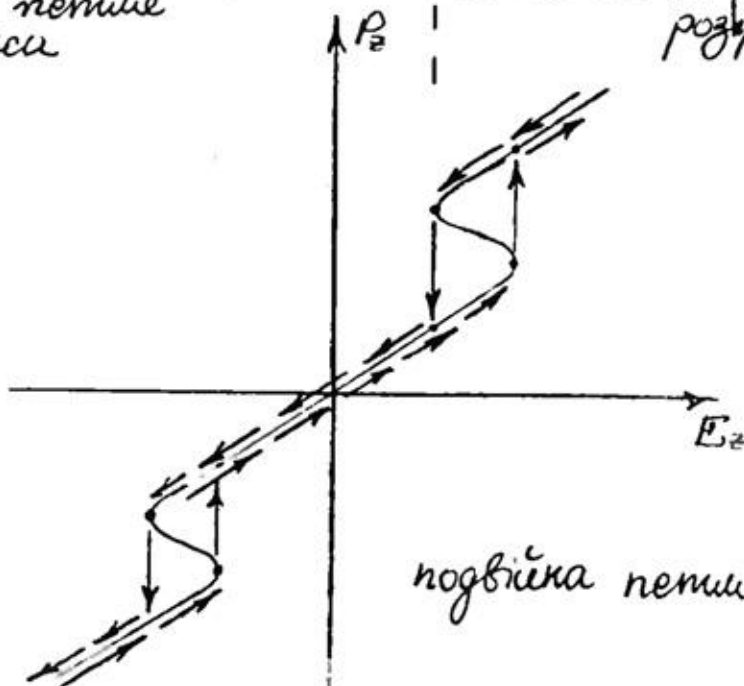
Намешкимо залежність $P_z(E_z)$



ізолювана петля істерезиса



розірвана петля істерезиса



подвійна петля істерезиса

На рис. зображені часткові випадки систем з неперервним істерезисом.
 Цивби на межі петлі істерезиса: для різних а, в, с.

$$\frac{\partial P_z}{\partial E_z} = \infty; \quad \frac{\partial E_z}{\partial P_z} = 0$$