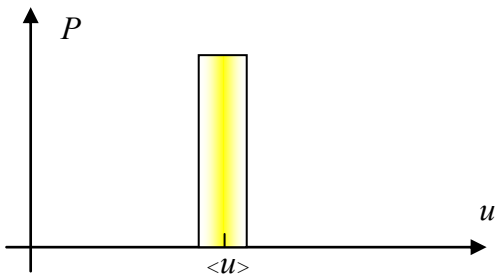
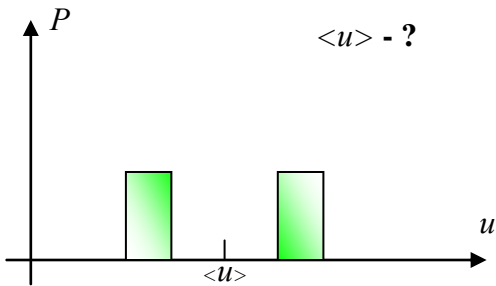


# 1. Флуктуації і моменти вищих порядків.

Випадкові відхилення від середнього значення називаються флуктуаціями.



$\overline{(u - \bar{u})^2} = \Delta u^2$  (1). Середньоквадратична дисперсія має вигляд:  $\Delta u = \sqrt{\Delta u^2}$  (2).  $\Delta u = u - \bar{u}$ .  $\Delta x \Delta p \geq \frac{\hbar}{2}$ . Відносна флуктуація:  $\delta u = \frac{\sqrt{\Delta u^2}}{u}$  (3). Нехай маємо випадок:

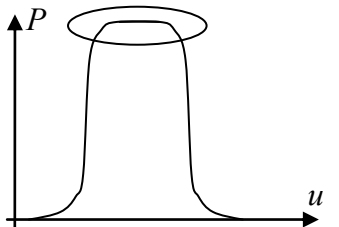
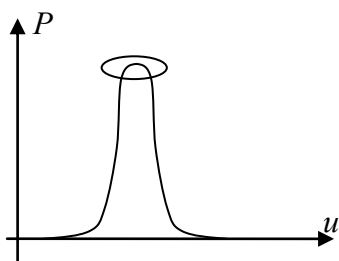
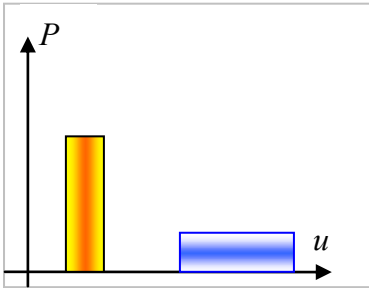


$\overline{(u - \bar{u})^3} = \overline{(u - \bar{u})^3}$ .  
 $\overline{(u - \bar{u})^3} = \int p(u - \bar{u})^3 du$  (4). Позначимо:  $x = u - \bar{u}$ .  $\Rightarrow$  маємо:

$$\overline{(u - \bar{u})^3} = \int p_1(x)^3 dx = 0$$

(5), де  $p(u + \bar{u}) = p_1(x)$ . Якщо система симетрична, то маємо:

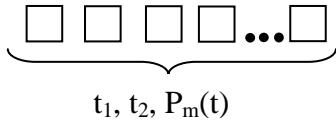
$$p_1(x) = p_1(-x) \cdot \frac{\overline{(u - \bar{u})^3}}{\overline{(u - \bar{u})^2}} = E \quad (6) \text{ - коефіцієнт Ексцеса.}$$



$\overline{(u - \bar{u})^m}$  - момент m-го порядку. На рисунках різний коефіцієнт Ексцесу. В третьому малюнку центральний момент третього порядку ненульовий, а в другому нульовий.

## 2. Ймовірність середніх величин.

$P$  – ймовірність.  $u_m$ ,  $n(m)$  – кількість вимірів. В результаті отримано певне значення змінної величини.  $N$  – кількість разів вимірювань.  $P_m = \lim_{N \rightarrow \infty} \frac{n(u_m)}{N}$  (1). Найбільше число, з яким оперують  $10^{100}$  – „Один ГУГО”. В наших компах – максимальне число  $10^{99}$ . **Статистичним ансамблем** називається сукупність не взаємодіючих між собою систем, кожна з яких задовольняє умовам існування.  $\sum_m P_m = 1$  (2). Є події взаємовиключні (карти). Для них  $\Rightarrow$



$P_{A \cup B} = P_A + P_B$  (3) є взаємонеzалежні події:  $P_{AB} = P_A P_B$  (4), де  $P_{AB}$  – ймовірність реалізації двох взаємонеzалежних подій. Середні величини

визначаються за допомогою ймовірності.

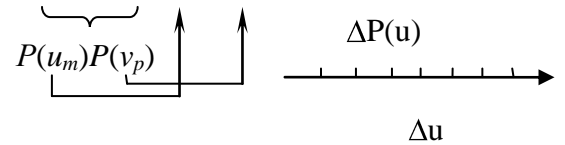
$$\langle u \rangle = \sum_m P_m u_m \quad (5). \quad \langle f(u) \rangle = \sum_m P_m f(u_m) \quad (6).$$

$$\langle f(u) + g(u) \rangle = \langle f(u) \rangle + \langle g(u) \rangle \quad (7). \quad \langle c f(u) \rangle = c \langle f(u) \rangle \quad (8).$$

Введемо:  $u_m, v_p$ . Тоді ймовірність того, що одночасно буде виміряна одна і друга величина (нехай, наприклад, вимір тиску і магнітного моменту системи – ці вимірювання є незалежними) дорівнює:

$$P(u_m, v_p) = P(u_m) P(v_p) \quad (9).$$

$$\langle f(u) g(v) \rangle = \sum_{m,p} P(u_m, v_p) f(u_m) g(v_p) = \langle f(u) \rangle \langle g(v) \rangle \quad (10)$$



$$\Delta P(u) = p(u) \Delta u \quad (11). \quad \text{Тут } p(u) \text{ – густина ймовірності. Маємо: } \int p(u) du = 1$$

$$(12). \quad \langle f(u) \rangle = \int p(u) f(u) du \quad (13).$$

### 3. Властивості флуктуацій.

Задача про поведінку незалежних частинок. Розглянемо систему частинок  $\bigcirc \bigcirc \bigcirc \bigcirc$   $N \gg 1$ .  
 $\mu$  - якась властивість частинки (наприклад, магнітний момент).  $\sum_n \mu_n = M$  (1). Визначимо середні

характеристики:  $\overline{\mu_n} = \overline{\mu_0}$  (2) - не залежить від номера частинки, бо вони однакові.  $\Rightarrow \overline{M} = N\mu_0$  (3).

Нас цікавить ще й відхилення середньої величини. Введемо величину  $\Delta M = M - \overline{M} = \sum_n \Delta \mu_n$ ,

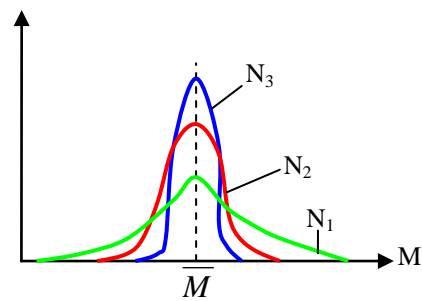
$\Delta \mu_n = \mu_n - \overline{\mu_0}$  (4). Важлива характеристика - СКВ:

$$\overline{\Delta M^2} = \overline{\left( \sum_n \Delta \mu_n \right) \left( \sum_m \Delta \mu_m \right)} = \sum_n \sum_m \overline{\Delta \mu_n \Delta \mu_m} = \{ \text{подвійні суми діляться на діагональні та недиагональні доданки} \} = \sum_n \overline{\Delta \mu_n^2} + \sum_{n \neq m} \overline{\Delta \mu_n \Delta \mu_m} = \sum_n \overline{\Delta \mu_n^2} + \underbrace{\sum_{n \neq m} \overline{\Delta \mu_n \Delta \mu_m}}_0 \quad (5).$$

так як усереднюємо частинки окремо  $\Rightarrow \overline{\Delta \mu_n} = \overline{\mu_n - \mu_0} = \overline{\mu_n} - \overline{\mu_0} = \overline{\mu_n} - \overline{\mu_0} = 0$ .  $\overline{\Delta \mu_n^2} = \overline{(\mu_n - \mu_0)^2} = \overline{\mu_n^2} - 2\overline{\mu_n}\overline{\mu_0} + \overline{\mu_0^2} = \overline{\mu_n^2} - 2\overline{\mu_0}^2 + \overline{\mu_0^2}$  - не залежить від номеру частинки.  $\sqrt{\overline{\Delta \mu_n^2}} = \delta \mu_0$  (6).  $\overline{\Delta M^2} = N \overline{\Delta \mu_0^2}$  (7). Розрахуємо відносну флуктуацію:

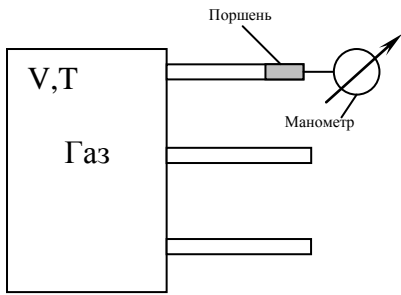
$$\frac{\sqrt{\overline{\Delta M^2}}}{M} = \frac{\sqrt{N} \delta \mu_0}{N \mu_0} = \frac{1}{\sqrt{N}} \left( \frac{\delta \mu_0}{\mu_0} \right) \quad (8).$$

Відносна флуктуація обернено пропорційно залежить від кількості частинок. Коли мала кількість частинок - відхилення велике.  $N_2 \gg N_1$ ,  $N_3 \gg \gg N_1$ . Прямую до  $\delta$ -функції. Якщо, наприклад,  $N \approx 10^{20}$ , то

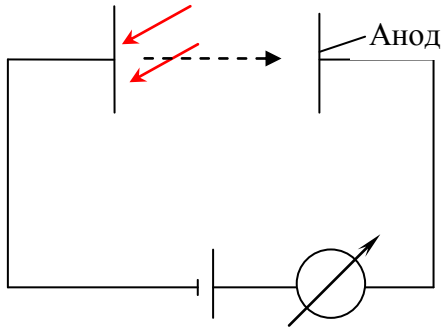


$$\frac{\sqrt{\overline{\Delta M^2}}}{M} \approx 10^{-10} \left( \frac{\sqrt{\overline{\Delta \mu_n^2}}}{\mu_n} \right) \quad (9).$$

#### 4. Фізична реалізація операції усереднення.



Треба знайти тиск. Манометрів багато. Чим точніше вимірювали в точці, тим гірше отримували результати. Всі манометри – різні результати. Додали ще манометри в середніх точках. Краще не стало. Вирішили з'єднати всі поршні  $\Rightarrow$  маємо один великий манометр. Якщо трубка тонка, то кількість молекул в манометрі невелика. Тут велике значення має швидкість і розміри молекул. В одній трубці малі молекули, в іншій – великі.  $\Rightarrow$  Маємо флуктуації. У випадку одного великого поршня – операція усереднення. Розглянемо тепер виміри інтенсивності світла.  $I = |\vec{S}|$ , де  $\vec{S}$  - вектор Умова-Пойтінга.



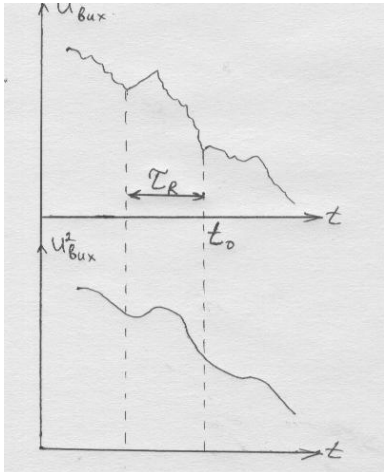
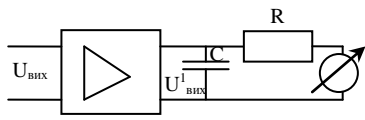
електронів з катоду – ймовірне явище. В кожній системі різна кількість вирваних електронів. Всі вони розповзаються до аноду. Аноду все одно, він реєструє кількість електронів – операція усереднення.

$$\vec{S} = \frac{c}{4\pi} \vec{E} \times \vec{H} \quad \text{Для монохроматичного поля:}$$

$\vec{E} = \vec{E}_0 \cos(\vec{r} - \omega t); \vec{H} = \vec{H}_0 \cos(\vec{r} - \omega t)$ . Величина  $\vec{S} \cong \cos^2 \omega t$ , вводимо нову умову  $\vec{r} = 0$  в точці виміру інтенсивності. В якійсь момент часу виривається багато електронів, в іншій – мало. На анод світло приходило б порціями, світло б осцилювало. Одні електрони швидкі, інші – повільні, тому згустки електронів розповзаються. Чим ближче до аноду, тим більше розповзання. Тому на аноді ми цього не бачимо. Тепер зробимо фотокатод і анод великими. Розіб'ємо на декілька систем. Виривання

електронів з катоду – ймовірне явище. В кожній системі різна кількість вирваних електронів. Всі вони розповзаються до аноду. Аноду все одно, він реєструє кількість електронів – операція усереднення.

Тепер розглянемо такий приклад: Нехай підсилювач має шумові властивості, не зовсім точний. Нехай вхідний сигнал ідеальний. RC-ланка має час релаксації  $\tau = RC$  (1) – якщо дуже швидко змінюється  $U$ , то  $C$  ще не встигне зарядитися, розрядитися  $\Rightarrow$  суперечливість, маємо: відбувається згладжування – фактично усереднення.

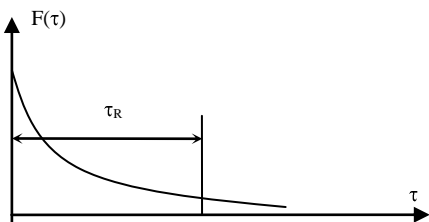


$$\bar{f} = \frac{1}{T} \int_0^T f(t) dt \quad (2)$$

Сигнал в  $t_0$  залежить від того, що було раніше. Система в  $t_0$  буде пам'ятати те, що було в проміжку  $\tau_R$ .

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

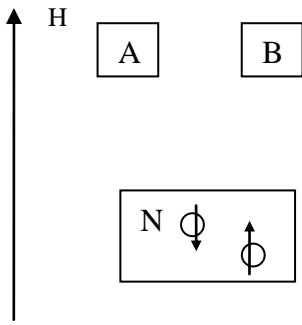
тут  $F(-t')$  - функція пам'яті. Якщо усереднюємо так, що є функція з пам'яттю. Порівняємо (2) з (3): (2) – усереднення по часу. Різні прилади мають різні функції відгуку.



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

де  $F_0$  – нормуючий множник. (2) відповідає частинному випадку  $F(t) = 1/T, 0 < t < T$  (5). (5) означає, що пам'ять нескінченна. (2) – описує теорію, (3) – описує експеримент.

## 5. Біноміальний розподіл.



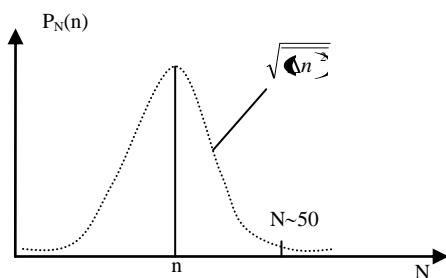
Застосовується в усіх випадках, коли є два взаємовиключних стани. Чи  $A$ , чи  $B$ . Вимірюємо магнітний момент системи. Розглядаємо частинки, з одного боку як незалежні.

$\Delta E_{\text{взаємодії}} \ll \overline{E_K} \Rightarrow \Delta E_{\text{взаємодії}}$  - нехтуємо (ідеальний газ). В результаті вони прийшли до рівноважного стану. Частинки мають спін.  $P$  - ймовірність того, що частинка має спін вздовж поля,  $q$  - проти поля.  $P+q=1$ .  $n$  - кількість частинок  $\uparrow$ ,

$$n' - \text{кількість частинок } \downarrow. \quad n + n' = N \Rightarrow \begin{cases} P + q = 1 \\ n + n' = N \end{cases} \quad (1).$$

Розділимо всю систему на дві частини. В першій частині всі спіни  $\uparrow$ , в другій -  $\downarrow$ .  $\omega \cong p^n q^{n'}$ . Нехай вся система в магнітному однорідному полі. Чи будуть результати вимірювання залежати від спіну? Відповідь: Ні. Загальна ймовірність:

$$P_N \binom{N}{n} p^n q^{N-n} \quad (2). \quad \text{З } N \text{ частинок } n \text{ має задане значення. (2) - біноміальний розподіл. } p + q = 1 -$$



біном Ньютона.  $(p + q)^N = \sum_{n=0}^N C_N \binom{N}{n} p^n q^{N-n} \quad (3);$

$$\sum_{n=0}^{\infty} P_N \binom{N}{n} = 1 \quad (4). \quad C_N \binom{N}{n} = \frac{N!}{n!(N-n)!} \quad (5).$$

$$\frac{\Delta P}{\Delta n} = P_N \binom{N}{n+1} - P_N \binom{N}{n} = P_N \binom{N-n}{n+1} \frac{P}{1-P} - 1; \quad \Delta n = 1 - \text{завжди};$$

$\Delta n \ll N$ . Коли точки густі, то ознака максимуму:

$$\frac{\Delta P}{\Delta n} = P_N \binom{N-n}{n_0+1} \frac{P}{1-P} - 1 = 0; \quad \Delta n \gg 1; \quad n_0 \cong N \cdot P \quad (7).$$

Використаємо формулу Стірлінга:  $n! \cong \sqrt{2\pi n} n^n e^{-n}$  (8). Тоді всі компоненти в  $C_N$  виражаємо не через факторіал. В результаті маємо:

$$P_N \binom{N}{n} \cong P_0 \exp\left(-\frac{n - n_0}{2NPq}\right) \quad (9). \quad P_0 \text{ визначаємо з умови нормування.}$$

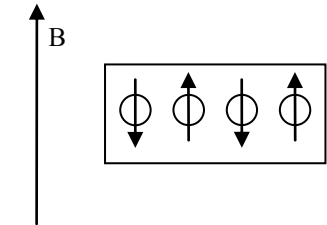
Порівняємо формули (2) і (9): (2) - степенева залежність, (9) - експоненційна залежність. (9) - розподіл Гауса. Можемо знайти  $\overline{Nq}$ ,  $\bar{n} = n_0$ . Фізичний зміст  $\overline{Nq}$  дивись на останньому малюнку.

$$\overline{Nq} = \sum_{n=0}^N (n - n_0) P_N \binom{N}{n} = NqP \quad (10). \quad \text{Визначимо відносну дисперсію:}$$

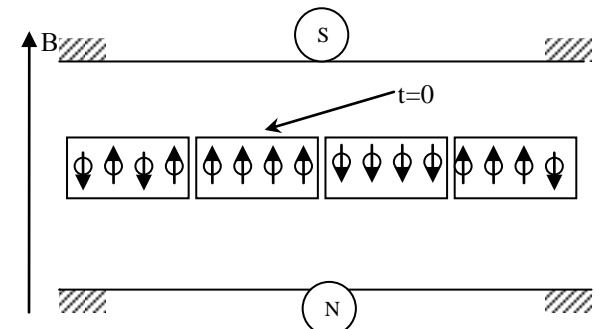
$$\frac{\sqrt{\overline{Nq}}}{\bar{n}} = \frac{\sqrt{NqP}}{NP} \cong \frac{1}{\sqrt{N}} \quad (11).$$

## 6. Стани системи. Основний постулат статистичної фізики.

Нехай є велика система частинок  $N$ . Щоб описати її мікроскопічно треба хвильова функція  $\psi$ . Мікро стан система задається за допомогою  $\psi$  або повного набору квантових чисел системи. **Макропараметр** – характеристика системи, яка може бути одержана за допомогою вимірів, масштаб яких  $\gg$  значень відповідних атомних параметрів. Введемо **повний набір макропараметрів** – набір мінімальної кількості таких величин, що  $\forall$  виміри інших макровеличин можуть бути заздалегідь передбачені (в межах поставленої задачі). Прикладами макропараметрів є розміри, теплоємність. **Зовнішній параметр** – макроскопічна характеристика впливу зовнішніх об'єктів на стан частинок в системі, що розглядається. **Макростан** – стан системи, що визначається за допомогою макропараметрів. Приклад:  $P=P(V,T)$ . **Доступний стан** – ті мікро стани системи, в



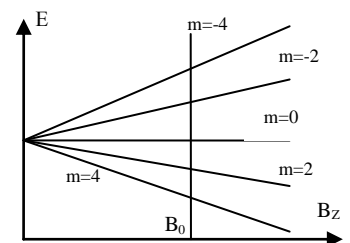
яких вона може перебувати без порушення заданих умов існування (при заданих зовнішніх параметрах). Приклад: Нехай є ансамбль чотирьох частинок. Вимірюємо магнітний момент (нехай він пов'язаний лише зі спінами). Всі частинки незалежні, всі частинки повинні перебувати в стані рівноваги (тобто, є мала взаємодія).  $\Delta E_{\text{вз}}$  - енергія взаємодії.  $\Delta E_{\text{вз}} \ll \bar{E}$ . Вона призводить до  $\exists$  часу релаксації  $\tau$  системи. Через час  $t \gg \tau$  настає вирівнювання станів (вся система приходить в стан рівноваги). Введемо ансамбль (для розгляду системи зі статистичної точки зору).



Залишаємо систему у стані спокою на час  $t \gg \tau$ . Енергія взаємодії системи з магнітним полем:  $W = -\vec{M} \vec{B}$  (1), де  $\vec{M}$  - магнітний момент. Нехай  $\vec{M}$  має лише  $z$ -компоненту.  $M_z = \mu_0 m$  (2), де  $m$  - ефективне число, що визначає  $M_z$ .  $n$  - кількість спінів, які направлені вздовж  $\vec{B}$ ;  $n'$  - проти поля  $\vec{B}$ . Будемо таблицю:

$n$	$n'$	Конфігурація	$T$	Кількість строчок $\Omega$
4	0	↑ ↑ ↑ ↑	4	1
3	1	↑ ↑ ↑ ↓ ↑ ↓ ↑ ↑	2	4
2	3	↑ ↑ ↓ ↓ ↑ ↓ ↓ ↑ ↓ ↓ ↑ ↑	0	6
1	3	↓ ↓ ↓ ↑ ↓ ↓ ↑ ↓ ↓ ↑ ↓ ↓	-2	4
0	4	↓ ↓ ↓ ↓	-4	-1

Коли ми робимо виміри, то фактично вимірюємо  $m$ . **Макростан** – те, що ми визначаємо експериментально. Маємо 5 макростанів ( $n=4;3;2;1;0$ ). Кожна строчка конфігурації описує мікро стан системи.



Кожному макростану відповідає дост. стан.

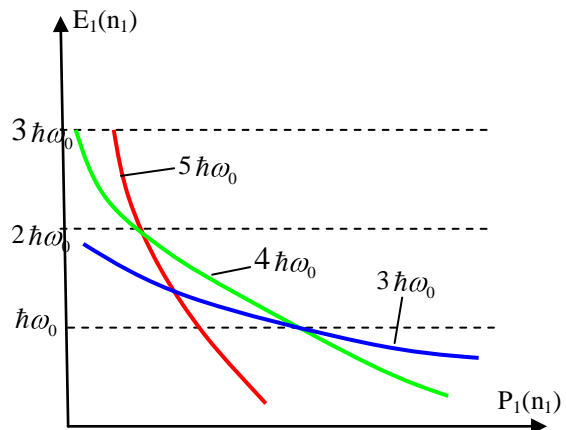
Фактично остання колонка – ступінь виродженості. Потім виключаємо зовнішнє поле  $\vec{B}$ . Без поля ймовірність  $\uparrow p = \frac{1}{2}$  - ймовірність реалізації одного мікростану. Всі мікро стани можуть зустрітися з однаковою ймовірністю. **Основний постулат:** Якщо ізольована система знаходиться в рівновазі, то її можна виявити з рівною ймовірністю у  $\forall$  з доступних станів. В момент  $t=0$  систему приготували у даному стані без поля (див. малюнок). З часом  $t$  спіни можуть приймати інший напрям при  $t \gg \tau$ .

## 7. Мікроканонічний розподіл Гіббса.

Покладемо  $B_Z=0$ . Макростани з'являються з різною ймовірністю (найбільш ймовірний стан 2-2). Нехай система характеризується деякою енергією  $E^*$  - загальна енергія системи з магнітним моментом  $m$ . Яка ймовірність того, що при фіксованій  $E^*$ ,  $m$  буде конкретним  $P(E^*, m)$  - ? Спіни взаємодіють між собою (мала взаємодія), але не взаємодіють з іншими  $\Rightarrow$  система консервативна.  $\Omega$  - ступінь виродження.  $P(E^*, m) \approx C_0 \Omega^* \epsilon^*(E^*, m)$  (1). Тут і надалі  $*$  - величина відноситься до загальної системи,  $m$  -  $\forall$  інтегрований параметр. (1) - мікроканонічний розподіл Гіббса. Інакше записують:  $\rho(E^*, m) \approx C \Omega^* \epsilon^*(E^*, m) \delta(E^* - E)$  (2) - густина ймовірності. Наявність в формулі  $\delta$  впливає з умови консервативності системи. Розглянемо як приклад 4 гармонічних осциляторів. Розглядаємо їх з квантових позицій енергій кожного осцилятора:  $E_i \approx \hbar n_i \omega_0$  (3). Якщо відраховувати енергію від дна:  $E = \hbar \omega_0 \left( n + \frac{1}{2} \right)$ . Але так як ми відраховуємо енергію від іншого рівня, то маємо (3). Індекс  $i$  - номер осцилятора,  $n_i$  - квантове число  $i$ -го осцилятора. Вважаємо, що 4 осцилятори утворюють систему.  $E^* = \hbar \omega_0 \sum_i n_i = const$  (4). Оберемо  $const=4$ :  $n_1+n_2+n_3+n_4=4$  (5).  $E^* = 4\hbar \omega_0$  (5'). Як енергія може бути розподілена по осциляторам? Виділимо один осцилятор і будемо його спостерігати окремо.

$n_1$	$(n_1 n_2 n_3)$ конфігурація	$\Omega$	$P(n_1)$
4	(0 0 0)	1	1/35
3	(0 0 1)	3	3/35
2	(0 0 2) (1 1 0)	6	6/35
1	(3 0 0) (2 1 0) (1 1 1)	10	10/35
0	(4 0 0) (3 1 0) (2 2 0) (2 1 1)	15	15/35


$\Omega_S = 35$  - загальна кількість доступних станів.  
 $P(n_1)$  - ймовірність реалізації даного стану.



Розглянемо тепер систему з  $n$  осциляторів:  $\sum_{i=1}^N n_i = M$  (1). Середня енергія в розрахунку на один осцилятор:  $\bar{\epsilon} = \frac{M\hbar\omega_0}{N}$  (2). Можна отримати  $P_1(n_1) \approx C_0 \exp(-an_1)$  (3).  $N \gg 1$ .

## 8. Ергодичні та неергодичні процеси.

Процес – явище, яке залежить від часу. Детермінований процес – коли реалізується однозначна функція  $f(t)$ . Нехай маємо випромінювання: 

Якщо маємо такий випадок, то у нас когерентне випромінювання. Але у природі частіше відбувається те, що, наприклад, Ш цуг запізнюється: 

В цьому випадку не можливо розкласти в ряд Фур'є. **Випадковий процес** – реалізується, коли нема однозначної відповідності між часом і результатом виміру. **Випадкова послідовність** – цей термін застосовується, коли ми дискретизуємо подію. Нехай є деяка величина  $u$ . Виміри носять ймовірний характер. Якщо  $u$  – неперервна, то її характеризуємо густиною ймовірності. Умова нормування має вигляд:  $\int P(u, t) dt = 1$  (1).  $\overline{u} = \int u P(u, t) du$  (2). Вводять характеристику  $P(u_1, u_2, t_1, t_2)$  – густина ймовірності. Тут  $u_1$  розглядаємо до моменту  $t_1$ ,  $u_2$  – до моменту  $t_2$ . **Кореляція** – взаємозалежність між різними процесами або між різними результатами в одному процесі в різні моменти часу.

$\int P(u_1, u_2, t_1, t_2) du_2 = p(u_1, t_1)$  (3). Корелятор має вигляд:  $\overline{u_1 u_2} = \iint u_1 u_2 P(u_1, u_2, t_1, t_2) du_1 du_2$  (4).

Якщо ми можемо вимірювати корелятом для  $t_1$  і  $t_2$ , то можемо і для  $t_n$ :  $P(u_1, u_2, \dots, u_n, t_1, t_2, \dots, t_n) \Rightarrow \int \dots \int P(u_1, u_2, \dots, u_n, t_1, t_2, \dots, t_n) du_1 \dots du_n = \{\text{кількість інтегралів } n-m, m < n\} = p(u_1, \dots, u_{m-1}, t_1, \dots, t_{m-1})$  (5).

Розглянемо ще одну густину ймовірності:  $P(u_1, u_2, \dots, u_n, t_1 + \tau, t_2 + \tau, \dots, t_n + \tau)$ . Якщо  $P(u_1, u_2, \dots, u_n, t_1, t_2, \dots, t_n) = P(u_1, u_2, \dots, u_n, t_1 + \tau, t_2 + \tau, \dots, t_n + \tau)$  (6) – то такий процес зветься стаціонарним.

Покладемо  $n=1 \Rightarrow p(u_1, t_1) = p(u_1, t_1 + \tau)$  (7)  $\Rightarrow p(u_1)$ . Розглянемо так величину:  $p(u_1, u_2, t_1, t_2) = p(u_1, u_2, t_1 + \tau, t_2 + \tau) \Rightarrow \{\text{обираємо довільне } \tau = -t_1\} = p(u_1, u_2, 0, t_2 - t_1)$  (8).

Маємо: корелятор другого порядку залежить від часу, а величина не залежить. (6) – означення стаціонарності у вузькому розумінні. Процес називається стаціонарним, якщо: 1)  $\overline{u} = const$  – середнє значення не залежить від часу; 2)  $\overline{u_1 u_2} = f(t_2 - t_1)$  (9).

1) і 2) – означають стаціонарність у широкому розумінні. **Марківські процеси** – процеси без пам'яті, тобто те, що відбувається в  $t_2$  не знає того, що було в  $t_1$  – незалежні вимірювання. Маємо:

$P(u_1, u_2, \dots, u_n, t_1, t_2, \dots, t_n) = P(u_1, t_1) P(u_2, t_2) \dots P(u_n, t_n)$  (10). Всі ймовірності вищих порядків факторизуються, тобто можуть бути представлені у вигляді добутку – головна ознака марківського процесу.

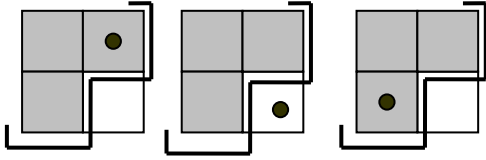
$\bar{x} = \frac{1}{T} \int_0^T x(t) dt$  (11) – усереднення по часу. Усереднення по ансамблю:

$\langle x \rangle = \int x \cdot p(x, t) dx$  (12). Надалі завжди обмежуємося розглядом тих процесів, де  $\bar{x} = \langle x \rangle$  (13). Ці процеси називаються **ергодичними**.



## 9. Розподіл Фермі-Дірака.

Розглядаємо один з чотирьох станів, інші три накрили.



$P = \sum_{\vec{n}} n_p$ . Тут  $\tilde{p} = const$ . Маємо:

$$Z_{\tilde{k}} = \sum_{n_k} e^{\frac{\mu n_k - E_k}{k_0 T}} \quad (1). \text{ При } n_k = 0; 1, \text{ а при } E_k = 0, \varepsilon_{\tilde{k}}.$$

Тобто:  $Z_{\tilde{k}} = 1 + \exp\left(\frac{\mu - \varepsilon_{\tilde{k}}}{k_0 T}\right)$  (2). Середню кількість

частинок на орбіталі  $k$  позначимо, як:  $\langle n_{\tilde{k}} \rangle = f_{\tilde{k}} = \frac{1}{\exp\left(\frac{\varepsilon_{\tilde{k}} - \mu}{k_0 T}\right) + 1}$  (3) – розподіл Фермі-Дірака.

$$f_{\tilde{k}} = \frac{1}{\exp\left(\frac{\varepsilon_{\tilde{k}} - \mu}{k_0 T}\right) + 1}.$$

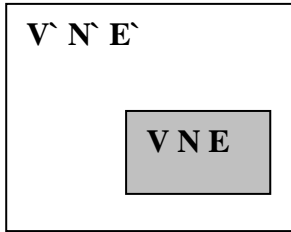
$$n_k = \begin{matrix} 0 & 1 & 2 \end{matrix}$$

Приклад: маємо,  $\Omega_k = \begin{matrix} 1 & 1 & 1 \end{matrix}$  - ступені виродження. Для III строчки маємо:

$$\Omega_k = \begin{matrix} 1 & 2 & 1 \end{matrix} \Rightarrow$$

$$f_{\tilde{k}} = \frac{2}{\exp\left(\frac{\varepsilon_{\tilde{k}} - \mu}{k_0 T}\right) + 1}. \text{ Тоді } \sum_{\tilde{k}} f_{\tilde{k}} = N \quad (4).$$

## 10. Термодинамічна флуктуація.



Нехай є замкнена система яка заповнює об'єм  $V^* = \text{const}_1$  в якому знаходиться  $N^* = \text{const}_2$  частинок, енергія системи  $E^* = \text{const}_3$ . Розіб'ємо її на дві підсистеми: малу підсистему і термостат. Мала підсистема має такі параметри  $V, N, E$ . А термостат  $V', N', E'$ . Об'єм малої підсистеми може флуктувати але  $N = \text{const}$ . Можна вважати, що  $E' \sim E^* \gg E$ ,  $V' \sim V^* \gg V$ ,  $N \sim N^* \gg N$  (1). Систему можна описувати мікромканонічним розподілом Гібса, нехай є величина  $X$ , що описує систему ( $X = \{x_i\}$ )

$\omega(\epsilon^*, x) \approx c_0 \Omega(\epsilon^*, x)$  (2),  $S = k_0 \ln \Omega$  (3) – ентропія підсистеми. Запишемо  $\omega(\epsilon)$  через ентропію:

$$\omega(\epsilon) \approx c_0 \exp\left(\frac{S^*}{k_0}\right) \quad (4). S_0 - \text{стани без флуктуації, тоді } S = S_0 + \Delta S; S' = S_0' + \Delta S'; S^* = S + S'; \quad (5).$$

Перепишемо формулу (4) так:  $\omega(\epsilon) \approx c_0 \exp\left(\frac{S_0 + S_0'}{k_0}\right) \exp\left(\frac{\Delta S + \Delta S'}{k_0}\right)$  (6) де  $\omega(\epsilon_0) \approx c_0 \exp\left(\frac{S_0 + S_0'}{k_0}\right)$

Далі розглянемо  $\Delta\omega(\epsilon_0, \Delta x) \approx \exp\left(\frac{\Delta S + \Delta S'}{k_0}\right)$  (7). Нехай  $X = \{E, V\}$ , нам потрібно знати  $S(E, V)$ , але

ми розглянемо  $E(S, V)$ . Розкладемо  $E(S, V)$  в ряд:

$$\Delta E(\epsilon, V) \approx \left(\frac{\partial E}{\partial S}\right)_0 \Delta S + \left(\frac{\partial E}{\partial V}\right)_0 \Delta V + \frac{1}{2} \left[ \left(\frac{\partial^2 E}{\partial S^2}\right)_0 \Delta S^2 + 2 \left(\frac{\partial^2 E}{\partial S \partial V}\right)_0 \Delta S \Delta V + \left(\frac{\partial^2 E}{\partial V^2}\right)_0 \Delta V^2 \right] \quad (8).$$

(Згадаємо, що

$$\frac{\partial E}{\partial S} = T, \quad \frac{\partial E}{\partial V} = -p \quad (9)).$$

Тоді перепишемо вираз (8) в такому вигляді:  $\Delta E(\epsilon, V) \approx T_0 \Delta S - p_0 \Delta V +$

$$+ \frac{1}{2} \left[ \left(\frac{\partial T}{\partial S}\right)_0 \Delta S^2 - \left(\frac{\partial p}{\partial V}\right)_0 \Delta V^2 + \left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_0 \Delta S \Delta V - \left(\frac{\partial p}{\partial S}\right)_0 \Delta S \Delta V \right] \quad (10).$$

Розглянемо члени в дужках з

різним знаком:  $\Delta E(S, V) = T_0 \Delta S - p_0 \Delta V + \frac{1}{2} \left[ \left(\frac{\partial T}{\partial S}\right)_0 \Delta S + \left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_0 \Delta V \right] \Delta S - \frac{1}{2} \left[ \left(\frac{\partial p}{\partial S}\right)_0 \Delta S + \left(\frac{\partial p}{\partial V}\right)_0 \Delta V \right] \Delta V$

в дужках є повні диференціали.  $\Delta E(S, V) = T_0 \Delta S - p_0 \Delta V + \frac{1}{2} [T \Delta S - \Delta p \Delta V]$  (11)

$$\Delta E' = T_0 \Delta S' - p_0 \Delta V' + \frac{1}{2} [T' \Delta S' - \Delta p' \Delta V'] \quad (12), T_0 = T_0', p_0 = p_0' \quad (13),$$

$$\Delta S = \frac{1}{T_0} \left[ \Delta E + p_0 \Delta V - \frac{1}{2} \Delta T \Delta S + \frac{1}{2} \Delta p \Delta V \right], \Delta S' = \frac{1}{T_0'} \left[ \Delta E' + p_0 \Delta V' - \frac{1}{2} \Delta T' \Delta S' + \frac{1}{2} \Delta p' \Delta V' \right] \quad (14).$$

Знайдемо  $\Delta S + \Delta S'$ :  $\Delta E + \Delta E' = 0, \Delta V + \Delta V' = 0$  (15)  $\Delta S + \Delta S' = \frac{1}{2T_0} [\Delta p \Delta V - \Delta T \Delta S + \Delta p' \Delta V' - \Delta T' \Delta S']$

(16)

Розглянемо величину  $\left| \frac{\Delta V^*}{V^*} \right| \sim |\Delta p'| \Rightarrow \frac{\Delta V}{V} \sim \Delta P \gg \Delta p' \sim \frac{\Delta V'}{V}$  тому величиною  $\Delta p' \Delta V'$  можна

нехтувати

$$\begin{cases} \Delta E \approx T_0 \Delta S - p_0 \Delta V \\ -\Delta E \approx T_0 \Delta S' + p_0 \Delta V' \end{cases} (+) \Rightarrow -\Delta S' \approx \Delta S \quad \left( \frac{\Delta E}{N} \approx \Delta T, \frac{\Delta T'}{N} \approx \Delta T' \right) \Rightarrow \Delta T' \ll \Delta T, N \sim N^* \gg N$$

$$\Delta\omega = \exp\left(\frac{\Delta p \Delta V - \Delta T \Delta S}{2kT}\right) \quad (17) - \text{головна формула термодинамічної флуктуації.}$$

# 11. Застосування головної формули термодинамічної флуктуації.

Якщо в підсистемі велика кількість частинок і вони незалежні одна від одної то (за центральною граничною теоремою) маємо:  $\Delta\omega \ll \exp\left(-\frac{(x-\bar{x})^2}{2a_x^2}\right)$  (1). Узагальним ф-лу (1) на випадок 2-х

незалежних змінних:  $\Delta\omega \ll \exp\left[\frac{(\Delta x)^2}{2a_x^2} - \frac{(\Delta y)^2}{2a_y^2}\right]$  (2)  $\begin{cases} a_y^2 = \langle \Delta y^2 \rangle \\ a_x^2 = \langle \Delta x^2 \rangle \end{cases}$  (3). Тепер перейдемо від x, y

до T, V:  $\Delta p = \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V \Delta T + \left(\frac{\partial p}{\partial V}\right)_T \Delta V$ ,  $\Delta S = \left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_V \Delta T + \left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T \Delta V$  (4) і підставимо її до (17) з попереднього розділу

$$\Delta\omega = \exp\left(\frac{1}{2k_0T} \left\{ \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V \Delta T \Delta V + \left(\frac{\partial p}{\partial V}\right)_T (\Delta V)^2 - \left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_V (\Delta T)^2 - \left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T \Delta V \Delta T \right\}\right) \quad (5)$$

$$\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V = \left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T \quad (6). \quad \Delta\omega = \exp\left[\frac{1}{2k_0T} \left\{ \left(\frac{\partial p}{\partial V}\right)_T \langle \Delta V^2 \rangle - \left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_V \langle \Delta T^2 \rangle \right\}\right] \quad x \rightarrow V \Rightarrow$$

$$\Delta\omega = \exp\left[-\frac{\Delta V^2}{2\langle \Delta V^2 \rangle} - \frac{\Delta T^2}{2\langle \Delta T^2 \rangle}\right] \quad (7) \quad \text{де } \langle \Delta V^2 \rangle = -k_0T \left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_T, \quad \langle \Delta T^2 \rangle = \frac{k_0T}{T \left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_V} T = \frac{1}{c_v} k_0T^2 \quad (8)$$

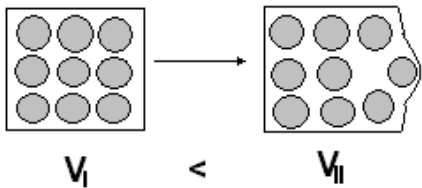
де  $c_v = \left(\frac{\partial Q}{\partial T}\right)_V = \frac{T\partial S}{\partial T}$ . Застосуємо цю систему до ідеального газу:  $PV = k_0NT$  (8)  $c_v = \frac{3}{2} Nk_0$  (9)

$$\frac{\langle \Delta V^2 \rangle}{V^2} = \frac{k_0^2 T^2 N}{p^2 V^2 k_0^2 N^2 T^2} = \frac{1}{N} \quad (10) \quad V = \frac{k_0NT}{p} \quad \left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_T = -\frac{k_0NT}{p^2}. \quad \text{Розглянемо таку величину:}$$

$$\delta_v = \frac{1}{\sqrt{N}} \quad (11) \quad \frac{\langle \Delta T^2 \rangle}{T^2} = \frac{2}{3N} \quad (12) \quad \delta_T = \sqrt{\frac{2}{3}} \frac{1}{\sqrt{N}} \quad (13). \quad \text{Це ми розглядали флуктуації при}$$

$N = \text{const.}$

Нехай є сукупність частинок, вони не стійкі  $\Delta V \neq 0, N = \text{const}, V_1 < V_2$



Зафіксуємо об'єм де знаходяться частинки  $V = \text{const}, \Delta N \neq 0$   
Замість S, V візьмемо S, N:

$$\Delta E(S, N) = \left(\frac{\partial E}{\partial S}\right) \Delta S + \left(\frac{\partial E}{\partial N}\right)_0 \Delta N + \frac{1}{2} \left[ \left(\frac{\partial^2 E}{\partial S^2}\right)_0 \Delta S^2 + 2 \left(\frac{\partial^2 E}{\partial S \partial N}\right)_0 \Delta S \Delta N + \left(\frac{\partial^2 E}{\partial N^2}\right)_0 \Delta N^2 \right] \quad (14)$$

$$\left(\frac{\partial E}{\partial S}\right) = T, \quad \left(\frac{\partial E}{\partial N}\right) = \mu, \quad \left(\frac{\partial S}{\partial E}\right) = \frac{1}{T}$$

$$\Delta E = T\Delta S + \mu\Delta N + \frac{1}{2} \left[ \left(\frac{\partial T}{\partial S}\right)_0 \Delta S^2 + \left(\frac{\partial T}{\partial N}\right)_0 \Delta S \Delta N + \left(\frac{\partial \mu}{\partial S}\right)_0 \Delta S \Delta N + \left(\frac{\partial \mu}{\partial N}\right)_0 \Delta N^2 \right] \quad (15) \Rightarrow$$

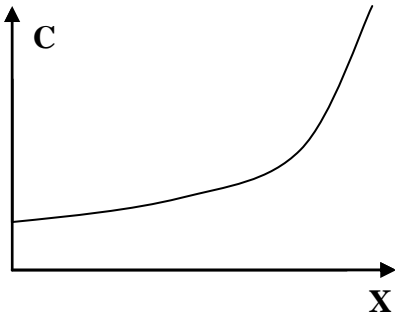
$$\Delta E = T\Delta S + \mu\Delta N + \frac{1}{2} [T\Delta S + \Delta\mu\Delta N] \quad (16) \quad \Delta T(S, N) = \frac{\partial N}{\partial S} \Delta S + \frac{\partial T}{\partial N} \Delta N. \quad \text{Запишемо ймовірність}$$

флуктуації  $\Delta\omega(S, N) = \exp\left(\frac{\Delta T\Delta S + \Delta\mu\Delta N}{2k_0T}\right)$  (17). Якщо  $N = \text{const}$  то користуємось формулою (17) з

попереднього розділу, а якщо  $V = \text{const}$ , то (17) з цього розділу.

## 12. Дифузія.

Нехай є деяка рідина з концентрацією  $C$ , яка змінюється так як показано на малюнку.



Потік рідини описується законом Фіка:  $j = -D_F \nabla C$  (1), це частковий випадок процесів переносу тому, що в нас може змінюватися також температура  $T$ , тиск  $P$ , ... Тоді загальна формула має вигляд:

$$\vec{j} = -\left( D_F \nabla C + D_p \nabla \tilde{p} + D_T \nabla T + \dots \right) \quad (2)$$

Процеси які описуються доданками  $(-D_p \nabla \tilde{p})$  та  $(D_T \nabla T)$  називаються відповідно бародифузія та термодифузія.

Запишемо закон збереження (р-ня неперервності) в електростатиці:

$$\frac{\partial \rho}{\partial t} + \text{div} \vec{j}_e = 0 \quad (3)$$

$$\frac{\partial c}{\partial t} + \text{div} \vec{j} = 0 \quad (4) \quad \text{де } j - \text{потік частинок через поверхню } S.$$

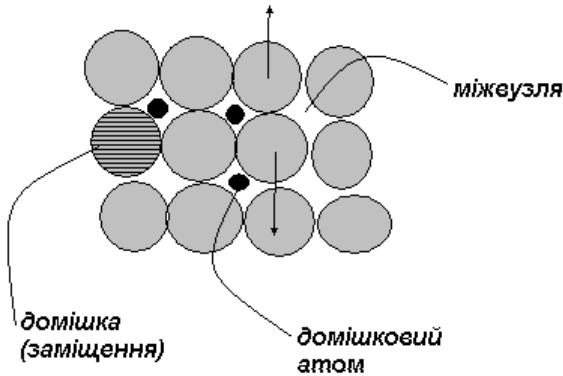
$$\frac{\partial}{\partial t} \int_V c dV + \int_S \vec{j} d\vec{S} = 0 \quad (5) \quad \int_V \text{div} \vec{A} dV = \int_S \vec{A} d\vec{S} \quad \text{тоді} \quad \frac{\partial c}{\partial t} + \text{div}(-D_F \nabla c) = 0 \quad (6), \text{ а отже}$$

$$\frac{\partial c}{\partial t} = D_F \Delta c \quad (7) - \text{другий закон Фіка. Дифузія - це частковий випадок процесів переносу}$$

частинок.

Закон Фіка виконується лише при малих концентраціях (справедливий для рідини).

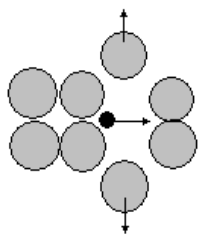
Розглянемо дифузію в твердому тілі (в кристали):



Ми розглянемо домішковий кристал. Умова для переміщення домішкового атома – вільне місце. Коли домішок мало, а вільних позицій багато, тоді можна застосувати закон Фіка.

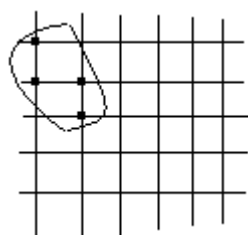
В цьому випадку не враховується теплові коливання і те, що атоми це не тверді кулі, а ніби електрона хмара, тому домішки можуть переміщуватися.

При  $kT < U_{\max}$  частинка може переміститися в наслідок тунельного ефекту.



Тобто треба, щоб здійснилися 3 події (відбувся рух частинок так як показано на малюнку), тоді відбувається дифузія, і ніякої квантової теорії (а саме тунельного ефекту). Це все, що ми розглянули

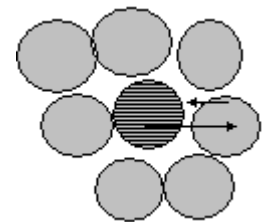
вище є моделлю блукань повільних позицій.



$$\langle N_x \rangle = \langle N_n \rangle - \text{це і є дифузія.}$$

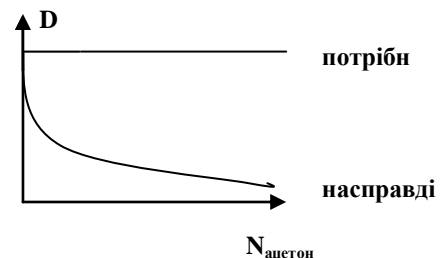
Розглянемо модель рідини: у рідині здійснюється ближній порядок. Це модель обміну позиції (зображена на мал. зправа).

Розглянемо суміш вода-ацетон:

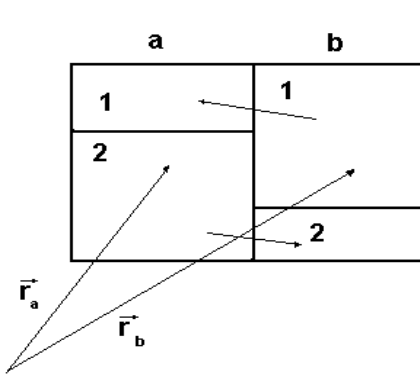


Нехай є дві речовини в об'ємі  $V_s$ , де  $M$  - відносний об'єм.

$$M_1 = \frac{V_1}{V_s} \quad M_2 = \frac{V_2}{V_s} \quad V_s = V_1 + V_2 \quad (8) \quad 0 < M_{1,2} < 1 \quad (9)$$



Розглянемо дві комірки рідини:



$$\frac{M_1(\vec{r}_a)}{M_2(\vec{r}_a)} = \frac{M_1(\vec{r}_b)}{M_2(\vec{r}_b)} \quad (10)$$

$$\vec{j}_1(M_1, M_2) = D_1(M_1, M_2)\nabla M_1 + D_2(M_1, M_2)\nabla M_2 \quad (11)$$

Розглянемо стаціонарний випадок.

$$D_1\nabla M_1^{st} + D_2\nabla M_2^{st} = 0 \quad (12) \quad \frac{M_1^{st}(\vec{r})}{M_2^{st}(\vec{r})} = const \quad (13) \Rightarrow$$

$$\frac{M_2^{st}\nabla M_1^{st} - M_1^{st}\nabla M_2^{st}}{(M_2^{st})^2} = 0 \Rightarrow M_2^{st}\nabla M_1^{st} - M_1^{st}\nabla M_2^{st} = 0 \quad (14)$$

$$\text{Якщо візьмемо такі коефіцієнти} \quad D_1 = -D_0M_2, \quad D_2 = D_0M_1 \quad (15)$$

то рівняння (14) виконується.  $\vec{j}_1(M_1, M_2) = D_0 \mathbf{[} M_1\nabla M_2 - M_2\nabla M_1 \mathbf{]} \quad (16)$  – закон нелінійної дифузії.

Здається він суперечить закону Фіка, давайте перевіримо це, для цього розглянемо бінарну речовину:

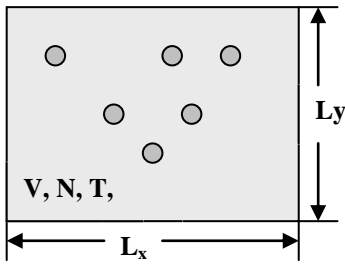
$$M_1 + M_2 = 1 \quad (17) \Rightarrow -\nabla M_1 = \nabla M_2 \quad (18) \Rightarrow \vec{j}_1 = -D_0\nabla M_1 \quad (19), \text{ насправді (15) переходить у}$$

закон Фіка. Другий закон Фіка  $\frac{\partial M_1}{\partial t} + \text{div}\vec{j}_1 = S_1 \quad (20)$ , підставимо сюди (16) і отримаємо  $\Rightarrow$

$$\begin{cases} \frac{\partial M_1}{\partial t} + D_0 \mathbf{[} M_1\Delta M_2 - M_2\Delta M_1 \mathbf{]} = S_1 \\ \frac{\partial M_2}{\partial t} + D_0 \mathbf{[} M_2\Delta M_1 - M_1\Delta M_2 \mathbf{]} = S_2 \end{cases} \quad (21).$$

### 13. Ідеальний класичний газ.

**Ідеальний** – газ у якого середня енергія, що припадає на одну частинку на багато більша енергії взаємодії між частинками.  $\langle E_0 \rangle \gg U_{\text{вз}}$  (1) Розглядатимемо газ в якому відстань між частинками  $\gg$  довжини хвилі де-Бройля:  $a \gg \lambda_B$  (2) і такий газ називається



**класичним.**

Розглянемо об'єм з ідеальним класичним газом і виділимо в ньому одну частинку. Запишемо статичну суму для цієї частинки:

$$Z_1 = \sum_n e^{-\frac{E_n}{k_0 T}} \quad (3) \quad \text{де } n - \text{ повний набір квантових чисел. } n = \{n_x, n_y, n_z\}$$

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

$$Z_1 = \sum_{n_x} \sum_{n_y} \sum_{n_z} \exp \left[ -\frac{\pi^2 \hbar^2}{2mk_0 T} \left( \frac{n_x^2}{L_x^2} + \frac{n_y^2}{L_y^2} + \frac{n_z^2}{L_z^2} \right) \right] = Z_1^x Z_1^y Z_1^z \quad (5) \quad Z_1^x = \sum_{n_x} \exp \left[ -\frac{\pi^2 \hbar^2}{2mL_x^2 k_0 T} n_x^2 \right] \quad (6)$$

$$A_i = \frac{\pi^2 \hbar^2}{2mk_0 T L_i^2} \quad (7) \quad A_i \sim 10^{-10} \quad Z_1^x = \frac{1}{\Delta n_x \sqrt{A_x}} \sum_{n_x} e^{-A_x n_x^2} \Delta n_x \sqrt{A_x} . \text{ Позначимо } \Delta U_x = \sqrt{A_x} \Delta n_x, \text{ де}$$

$$\Delta n_x = 1$$

$U_x = \sqrt{A_x} n_x$ . Це все справедливе з урахуванням малого значення.

$$Z_1^x = \frac{1}{\Delta n_x \sqrt{A_x}} \sum_{U_x} e^{-U_x^2} \Delta U_x \approx \frac{1}{\sqrt{A_x}} \int_{-\infty}^{\infty} e^{-U_x^2} dU_x = \sqrt{\frac{\pi}{A_x}} \quad (8) . \text{ Остаточно запишемо статистичну суму:}$$

$$Z_1 = \frac{\pi^{3/2}}{\sqrt{A_x A_y A_z}} = L_x L_y L_z \left( \frac{2mk_0 T}{\pi \hbar^2} \right)^{3/2} \quad (9) \quad \text{де } L_x L_y L_z = V, \quad E_1 \equiv \langle E_1 \rangle = k_0 T^2 \frac{\partial \ln Z_1}{\partial T} \quad (10)$$

$$E_1 = k_0 T^2 \frac{\partial}{\partial T} \left[ \ln V + \frac{3}{2} \ln T + \frac{3}{2} \ln \left( \frac{2mk_0}{\pi \hbar^2} \right) \right] = k_0 T^2 \frac{3}{2} \frac{1}{T} = \frac{3}{2} k_0 T \quad (11) \quad \boxed{E = \frac{3}{2} N k_0 T} \quad (12)$$

$$p_1 = k_0 T \frac{\partial \ln Z_1}{\partial V} \quad (13) \quad p_1 = \frac{k_0 T}{V} \quad p = \frac{k_0 N T}{V} \quad (14) \quad \Rightarrow \quad PV = N k_0 T \quad (15)$$

## 14. Хімічний потенціал та енергія ідеального класичного газу.

Середня кількість частинок в стані  $k$  для квантового випадку:  $\langle n_k \rangle = \frac{1}{\exp\left(\frac{E_k - \mu}{k_0 T}\right) \pm 1}$  (1)

В класичному випадку  $\pm 1$  ми нехтуємо.  $\sum_k \langle n_k \rangle = N$  (2). Підставимо (1) у (2) і отримаємо

$\sum_k \exp\left(\frac{\mu - E_k}{k_0 T}\right) = N$  (3)  $k$  – для станів 1-ї частинки.

$\exp\left(\frac{\mu}{k_0 T}\right) \left( \sum_k \exp\left[-\frac{E_k}{k_0 T}\right] \right) = N$  (4)  $e^{\frac{\mu}{k_0 T}} = \frac{N}{Z_1} \Rightarrow \mu = k_0 T \ln\left(\frac{N}{Z_1}\right)$  (5)  $\mu = k_0 T \ln\left(\frac{V_\varrho}{V_1}\right)$  (6) тут

введені такі позначення  $V_1 = \frac{V}{N}$ ,  $V_\varrho = \left(\frac{2\pi\hbar^2}{mk_0 T}\right)^{3/2}$  (7) де  $V_\varrho$  – квантовий об'єм, він вводиться

неоднозначно.  $\bar{\lambda}_B = \frac{h}{p_0} = \frac{h}{mv_0} = \sqrt{\frac{h^2}{3k_0 T m}}$  (8)  $V_\varrho \sim (\lambda_B)^3$  (9)  $\left(\frac{\partial S}{\partial N}\right)_{V,E} = -\frac{\mu}{T}$  (10).

Перепишемо ф-лу (6) так щоб отримати  $\mu(E,V)$ :  $k_0 T = \frac{2}{3} \frac{E}{N}$  (11)

$\frac{\mu}{T} = -\left(\frac{\partial S}{\partial N}\right)_{E,V} = k_0 \ln\left[\frac{N}{V} \left(\frac{6\pi\hbar^2 N}{2mE}\right)^{3/2}\right]$  (12)  $\int_0^N \left(\frac{\partial S}{\partial N}\right)_{E,V} dN = S(N,E,V) - S(0,E,V)$  (13)  $S(0,E,V) = 0$ .

$S(N,E,V) = -k_0 \int_0^N \ln\left[\frac{N}{V} \left(\frac{3\pi\hbar^2 N}{mE}\right)^{3/2}\right] dN$  (14)  $S(N,E,V) = -k_0 \int_0^N \left\{ \frac{5}{2} \ln N + \ln\left[\frac{1}{V} \left(\frac{3\pi\hbar^2}{mE}\right)^{3/2}\right] \right\} dN$  (15)

$\int \ln N = N(\ln N - 1)$  (16),  $S(N,E,V) = -\frac{5}{2} k_0 N(\ln N - 1) - N k_0 \ln\left[\frac{1}{V} \left(\frac{3\pi\hbar^2}{mE}\right)^{3/2}\right]$  (17)

$S(N,T,V) = k_0 N \left\{ \ln e^{\frac{5}{2}} + \ln\left(\frac{V}{V_\varrho N}\right) \right\}$  (18) де  $V_\varrho = \frac{V_\varrho}{e^{\frac{5}{2}}}$   $\Rightarrow$

$S(N,T,V) = k_0 N \ln\left(\frac{V}{V_\varrho N}\right)$  (19)

$S = k_0 \ln \Omega$  (20) де  $\Omega = \left(\frac{V_1}{V_\varrho}\right)^N$  (21)  $V_1 = \frac{V}{N}$  (22)  $V_\varrho \sim (\lambda_B)^3$  але

ентропія виражається через сталу Планка. Розглянемо обмеження ф-ли:  $\lambda_B \ll a$ ,  $V_1 \sim a^3$ ,  $V_1$  – об'єм, що припадає на одну частинку

$V_\varrho \ll V_1$  (22') при цьому слід мати на увазі, що  $\ln\left(\frac{V_1}{V_\varrho}\right) \gg 1$

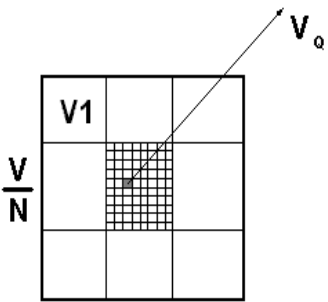
$\Omega = \left(\frac{V_1}{V_\varrho}\right)^N$  (23)  $S = k_0 \ln \Omega$ .

Коли умови звелися до того, що ступінь виродження повинен бути великим, щоб газ можна було розглядати, як ідеальний класичний газ.

$$c_v = \left( \frac{\partial Q}{\partial T} \right)_v = T \left( \frac{\partial S}{\partial T} \right)_v \quad (24)$$

$$c_v = T \frac{\partial}{\partial T} \left[ k_0 N \left\{ \ln \left( \frac{N}{V} \right) - \ln V_Q \right\} \right] = T \frac{\partial}{\partial T} \left[ k_0 N \left\{ \ln \left( \frac{N}{V} \right) - \ln \left( \frac{\text{const}}{T^{3/2}} \right) \right\} \right] =$$

$$= T k_0 N \frac{\partial}{\partial T} \left( \text{const} + \frac{3}{2} \ln T \right)_v = \frac{3}{2} N k_0 T \frac{1}{T} = \frac{3}{2} N k_0 \quad (25) \quad \frac{\partial S}{\partial E} = \frac{1}{T}$$



Щоб отримати цю похідну треба із запису, де фігурує температура та перейти до енергії.

Ми частинку не розрізняємо в деякому малому об'ємі, ми бачимо не точку, а хмарку розмазану по об'єму, і в цей об'єм інша ідеальна частинка попасти не може.  $E_{\text{вз}} \ll E_{\text{кін}}$

Кожна частинка займає об'єм  $V_Q$ . В нас енергія взаємодії частинки = 0.

Коли дві частинки наближаються, то проявляються квантові ефекти, тому ми вважаємо, що об'єми  $V_Q$  не входять один в одного і не проходять поблизу  $a_0 \gg \lambda_B$  Парадокс!!! Класична система пам'ятає про своє

квантове минуле.



### 15. Великий канонічний розподіл Гіббса.

Розглядається все як було, лише крім ен розглядаємо ще й кількість частинок.

$A^* E^* N^*$

Кількість частинок не є const лише  $N^*$  є const

$$\left( \begin{array}{l} A^* \\ E^* N^* \\ \\ \\ **A \\ E N \end{array} \right) \left\{ \begin{array}{l} E^* = E + E' \\ N^* = const \\ N^* = N + N' \\ N^*, N' \gg N \\ E^*, E' \gg E \\ E^* = const \end{array} \right\} \rightarrow (1) \text{Консервативна система}$$

Система з дифузійним контактом( частинки переходять з однієї підсистеми в іншу за рахунок дифузії). Запишемо мікροканонічний розподіл Гіббса:  $P(E^*, m) = C_0 \Omega^*(E^*, m)$  (2). Зробимо узагальнення, коли в якості  $m$  виступають кілька величин в нашому випадку це  $E$  та  $N$   
 $P(E^*, E, N) = C_0 \Omega^*(E^*, E, N)$  (3) (але маємо ще й  $N^*$ ) далі  $E^*$  не пишемо  
 $\Omega^*(E^*, N^*, E, N) = \Omega(E, N) \Omega'(E^* - E, N^* - N)$  (4) Можемо знову намалювати криві (як в  
 $P(E, N) = C_0 \Omega(E, N) \Omega'(E^* - E, N^* - N)$  (5)

попередньому розділі) і знайти умову максимуму  $\frac{\partial P}{\partial E} = 0, \frac{\partial P}{\partial N} = 0$  (6) – Маємо тепер не одну а дві

$\tilde{E}, \tilde{N}$  – максимуми часто зустрічаються

умови. Знайдемо  $\frac{\partial S}{\partial E} = \frac{\partial S'}{\partial E'} \frac{\partial S}{\partial N} = \frac{\partial S'}{\partial N'}$  (використали, що  $\frac{\partial N'}{\partial N} = -1$ )  $N' = N^* - N$

$T(\tilde{E}) = T'(E' - \tilde{E})$  (8) (див формули(10) з розділу попереднього)

Нехай  $-\frac{\partial S}{\partial N} = \frac{\mu}{T}$  (позначення)

$$\left\{ \begin{array}{l} -\frac{\partial S}{\partial N} = \frac{\mu}{T} \\ -\frac{\partial S'}{\partial N'} = \frac{\mu'}{T'} \end{array} \right\} (9)$$

$$\mu = -T \frac{\partial S}{\partial N}, \mu' = -T' \frac{\partial S'}{\partial N'}$$

$T = T'$   $\mu$  – хімічний \_ потенціал,  $S$  – ентропія

Маємо:  $\mu = \mu'$

$$\left\{ \begin{array}{l} T = T' \\ \mu = \mu' \end{array} \right\} \text{--(10) дві _ умови _ рівноваги}$$

Нехай є  $S(E + \Delta E, N + \Delta N)$  Оскільки є маленькі доданки  $\Delta E, \Delta N$ , можемо розкласти

в ряд Тейлора  $S(E + \Delta E, N + \Delta N) = S(E, N) + \left(\frac{\partial S}{\partial E}\right)_0 \Delta E + \left(\frac{\partial S}{\partial N}\right)_0 \Delta N$

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

$\Delta S = 0$  (адіабатичні процеси)

$$\frac{1}{T} \Delta E - \frac{\mu}{T} \Delta N = 0; \mu = \frac{\Delta E}{\Delta N} \quad \mu \text{ -- зміна ен при зміні кількості частинок на 1 при адіабатичному процесі}$$

$$\mu = \left(\frac{\partial E}{\partial N}\right)_S (12)$$

Розглядаємо  $\ln P$ , бо  $P$  погано розкладається в ряд Тейлора. Для  $S$  підсистеми теж, що у канонічному розподілі Гіббса (Ознака термостату  $N' \gg 1$ ). Термостат – велика підсистема, отже можемо робити розклад в ряд тейлора  $S'$

$$S'(E^* - E, N^* - N) = [\text{розклад біля точки max}] = S'(E^* - E_0, N^* - N_0) + \frac{\partial S'}{\partial E'} \frac{dE'}{dE} (E - E_0) + \frac{\partial S'}{\partial N'} \frac{dN'}{dN} (N - N_0) \quad (13)$$

$$\text{В результаті: } S'(E^* - E, N^* - N) = S'(E^* - E_0, N^* - N_0) - \frac{1}{T} (E - E_0) + \frac{\mu}{T} (N - N_0) \quad (14)$$

$$P(E, N) = C_0 \Omega(E, N) \Omega'(E', N') \begin{cases} S' = k_0 \ln \Omega' \\ \Omega' = e^{\frac{S'}{k_0}} \end{cases} \quad (15) \quad P(E, N) = C_0 \Omega(E, N) \exp\left(\frac{S'_0}{k_0} - \frac{E - E_0}{k_0 T} + \frac{\mu(N - N_0)}{k_0 T}\right)$$

$$S'(E^* - E_0, N^* - N_0) = S'_0$$

$$N_0 = \text{const}$$

$$P(E, N) = C_s \exp\left[\frac{\mu N - E}{k_0 T}\right] \Omega(E, N) \quad (16)$$

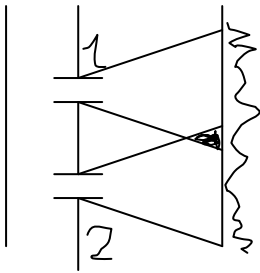
## 16. Ферміони і бозони. Статистична сума.

Газ ферміонів. В цьому стані або 1 частинка або немає жодної  
 $n_k$ -сть частинок в цьому стані  $n_k=1,0$  – такі частинки є ферміонами( мають напівцілий стан(протони електрони))

---  $n_k=0,1,2,\dots$ -бозони( мають цілий спін(фотони)).

Принцип нерозрізненності частинок .

Треба розрізнити частинки за номерами. Частинка що пройшла крізь 1-шу дірку 1-ша частинка, через 2-гу 2-га частинка.



Визначити на екрані не можна яка це 1-ша чи 2-га частинка. Маємо принцип нерозрізненності: Можемо лише сказати: в якому стані знаходиться кількість частинок.  $\forall$  рішення стаціонарного рівняння Шредінгера – орбіталь.

$$\hat{H}\Psi_{\vec{k}0} = E_{\vec{k}}\Psi_{\vec{k}} \quad (1)$$

$\vec{k} = \{\tilde{k}_1, \tilde{k}_2, \dots\}$ , індекси  $\vec{k}$  – складні,  $k = (\vec{k}, n_{\vec{k}})$  – багаточастинк.

(Далі у запису  $n_{\vec{k}}$  не пишемо)

$\Omega(\vec{k}) = 1$  ( $\Omega$  – ступінь виродженості), тоді  $\vec{k}$  – повний набір квантових чисел

$$\Omega(\vec{k} = 1) \quad (2)$$

Застосуємо великий канонічний розподіл Гіббса

Нехай є стан  $P(k)$

$$P(k) = C_0 \exp\left(\frac{\mu n_k - E_k}{k_0 T}\right) \quad (3)$$

$C_0$  – стала нормування

$P(k)$  – імовірність

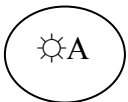
$$\sum_k P(k) = 1 \quad (4) \text{ умова нормування}$$

$$C_0 = 1/Z$$

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

$$Z = Z(\mu, T)$$

Тут  $Z$ - велика статистична сума. Визначимо середню кількість частинок у підсистемі До підсистеми  $A$  відносяться всі інші



До термостату  $\mu$  та  $T$ . Середня кількість частинок визначається умовами, наприклад  $T$

$$\langle N \rangle = \sum_k n_k P(k) \quad (6)$$

$$\langle N \rangle = 1/Z \sum_k n_k \exp(\mu n_k - \beta E_k) \quad (7)$$

$$\text{Тут } \alpha = \frac{\mu}{k_0 T}$$

$$\beta = \frac{1}{k_0 T}$$

Запишемо вираз для  $\langle N \rangle$  в іншому вигляді

$$\langle N \rangle = \sum_k \frac{\partial}{\partial \alpha} \exp(\alpha n_k - \beta E_k)$$

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

$$\langle N \rangle = \frac{\partial}{\partial \alpha} \ln Z \quad (8)$$

$\alpha$  і  $\beta$  – незалежні величини, бо  $\mu$  і  $T$  – незал. Треба зафіксувати  $T$ . Тоді в  $\alpha$  :  $k_0 T$  – фіксоване, а  $\mu$  – змінне. Маємо

$$\langle N \rangle = k_0 T \frac{\partial}{\partial \mu} \ln Z$$

Знайдемо середнє значення енергії

$$\langle E \rangle = 1/Z \sum_k E_k e^{\frac{\mu n_k - E_k}{kT}} \quad (10)$$

$$\frac{\partial}{\partial T} \left[ \exp\left(\frac{\mu n_k - E_k}{k_0 T}\right) \right] = \frac{E_k - \mu n_k}{k_0 T^2} \exp\left(\frac{\mu n_k - E_k}{k_0 T}\right) \quad (11)$$

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

переробимо (10)

$$\langle E \rangle = \mu \langle N \rangle + k_0 T^2 \ln Z \quad (12)$$

## 17. Розподіл Гауса.

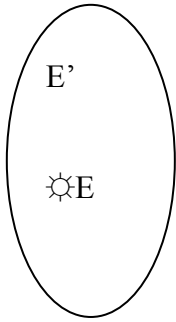
Обговоримо зв'язок між розподілом Гауса і канонічними розподілами Гіббса. Розглянемо таку ж систему тільки  $N = \text{const}$

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

$$N \gg 1$$

$$N \ll N'$$

Застосуємо мікроканонічний розподіл Гіббса



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

Тепер у нас великі системи опис.  $\Omega(E)$  і  $\Omega'(E^* - E)$

$$S^* = k_0 \ln[\Omega(E) \Omega'(E^*)] \quad (2)$$

Розкладемо в ряд Тейлора в околі деякої  $\max E_0$ :

$$S(e) = S^*(E_0) + \left(\frac{\partial S^*}{\partial E}\right)_0 (E - E_0) + 0.5 \left(\frac{\partial^2 S^*}{\partial E^2}\right)_0 (E - E_0)^2 + \dots \quad (3)$$

$$S^*(E) = S^*(E_0) + k_0 \left[ \frac{\frac{\partial \Omega}{\partial E} \Omega' + \Omega \frac{\partial \Omega'}{\partial E^*}}{\Omega \Omega'} \right]_0 (E - E_0) + 0.5 \left( \frac{\partial^2 S^*}{\partial E^2} \right)_0 (E - E_0)^2 \quad (4)$$

$$\left[ k_0 \frac{\partial \ln \Omega}{\partial E} + k_0 \frac{\partial \ln \Omega'}{\partial E'} \frac{dE'}{dE} \right] = \left[ \frac{\partial S}{\partial E} - \frac{\partial S'}{\partial E'} \right]_0 = \left[ \frac{1}{T} - \frac{1}{T'} \right]_0 = 0 \quad \text{в умовах рівноваги } T = T' = 0$$

Отже доданок у (4) = 0

$$\Omega \Omega' = \exp\left(\frac{S^*}{k_0}\right) \quad (5)$$

$$0.5 \left( \frac{\partial^2 S^*}{\partial E^2} \right)_0 < 0 \text{ і позначимо цей доданок } -\gamma$$

$$P(E) = \tilde{C} \exp[-\gamma(E - E_0)^2] \quad (6)$$

$\tilde{C}$  – усі константи разом

Отримали розподіл гаусівського типу (6) - описує імовірність такої ж системи, як і раніше див (16).

## 18. Розподіл Бозе-Ейнштейна.

Стосується частинок Бозе. Це такі частинки  $k = \{\tilde{k}, n_k\}$ , де  $k$ - багачастинковий стан,  $\tilde{k}$  - 1-част стан,  $n_k$  – кількість частинок

Для частинок типу Бозе:  $n_k = 0, 1, 2, \dots$  обчислимо  $Z$

$$Z_{\tilde{k}} = \sum_k \exp\left[\frac{\mu n_k - E_k}{k_0 T}\right]$$

$$\tilde{k}, n_k = \text{const}$$

Якщо  $\tilde{k}$  - фіксований, то по ньому не сумується, отже сумуємо по кількості частинок

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

Треба пов'язати енергію орбіталі  $E_k$  та  $n_k$  нехай знаємо енергію лише 1-ї частинки на орбіталі  $\tilde{k}$   
Якщо частинки не взаємодіють, то  $E_k = n_k \varepsilon_{\tilde{k}}$  (2)

Але (2) вірне лише тоді коли немає взаємодії між частинками. Інакше (2) – не справедливо. Далі розглядаємо саме систему невзаємодіючих Бозе – частинок

$$Z_{\tilde{k}} = \sum_{n_k=0}^{\infty} \exp\left[\frac{\mu n_k - n_k \varepsilon_k}{k_0 T}\right] = \sum_{n_k=0}^{\infty} \exp\left[n_k \left(\frac{\mu - \varepsilon_k}{k_0 T}\right)\right] = \sum_{n_k=0}^{\infty} \left\{ \exp\left[\frac{\mu - \varepsilon_k}{k_0 T}\right] \right\}^{n_k} = \sum_{n_k=0}^{\infty} \left\{ \exp\left[\frac{\mu - \varepsilon_k}{k_0 T}\right] \right\}^{n_k}$$

частинки мають бути однаковими

Коли  $N^* \gg 1$  вважаємо що

$$Z_k = \sum_{n_k=0}^{\infty} \left\{ \exp\left[\frac{\mu - \varepsilon_{\tilde{k}}}{k_0 T}\right] \right\}^{n_k}$$

Якщо  $e^{(\mu - \varepsilon)/kT} < 1$  то ряд буде збігатись отже маємо:

$$Z_{\tilde{k}} = \frac{1}{1 - e^{\frac{\mu - \varepsilon}{kT}}} \quad (3)$$

$$\langle n(\tilde{k}) \rangle = k_0 T \frac{\partial}{\partial \mu} \ln Z_{\tilde{k}} \quad (4)$$

$$\langle n(\tilde{k}) \rangle = \frac{1}{e^{\frac{\mu - \varepsilon}{kT}} - 1} \quad (5) = f(\tilde{k}) - \text{заселеність орбіталі}$$

(5) – розподіл Б-Е він визначає середню кількість частинок в данному 1- част стані на данній орбіталі  $\tilde{k}$  Щоб (5) повинно мати багато однакових частинок

$e^{(\mu - \varepsilon)/kT} < 1$   $\mu < \varepsilon_k$  інакше сума розходиться.

## 19. ДІЕЛЕКТРИЧНІ ВЛАСТИВОСТІ СЕГНЕТОЕЛЕКТРИКІВ

$$\vec{P} = \vec{P}_0 + \Delta\vec{P}$$

$$\vec{D} = \vec{\epsilon}\vec{E}, \quad \vec{p} = \vec{\chi}\vec{E} \quad (1) \quad (\text{Замість тільдочок поставити шляпки!!!}) \quad \vec{p} = \vec{p}_0 + \vec{p}_1 + \vec{p}_2 + \dots \quad (2)$$

Сегнетоелектрики відрізняються від інших діелектриків тим, що в сегнетоелектриках  $P_0 \neq 0$  (поляризація існує при відсутності зовнішнього поля). Представимо поляризацію у вигляді: Де

$$\chi_{zz}(T > T_c) = \frac{1}{2a(T - T_c)} \quad (3)$$

(обмежимося лінійним доданком).  $\chi$  – діелектрична проникливість, характеризує відгук речовини на зовнішнє поле, це тензор.  $\vec{p} \parallel OZ, \vec{E} \parallel OZ$ , в цьому випадку залишаються лише Z- компоненти.

$$\Delta p_z = \chi_{zz} E_z \quad (4) \quad \text{в попередньому розділі було: } E_z = 2AP_z + 4BP_z \quad (5) \quad \text{підставляємо (2) в (5),}$$

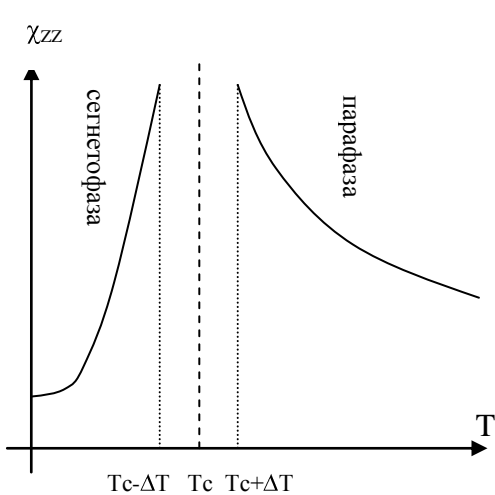
врахувавши, що  $P_z = P_{0z} + \Delta P_z$ .  $E_z = 2AP_{0z} + 2A\Delta P_z + 4BP_{0z}^3 + 12BP_{0z}^2\Delta P_z + 12B(P_{0z})(\Delta P_z)^2 + 4B(\Delta P_z)^3$  (6) Приведемо формулу до вигляду (4) розділяючи сегнето- та парафазу: парафаза  $T > T_c$   $P_{0z} = 0$   $E_z = 2A\Delta P_z + 4B(\Delta P_z)^3$ . Нехай величина  $\Delta P_z$  -мала тоді головним буде 1-й доданок  $2A\Delta P_z$ . Тобто для парафазу:  $E_z = 2A\Delta P_z = 2a(T - T_c) \Delta P_z$  (7), і робимо висновок такий: Ми розглянули простіший випадок, але треба розглянути ще й сегнетофазу. Сегнетофаза:  $P_{0z} \neq 0$

Розглянемо випадок  $|P_{0z}| \gg |\Delta P_z|$  (9). (Тобто лінеаризуємо), тоді після викреслення нелінійних доданків матимемо:  $E_z = 2AP_{0z} + 2A\Delta P_z + 4B P_{0z}^3 + 12B(P_{0z}^2)\Delta P_z$  (10). Якщо  $E_z = 0$  то  $2A P_{0z} + 4B(P_{0z})^3 = 0$  (12). Зважаючи на (12) можна скоротити відповідні доданки в (10).

$E_z = [2A + 12B(P_{0z})^2] \Delta P_z$  (11). З іншого боку з (12)  $(P_{0z})^2 = -A / (2B)$  (13).

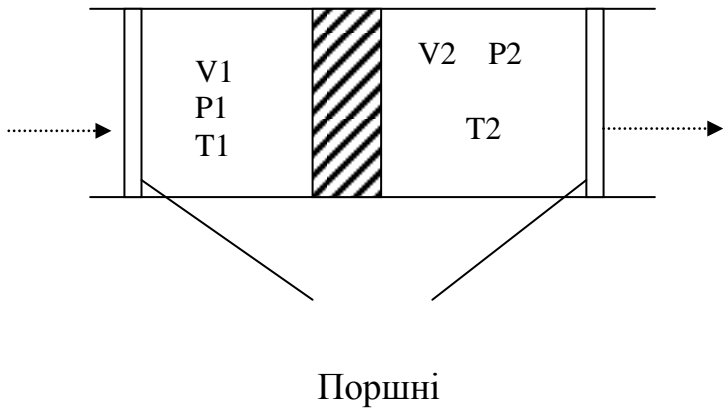
$$E_z = -4A \Delta P_z = 4a(T_c - T) \Delta P_z \quad (14). \quad \chi_{zz}(T < T_c) = \frac{1}{4a(T_c - T)} \quad (15). \quad \frac{\chi_p(T_c + \Delta T)}{\chi_c(T_c - \Delta T)} = 2 \quad (16)$$

Температурна залежність діелектричної проникливості – асиметрична



В точці Кюрі  $\chi \rightarrow \infty$  теоретично.

## 20. ПРОЦЕС ДЖОУЛЯ-ТОМПСОНА



Процес Дж.-Т. – це зміна температури газу при адіабатичному дроселюванні ((повільне протікання газу під дією постійного перепаду тисків крізь дросель))

Маємо теплоізольовану систему (див. Рис.) тобто  $\Delta S=0$  (1)

Нехай поршні рухаються так, що  $P1 \neq f1(t)$ ;  $P2 \neq f2(t)$  (2)

Нехай  $\Delta S1=0$ ,  $\Delta S2=0$ ,  $\Delta P1=0$ ,  $\Delta P2=0$ ; (3)

Введемо ентальпію:

$$\Delta H_{1,2} = T_{1,2} \Delta S_{1,2} + V_{1,2} \Delta P_{1,2} \quad (4)$$

$$\Delta H = \Delta H_1 + \Delta H_2 = 0 \quad (5)$$

Тобто процес відбувається в умовах сталої ентальпії.

Перейдемо до нових змінних:  $H(S,P) \rightarrow H(T,P)$

$$dH = \left(\frac{\partial H}{\partial T}\right) dT + \left(\frac{\partial H}{\partial p}\right) dp = 0 \quad (6)$$

$$\left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_p dT = -\left(\frac{\partial H}{\partial p}\right)_T dp \rightarrow \left(\frac{\partial T}{\partial p}\right)_H = -\frac{\left(\frac{\partial H}{\partial p}\right)_T}{\left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_p} \quad (7)$$

Розглянемо окремо знаменник останнього виразу:

$$\left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_p = T \left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_p = c_p \quad (8)$$

чисельник перетворюємо аналогічно:

$$dH = T dS + V dp$$

$$\left(\frac{\partial H}{\partial p}\right)_T = T \left(\frac{\partial S}{\partial p}\right)_T + V \quad (9)$$

використаємо співвідношення Ейлера

$$\left(\frac{\partial S}{\partial p}\right)_T = -\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_T \quad (10)$$

Отже:

$$\left(\frac{\partial T}{\partial p}\right)_H = \frac{T \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p - V}{c_p} \quad (11)$$

Тобто в процесі протікання газу крізь дросель відбувається зміна його температури, що описується формулою (11).

Розглянемо випадок ідеального газу ( $pV=RT \Rightarrow T(dV/dp)=V$ ):

$(dT/dp)=0$  – **ідеальний газ не змінює температуру.**

Випадок реальних газів (для їх описання будемо користуватися рівнянням Ван-Дер-Ваальса)

$$\left(p + \frac{a}{V^2}\right)(V - b) = RT \quad (14)$$



візьмемо від цього рівняння похідну по температурі при сталому тиску.

$$\text{Рівняння Редліха-Квонга: } \left[ p + \frac{a}{\sqrt{TV}(V+b)} \right] (V-b) = RT \quad (15)$$

Будемо використовувати (14):  $\frac{\partial}{\partial T} \Big|_p$  (14) - беремо похідну від (14).

Отримаємо:

$$-2 \frac{a}{V^3} \left( \frac{\partial V}{\partial T} \right)_p (V-b) + \left( p + \frac{a}{V^2} \right) \left( \frac{\partial V}{\partial T} \right)_p = R \quad (16)$$

$$\left( \frac{\partial V}{\partial T} \right)_p = \frac{R}{p + a/V^2 - (2a/V^3)(V-b)} \quad (17)$$

$$\left( \frac{\partial T}{\partial p} \right)_H = \frac{1}{c_p} \left\{ \frac{R(V-b)}{(p + a/V^2)(V-b) - (2a/V^3)(V-b)^2} - V \right\}$$

$$\left( \frac{\partial T}{\partial p} \right)_H = \frac{1}{c_p} \left\{ \frac{\left[ RT - \frac{RTV}{(V-b)} \right] + \frac{2a}{V^3}(V-b)}{p + a/V^2 - \frac{2a}{V^3}(V-b)} \right\} \quad (18)$$

Спрощена формула  $\frac{dT}{dp} \approx (T_i - T) T_i$  - температура інверсії. Якщо  $T_i > T$   $dp < 0 \Rightarrow dT < 0$

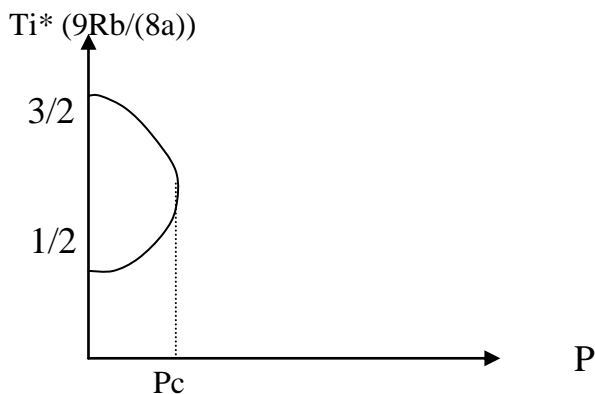
$T > T_i$   $dp < 0 \Rightarrow dT > 0$ .  $T_i$  визначається рівнянням  $RT_i - \frac{RT_i V}{(V-b)} + \frac{2a}{V^3}(V-b) = 0$  (19).

$T_i = \frac{2a}{Rb} \left( \frac{V-b}{V} \right)^2$  (20). При  $V \gg b$   $T_i = 2a/(Rb)$  (21). Позначимо  $X = (V-b)/V$

$T_i = (2a/(Rb))X^2$  (22). Підставимо ці позначення в рівняння Ван-Дер-Ваальса (14) виразивши  $V$

через  $X$ .  $\frac{b^3}{a} p + (1 - 2X + X^2) = 2X(1 - X)$  (24).  $3X^2 - 4X + (1 + p \frac{b^2}{a}) = 0$  (25).

$X_{1,2} = \frac{1}{3} (2 \pm \sqrt{1 - 3p \frac{b^2}{a}})$  (26).  $T_i(p) = \frac{8a}{9Rb} (1 \pm \frac{1}{2} \sqrt{1 - 3p \frac{b^2}{a}})^2$  (27). Будуємо графік по останній формулі.



## 21. ТЕРМОДИНАМІЧНА ТЕОРІЯ СЕГНЕТОЕЛЕКТРИКІВ

Найвідоміші сегнетоелектрики: BaTiO<sub>3</sub>, LiNbO<sub>3</sub>. Потенціал Гіббса:  $dG = -S dT + V dp$  (1)

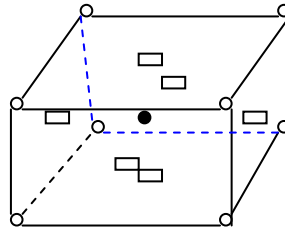
Де тиск позначено  $p$ . Поляризацію позначимо  $P$ . Взагалі потенціал Гіббса в кристалі залежить не тільки від тиску  $p$  та температури  $T$  але й від деяких внутрішніх параметрів  $\xi$ .

Кристалічна ґратка BaTiO<sub>3</sub>:

○ - Ва

● - Тi

□ - О



При зміщенні атомів ґратки

$P \neq 0$  інакше  $P = 0$ .

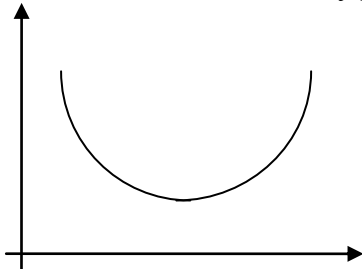
Будемо розуміти під параметром  $\xi$  якесь зміщення атомів.

(В середині ґратки знаходиться атом титану, в верхівках – барій, кисень – в центрах усіх граней)

Умова рівноваги: речовина знаходиться в такому стані в якому його термодинамічні потенціали є мінімальні (при фіксованих зовнішніх умовах існування).

Залежність  $E(\xi)$

Умова стабільності стану речовини (2):



$$\left(\frac{dG}{d\xi}\right)_{T,p} = 0 \quad (2)$$

В рамках теорії Ландау за  $\xi$  береться питома поляризація речовини  $\vec{p}$  (тобто  $\xi$  - вектор), але ми можемо взяти лише  $z$  компоненту поляризації, а всі інші компоненти = 0.

$\xi_0(T, \vec{p}) \rightarrow \xi_0(T)$  - надалі залежністю від тиску будемо нехтувати. Тоді

поляризація  $p_z(T)$  буде функцією від температури.

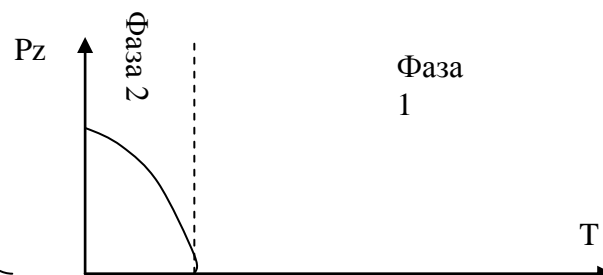
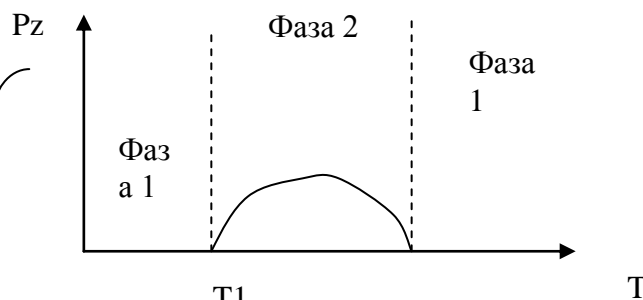
Визначення сегнетоелектриків:

Температури  $T_2$  і  $T_1$  - називаються температурами фазового переходу (температури Кюрі)

Фаза 1 – параелектрична фаза (парафаза)

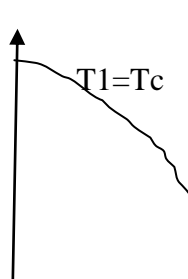
Фаза 2 – сегнетофаза

Сегнетоелектрик



$T_{пл}$  – температура плавлення

Оце картинка для піроелектриків ( $T_{пл} < T_c$ , Тут  $T_c$  стала теоретичною химерою, її не можна виміряти). Сегнетоелектрика була Родский Паша

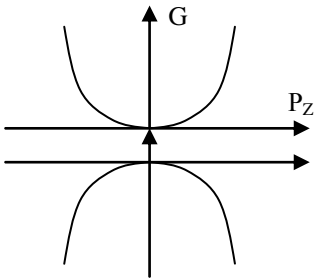


відкрита для речовини “Сегнетова сіль”, і ця назва дала ім’я цілому класу кристалів.  $G(T, \tilde{p}, p_z) = \dots$  далі треба написати якусь функцію що буде визначати властивості термодинамічного потенціалу, але й досі ф-ї для термодинамічного потенціалу ще ніхто не найшов. Розкладемо ф-ю  $G(T, \tilde{p}, p_z) =$  в ряд Тейлора по парних ступенях по параметру  $p_z$  (Pz якщо погано видно) (доданки з непарними ступенями ми відкидаємо тому що інакше виникає суперечність: при зміні напрямку поляризації на протилежну повна енергія системи теж змінюється хоча енергія це скаляр)

$$G(T, \tilde{P}, P_z) = G_0(T, \tilde{p}) + AP_z^2 + BP_z^4 \quad (3)$$

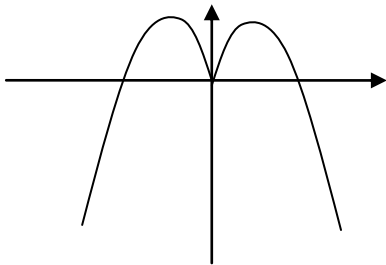
Можливі такі випадки:

1)  $A > 0 \quad B > 0$  (Парафаза)

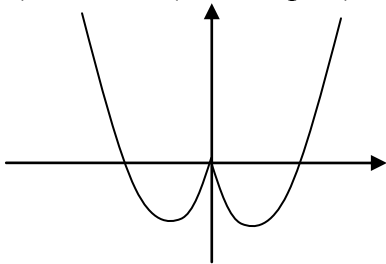


2)  $A < 0 \quad B < 0$

3)  $A > 0 \quad B < 0$



4)  $A < 0 \quad B > 0$  (сегнетофаза)



Випадок 1 відповідає парафазі; 4 – сегнетофазі (інші випадки не реалізуються так як в них енергія прямує до мінус нескінченності при цьому поляризація теж нескінченно зростає). У випадку (4) мінімуми потенціалу скінченні, і поляризація не рівна нулю. Треба розглянути перехід поблизу точки Кюрі з області 1 в обл. 2. В точці Кюрі  $A=0$ , тому можна представити  $A$  як  $A=a(T-T_c)$ ,

$a > 0$  (4). Випадки 2 і 3 не розглядаємо через нестабільність.  $B = \text{const}$  (5).  $\left(\frac{\partial G}{\partial P_z}\right)_{T, \tilde{p}} = 0$  (6)  $\Rightarrow$

$$2a(T - T_c)P_z + 4BP_z^3 = 0 \quad (7) \Rightarrow \text{Звідси можемо знайти поляризацію} \Rightarrow P_z^0 = \pm \sqrt{\frac{a(T_c - T)}{2B}} \quad (8)$$

$$\begin{cases} T < T_c & P_z \neq 0 \\ T > T_c & P_z = 0 \end{cases} \quad (9) \quad (P_z = 0 \text{ при } T > T_c \text{ в силу того, що комплексна поляризація не має змісту})$$

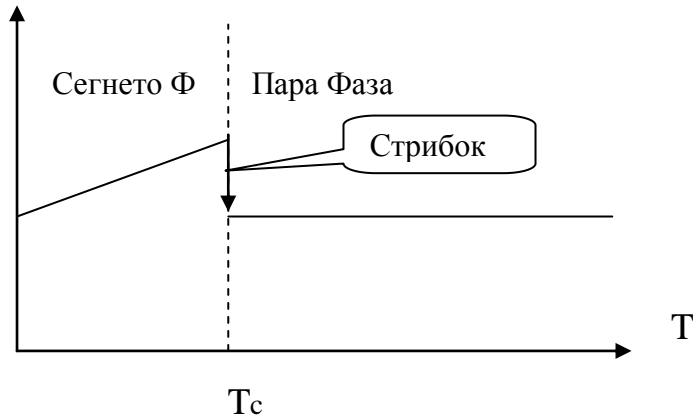
А тепер визначимо деякі фізичні величини:

1) Теплоємність. За означенням  $c_p = \left(\frac{\partial Q}{\partial T}\right)_{\tilde{p}} = T \left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_{\tilde{p}} \quad (10)$ .  $S = -\left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_{\tilde{p}} \quad (11)$ .  $c_p = -T \left(\frac{\partial^2 G}{\partial T^2}\right)_{\tilde{p}} \quad (12)$ .

З рівнянь (3) та (8) випливає:  $G = G_0 - \frac{a^2(T - T_c)^2}{4B}$  (13) – Це температурна залежність

термодинамічного потенціалу в стані рівноваги.  $c_p = c_p^0 + \frac{a^2 T}{2B}$  (14) для  $T < T_c$ .  $c_p^0 = -T \left( \frac{\partial^2 G}{\partial T^2} \right)$  (15).

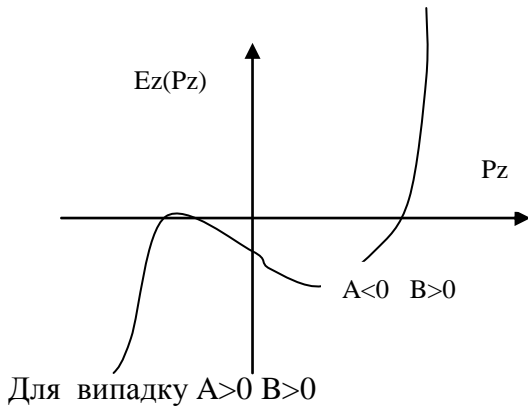
$c_p^0$  - взагалі залежність цієї величини від температури мала.



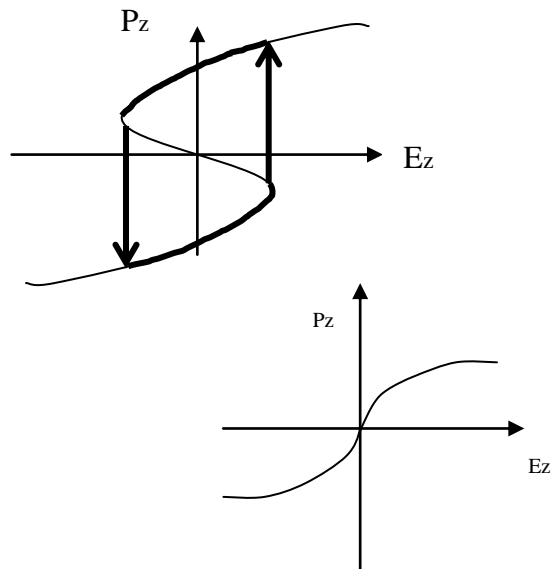
При переході сегнетоелектрика з парафази до сегнетофази теплоємність змінюється стрибком. Ми маємо справу з фазовим переходом **другого роду** (бо в виразі для теплоємності фігурує друга похідна  $\frac{\partial^2 G}{\partial \eta^2}$ ). В той час як стрибка

поляризації немає. Розглянемо дію зовнішнього поля (прикладене до осі Z).  $W = -(\vec{P}\vec{E})$  (17). Енергія і термодинамічний потенціал лінійно пов'язані, тому термодинамічний потенціал можемо записати у вигляді:  $G(P_z, E_z) = G_0 + AP_z^2 + BP_z^4 - P_z E_z$  (18). Шукаємо мінімум потенціалу G:  $2AP_z + 4BP_z^3 - E_z = 0$  (19).

$$E_z(P_z) = 2AP_z + 4BP_z^3 \quad (19-a)$$

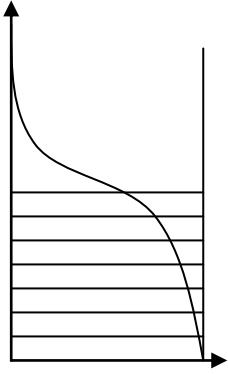


В експерименті по вимірюванню залежності оберненої до цієї ми отримаємо явище гістерезису.



Чим більше поле, тим більше нелінійність. Виявляються суттєво нелінійні властивості. Pс відрізняє області де Ті може бути відмінна від 0 від області де Ті взагалі не існує.

## 22. Врахування внеску електронів в теплоємність.



Візьмемо два метали  $z_0=1$  та  $z_0=3$ . Будемо вважати що в них кількість іонів однакова. Для електрона як для вільної частинки  $E = \frac{3}{2} k_0 T$ .

Визначимо для якого металу  $C$  більша. Нехай  $T > 0$  та тепловим розширенням знехтуємо ( $a_0(T) \sim \text{const}$ ). Електрону “всередині” нікуди подітися оскільки всі рівні зайняті. Тобто, змінювати свої місця будуть електрони в шарі  $k_0 T$ .  
 $\Delta \mathcal{E} \sim k_0 T$ ;  $C_v = (\partial E / \partial T)_v$ ;

Нехай  $n_e$ -концентрація електронів які можуть змінювати свій стан.

$n_e^p \sim N_0 z_0 k_0 T / E_f$  – рухомі електрони,  $E_{\text{ел}} = E_{\text{ел}}^0 + \Delta E_{\text{ел}}^p$ ;  $E_f = k_0 T_f$ ;  $\Delta E_{\text{ел}}^p \sim n_e k_0 T$  – енергія яку кожний електрон отримав при нагріванні.  $C_v^e = (\partial \Delta E_{\text{ел}}^p / \partial T)_v \cong \partial / \partial T [k_0 T^2 N_0 z_0 / T_f]$ ;

$C_v^e \sim (2 N_0 z_0) k_0 T / T_f$  – тобто внесок електронів не нульовий і залежить від температури.

Порівняємо отриману теплоємність з теплоємністю класичної частинки (іони):

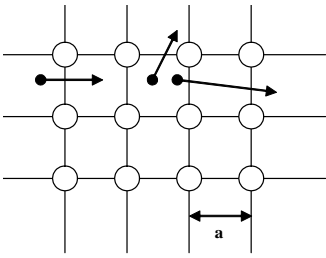
$C_v^i = \frac{3}{2} N_0 k_0$ ;  $C_v^e / C_v^i \sim \frac{4}{3} z_0 (T / T_f) \sim 10^{-2}$ ; так як  $T_f \sim 10^4 \text{K}$ , то валентність електронів майже не впливає на

теплоємність.

### 23. Ідеальний Фермі-газ

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \Delta \psi + W(\vec{r})\psi = E\psi \quad (1)$$

Розглянемо металічний натрій Na ( $11e^-$ )



Вільні електрони бачать що дуже вільно їм жити: хочеш до одного атома приписаний, хочеш до другого...

$T(\text{кін. енергія}) \sim V\sqrt{v}$ . // Це означає що кінетична енергія пропорційна енергії взаємодії, і тому рух буде нестійким, електрон дуже легко відхилятиметься.

Введемо величину  $\vec{r}_0$ , як типовий радіус локалізації електрона. Тоді

різні речовини можна класифікувати так:

$\vec{r}_0 \ll a$  – діелектрик

$\vec{r}_0 \sim a$  – напівпровідник

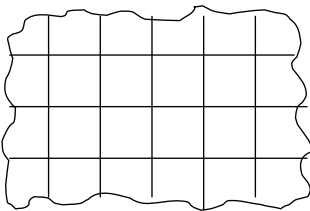
$\vec{r}_0 \gg a$  – метал – ці розмазані електрони характерні для кристалів з металевим зв'язком.

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \left( \frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} + \frac{\partial^2}{\partial z^2} \right) \psi(\vec{r}) = E^0 \psi(\vec{r}) \quad (1-a).$$

$$\psi_{\vec{k}}(\vec{r}) = C \exp(i\vec{k}\vec{r}) \quad (2).$$

$$\psi(\vec{r}) = C_1 \sin(k_x x) \sin(k_y y) \sin(k_z z) \quad (4). \quad \psi|_{r=0} = 0 \quad (3) - \text{за границями металу електронів нема.}$$

Задача, що ми розглядаємо, еквівалентна іншій задачі: нескінченний шматок металу який розбивається на однакові частини.



Тоді граничні умови зміняться, і стануть циклічними:

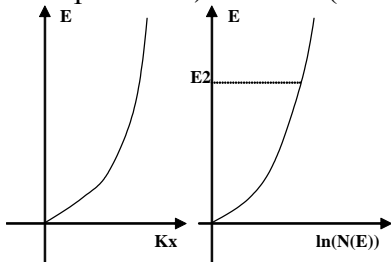
$$\psi(x + L_x, y, z) = \psi(x, y + L_y, z) = \psi(x, y, z + L_z) = \psi(x, y, z) \quad (5)$$

$$\psi = C \exp(ik_x x) = C \exp(ik_x (x + L_x)) \quad (6)$$

$$\left. \begin{aligned} k_x L_x &= 2\pi n_x \\ k_y L_y &= 2\pi n_y \\ k_z L_z &= 2\pi n_z \end{aligned} \right\} (7) \text{Дозволеними є хвильові вектора: } k_i = \frac{2\pi}{L_i} \quad (8)$$

Є два класи ефектів:

1) Поверхневі. 2) Об'ємні (всі ефекти, нормовані характеристики яких не залежать від об'єму.)



Граничні умови не впливають на об'ємні ефекти, тобто заміна задач не є помилкою. Підставляючи (2) в (1-

$$a), T \rightarrow 0: E^0(k_x, k_y, k_z) = \frac{\hbar^2 (k_x^2 + k_y^2 + k_z^2)}{2m} \quad (10)$$

$$E^0(n_x, n_y, n_z) = \frac{\hbar^2 (2\pi)^2}{2mL^2} [n_x^2 + n_y^2 + n_z^2] \quad (11)$$

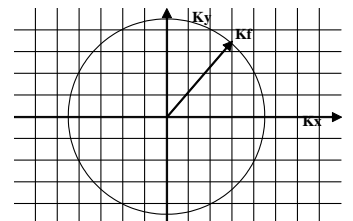
$$n_x = 0; \quad n_y = 0; \quad n_z = 0; \quad s_z = \pm \frac{1}{2}$$

$E_F(0)$  - рівень Фермі (макс. енергія електронів при  $T=0$ );  $N(E)$  – кількість електронів, що припадають на певний рівень енергії.

Кількість електронів  $n_e = N_i Z$  (12), де  $N_i$  – кількість іонів,  $Z$  – валентність.

Енергія Фермі визначається електронами, що мають найбільший з можливих хвильовий вектор (він

називається радіусом Фермі  $K_f$ ),  $K_f$  – радіус сфери Фермі.  $E_F = \frac{\hbar^2 k_F^2}{2m}$  (13)



## 24. Аналіз формули Планка

$$dN_w = \frac{Vw^2dw}{\pi^2c^3(\exp(\hbar w/kT)-1)}$$

$$N = \frac{V}{\pi^2c^3} \int_0^\infty \frac{\omega^2 d\omega}{\exp(\hbar\omega/kT)-1} = \frac{V}{\pi^2c^3} \left(\frac{kT}{\hbar}\right)^3 \int_0^\infty \frac{x^2 dx}{\exp(x)-1} \approx 0.24V\left(\frac{kT}{\hbar c}\right)^3, \text{ звідси видно, що кількість фотонів пропорційна } T^3$$

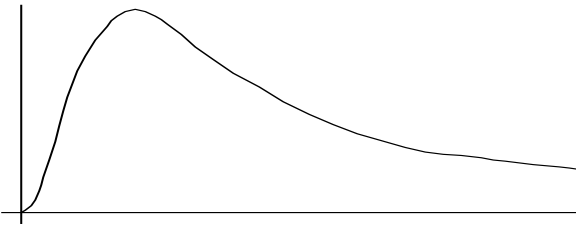
Тепер аналогічно підрахуємо і повну енергію. Тоді в чисельнику стоятиме  $x^3$  :

$$\varepsilon = \frac{U}{V} = \frac{1}{\pi^2c^3} \left(\frac{kT}{\hbar}\right)^4 \int_0^\infty \frac{x^3 dx}{\exp(x)-1} = \sigma T^4 \text{ (закон Стефана-Больцмана, до речі, він був отриманий раніше}$$

за ф-лу Планка)

$$U(x) = \frac{\hbar}{\pi^2c^3} \left(\frac{kT}{\hbar}\right)^3 \frac{\omega^3 \hbar^3 / k^3 T^3}{\exp(\hbar\omega/kT)-1}$$

Графік функції Планка (максимум треба поставити десь між цифрами 2 і 3):



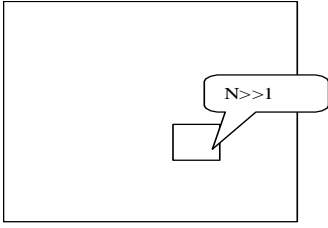
### Чорне випромінювання:

Беремо замкнену металеву порожнину, теплоізолюємо її. Робимо малий отвір в цій посудині. Тоді при деякій температурі виникне рівноважне чорне випромінювання, і його спектр буде описуватися формулою Планка.

Слід підмітити, що при  $x \ll 1$  ф-ла Планка  $\left(\frac{x^3}{\exp(x)-1}\right) \approx x^2$

## 25. Застосування головної формули термодинамічних флуктуацій

(Лекція за 8.04.2003). Будемо розглядати ф-лу 17:  $\Delta\omega = \exp\left(\frac{\Delta p\Delta V - \Delta T\Delta S}{2k_0T}\right)$



$\Delta\omega(x) \approx \exp\left(-\frac{(x-\bar{x})^2}{2a_x^2}\right)$  (1), позначимо  $\Delta x = x - \bar{x}$ , тоді ймовірність двох

незалежних подій (густина ймовірності по двом параметрам):

$$\Delta\omega(x, y) \approx \exp\left(-\frac{(\Delta x)^2}{2a_x^2} - \frac{(\Delta y)^2}{2a_y^2}\right) \quad (2)$$

$a_x$  - дисперсія величини  $x$  ( $a_x^2 = \langle (\Delta x)^2 \rangle$ ),  $a_y$  - аналогічно ( $a_y^2 = \langle (\Delta y)^2 \rangle$ ) (3)

$\Delta p(T, V) = \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V \Delta T + \left(\frac{\partial p}{\partial V}\right)_T \Delta V$ ;  $\Delta T, \Delta V$  - маленькі кінцеві величини, що задаються.

$\Delta S(T, V) = \left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_V \Delta T + \left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T \Delta V$ , а тепер підставимо  $\Delta S, \Delta p$  до ф-ли (17) (див. в самому верху), тоді

будемо мати:  $\Delta\omega = \exp\left(\frac{1}{2k_0T} \left( \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V \Delta T \Delta V + \left(\frac{\partial p}{\partial V}\right)_T (\Delta V)^2 - \left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_V (\Delta T)^2 - \left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T \Delta V \Delta T \right)\right)$  (5), а тепер

порівняємо (5) та (2), будемо мати:

$$\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V = \left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T \quad (6)$$

$$(5) \Rightarrow \Delta\omega = \exp\left(\frac{1}{2k_0T} \left( \left(\frac{\partial p}{\partial V}\right)_T (\Delta V)^2 - \left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_V (\Delta T)^2 \right)\right) \quad (7)$$

$$(2) \Rightarrow \Delta\omega = \exp\left(-\frac{\Delta V^2}{2 \langle (\Delta V)^2 \rangle} - \frac{\Delta T^2}{2 \langle (\Delta T)^2 \rangle}\right) \Rightarrow$$

$$\Rightarrow \langle (\Delta V)^2 \rangle = -k_0T \left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_T$$

$$\langle (\Delta T)^2 \rangle = \frac{k_0T}{\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_V} = \frac{k_0T^2}{T \left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_V} = \frac{k_0T^2}{C_V}$$

### Розглянемо ідеальний класичний газ

$$pV = k_0NT \quad C_V = \frac{3}{2}Nk_0$$

Обчислимо відносні дисперсії:

$$\delta_V^2 = \frac{\langle (\Delta V)^2 \rangle}{V^2} = \frac{-k_0T \left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_T}{V^2} = \frac{-k_0T \left(-\frac{k_0NT}{p^2}\right)}{V^2} = \frac{k_0^2NT^2}{p^2V^2} = \frac{k_0^2NT^2}{k_0^2N^2T^2} = \frac{1}{N}; \quad \delta_V = \frac{1}{\sqrt{N}}$$

$$\delta_T^2 = \frac{\langle (\Delta T)^2 \rangle}{T^2} = \frac{k_0T^2}{C_V T^2} = \frac{k_0}{\frac{3}{2}Nk_0} = \frac{2}{3N}; \quad \delta_T = \sqrt{\frac{2}{3N}}$$

Формула (17) справедлива лише при  $N = \text{const}$  (до чого це ☺ ?)

Розглянемо таку підсистему:  $V = \text{const} \quad \Delta N \neq 0$

Візьмемо такі змінні  $S, N$  (замість  $S, V$ ), і виведемо ф-лу аналогічну до (17) (для цієї нової підсистеми).



$$\Delta E(S, N) = \left(\frac{\partial E}{\partial S}\right)_0 \Delta S + \left(\frac{\partial E}{\partial N}\right)_0 \Delta N + \frac{1}{2} \left[ \left(\frac{\partial^2 E}{\partial S^2}\right)_0 \Delta S^2 + 2 \left(\frac{\partial^2 E}{\partial S \partial N}\right)_0 \Delta S \Delta N + \left(\frac{\partial^2 E}{\partial N^2}\right)_0 \Delta N^2 \right] \quad (13)$$

З попередніх лекцій (див. лекцію Великий канонічний розподіл Гіббса) маємо такі співвідношення:

$$\frac{\partial E}{\partial S} = T \quad \frac{\partial E}{\partial N} = \mu \quad \frac{\partial S}{\partial N} = \frac{1}{T}$$

$$\Delta E = T \Delta S + \mu \Delta N + \frac{1}{2} \left[ \left(\frac{\partial T}{\partial S}\right)_0 \Delta S^2 + \left(\frac{\partial T}{\partial N}\right)_0 \Delta S \Delta N + \left(\frac{\partial \mu}{\partial S}\right)_0 \Delta S \Delta N + \left(\frac{\partial \mu}{\partial N}\right)_0 \Delta N^2 \right] \quad (15)$$

Вираз в дужках можемо записати дещо простіше, а саме:

$$\Delta E = T \Delta S + \mu \Delta N + \frac{1}{2} [T \Delta S + \Delta \mu \Delta N] \quad (16)$$

Далі обраховуємо аналогічно до обчислень попередніх лекцій (чесно кажучи, я там нічого путнього не знайшов ☹), і остаточно маємо таку формулу:

$$\Delta \omega(S, N) = \exp \left[ \frac{\Delta T \Delta S + \Delta \mu \Delta N}{2k_0 T} \right] \quad (17)$$

Флуктуації в квантових системах

А) Розглянемо Бозе-систему

$$\langle N_m \rangle = \frac{1}{\exp\left(\frac{E_m - \mu}{k_0 T}\right) - 1} \quad (1)$$

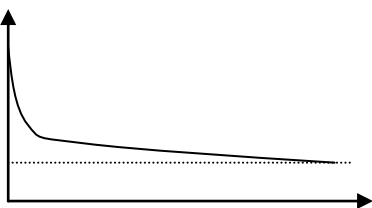
$$\langle (\Delta N)^2 \rangle = k_0 T \frac{\partial \langle N_m \rangle}{\partial \mu} \quad (2)$$

Надалі індекс m ставити не будемо

$$\langle (\Delta N)^2 \rangle = \langle N \rangle (1 + \langle N \rangle) \quad (3)$$

$$\text{Відносна флуктуація: } \delta_B = \sqrt{\frac{\langle (\Delta N)^2 \rangle}{\langle N \rangle^2}} = \sqrt{\frac{1 + \langle N \rangle}{\langle N \rangle}} \quad (4)$$

m=const – стан фіксований



По осі y відкладено  $\delta_B$ , по осі x -  $\langle N \rangle$ , штрихована лінія проведена на рівні 1 (одиниця)

**Б) Розглянемо флуктуації Фермі - системи**

$$\langle N_m \rangle = \frac{1}{\exp\left(\frac{E_m + \mu}{k_0 T}\right) + 1} \quad (5) \quad \langle (\Delta N_m)^2 \rangle = k_0 T \frac{\partial \langle N_m \rangle}{\partial \mu} \quad (2)$$

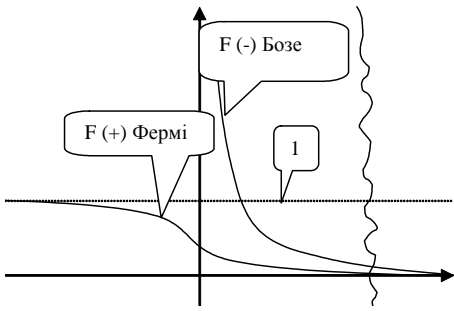
$$\langle (\Delta N)^2 \rangle = \langle N \rangle (1 - \langle N \rangle) \quad (6) \quad \delta_\phi = \sqrt{\frac{\langle (\Delta N)^2 \rangle}{\langle N \rangle^2}} = \sqrt{\frac{1 - \langle N \rangle}{\langle N \rangle}} \quad (7)$$

Тут ще був графік  $\delta_\phi(\langle N \rangle)$ , але його малювати не буду тому що він дуже підозрілий, тобто за формулою (7), як не крути, а такий як в Обуха не получается ☹

## 26. Канонічний розподіл в класичному наближенні

(Лекція за 25.03.2003)  $E_n$  - таке розглядаємо лише для квантових систем. Але ж хочеться якось простіше. Розподіли Фермі та Бозе запишемо у вигляді:

$$f_{\pm}(x) = \frac{1}{\exp(x) \pm 1} \quad x = \frac{E - \mu}{k_0 T} \quad (1) \quad \text{"-"} \rightarrow \text{Бозе, "+"} \rightarrow \text{Фермі}$$

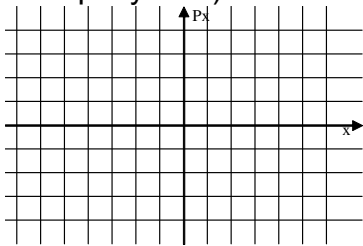


Направо від хвилястої лінії через залиті сонцем лани простяглася область класичності. Для неї:

$$\exp(x) \gg 1, \quad E - \mu \gg k_0 T \quad (2)$$

Саме тут частинка забуває чи вона була покріпачена паном Фермі чи паном Бозе. Саме сюди тікали частинки чий бунтарський дух не міг терпіти панської сваволі. Пізніше тут заснували Запорозьку Січ, але це вже інша історія...

$f_{\pm} \ll 1$  (3) - Заселеність. Класичні властивості це коли станів багато, а частинок мало.  $E = E(\vec{p}, \vec{r})$  - так пишеться в класичній теорії. Намалюємо систему координат, по осях якої відкладемо імпульс та координату. Таким чином кожна частинка характеризуватиметься імпульсом та координатою (з деякою поправкою зрозуміло): (один з квадратиків треба заштрихувати)



Замість  $p_x$  домовимося писати  $P$  - узагальнений імпульс, а замість  $x$  краще писати деяку узагальнену координату  $q$ , яка взагалі-то і з розмірністю  $x$  не співпадає.

$$n \rightarrow \{p, q\}$$

$$\Delta p_x \Delta x \geq \frac{\hbar}{2} \quad (4) \quad \text{- тоді матиме місце таке співвідношення}$$

невизначеностей. Більш загальна форма співвідношення невизначеностей:

$$\langle (\Delta p)^2 \rangle \langle (\Delta q)^2 \rangle \geq \frac{\langle |[\tilde{p}, \tilde{q}]|^2 \rangle}{4}, \quad \text{замість тільдочок треба поставити шляпки, бо це}$$

оператори.  $p, q$  - оператори узагальнених імпульсу та координати.

$$I_n = \oint p_n dq_n = h(n + \frac{1}{2}) \quad (6) \quad \text{Площа що припадає на один стан = або } \sim \text{ сталій Планка.}$$

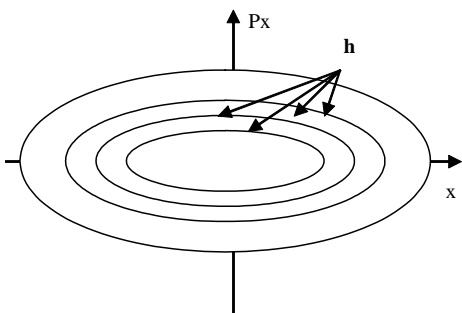
### Розглянемо тепер багатовимірний рух

$\{p_1, p_2, p_3, \dots, p_f; q_1, q_2, q_3, \dots, q_f\}$  Рух який розглядаємо, f-мірний. За рахунок усіляких хитрощів ми розбиваємо f-вимірний рух на таку ж саму кількість одномірних рухів.

$$\Delta V_f = \Delta p_1 \Delta p_2 \dots \Delta p_f \Delta q_1 \Delta q_2 \dots \Delta q_f = //$$

$V_f$  - фазовий об'єм, з більшою точністю визначити  $V_f$  ми вже не в змозі //

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



$$p_1 \div (p_1 + dp_1)$$

$$q_1 \div (q_1 + dq_1)$$

$$p_2 \div (p_2 + dp_2)$$

$$q_2 \div (q_2 + dq_2)$$

$$p_f \div (p_f + dp_f)$$

$$q_f \div (q_f + dq_f)$$

$$(9) \quad d\Gamma^f, |dq_n| \gg |\Delta q_n| \quad \Omega = \frac{d\Gamma^f}{h_0^f} \quad (10), \quad \Omega \text{ - це ступінь виродження.}$$

$$P_n = C_0 \exp(-E_n / k_0 T) \Omega_n \Rightarrow \omega(\{p, q\}) d\Gamma^f = C_0 \exp\left(-\frac{E(\{p, q\})}{k_0 T}\right) \left(\frac{d\Gamma^f}{h_0^f}\right)$$

Дужки {} означають сукупність. Скорочуємо обидві частини рівності на  $d\Gamma^f$ , далі  $\frac{C_0}{h_0^f}$

засовуємо в одну константу  $C_1$ . Цю константу  $C_1$  ми можемо визначити з умови нормування

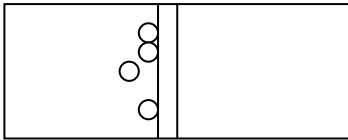
$$\int \omega d\Gamma^f = 1 \quad (11)$$

$$\omega(\{p, q\}) = C_1 \exp\left(-\frac{E(\{p, q\})}{k_0 T}\right) \quad (12) - \text{Класичний розподіл. Він виражає не імовірність, а}$$

*густину імовірності. Таким чином визначили класичний розподіл як граничний випадок квантових розподілів.*

## 27. I-ий закон термодинаміки.

Розглянемо поршень : зліва від поршня  $p_1, V_1$  , справа  $p_2, V_2$ . Коли  $p_1 > p_2$  - поршень рухається.



Механічні пар-ри—такі, що можуть бути виміряні найпростішими мех-ми (манометр, лінійка, мікрометр).

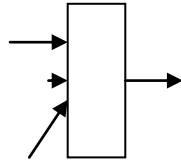
Робота—передача енергії , що пов'язана із зміною механічних пар-рів

Розглянемо поршень інакше :

Швидкість частинки ненульова і напрямлена в бік поршня.

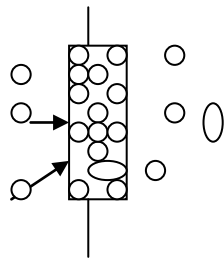
Теплота—енергія , що передається між макросис-мами на мікроскопічному рівні і не пов'язана із виконанням макроскопічної роботи.

Розглянемо нашу “паровозну” сис-му ( поршень жорстко закріплений ). Введемо додатково до  $P$  і  $V$  ще й пар-р  $T$  :  $T_1$  (зліва) і  $T_2$  (справа від поршня). Вважаємо , що  $T_1 > T_2$ .



Є перерозподіл енергії між макросис-мами  $T_1$  і  $T_2$ . Розглянемо яким чином енергія передається.

Нехай поршень розглядаємо у вигляді атомів.



Зліва від поршня  $T_1$ , а справа  $T_2$ . Частинки будуть рухатись. Час від часу вони зтикаються з поршнем. Якщо  $T_1$  велика , то частинки рухаються з великою швидкістю і зтикаються з атомами поршня , той ( атом поршня) віддає енергію сусідньому атому поршня , “ланцюгова реакція” передачі енергії. Останній (у ланцюгу) атом коливається. Частинка справа від поршня отримала енергію від атома поршня.

В середовищі зліва енергія зіткнень більша за енергію зіткнень справа і енергія перетікає з лівої частини до правої. Частина газу справа отримує енергію кінетичну , яка перерозподілюється. Отже макроскопічної роботи немає ( поршень нерухомий) , а енергія передається.

Адіабатична взаємодія—взаємодія термічно ізольованих сис-м.

Розглянемо для нашого випадку.

Робимо поршень таким , що не передає енергію , з такого ж матеріалу робимо й стінки. Зміна середньої енергії сис-ми при адіабатичній взаємодії називається роботою.

Робота—передача енергії , що пов'язана з корельованим ( упорядкованим) рухом різних атомів.

Теплота—передача енергії, що зв'язана з незкорельованим рухом різних атомів.

Розглядаємо знову нашу сис-му , де тепер в лівій частині ( зліва від поршня ) виділяємо малий об'єм  $\Delta V$ .

В ньому  $\Delta N$  частинок. (Відступ : { } – позначення сукупності)

Енергія частинок у виділеному об'ємі :

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

Визначимо, чи є рух скорельований. Розглядаємо 2 моменти часу :  $t \rightarrow t + \Delta t$ ,  
 $\vec{r}_n \rightarrow \vec{r}_n + \vec{v}_n \Delta t$

Всі частинки змістилися в один бік – скорельований. Координати частинки розібемо на 2 частини :

$$\begin{aligned} \vec{r}_n &\Leftarrow \vec{r}_n^0 \Leftarrow \vec{r}_n^c \\ \vec{v}_n &\Leftarrow \vec{v}_n^0 \Leftarrow \vec{v}_n^c \end{aligned} \quad (2)$$

Тут індекс 0 позначає скорельований рух, а с – нескорельований.

Ми бачимо, що з рухом поршня вправо положення середньої точки (центру) теж рухається вправо. Отже, скорельований рух визначається як рух середньої координати, отже індекс n в скорельованих частин відкидаємо. Продиференціюємо (1):

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

Підставимо (2) у (3), але, нехай, швидкість скорельованого руху не дорівнює 0, але тоді весь газ скупчується біля поршня, що неможливо, отже у нас ця швидкість = 0. Маємо:

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

$$\Delta E = \sum_n m_n \Delta \vec{v}_n^c \Leftarrow \left[ \sum_n \left( \frac{\partial U}{\partial \vec{r}_n} \right) \right] \Delta \vec{r}^0 + \left( \frac{\partial U}{\partial \vec{r}_n} \right)_0 \sum_n \Delta \vec{r}_n^c \quad (5)$$

Ф—ла (4) має далеке відношення до того, що ми вимірюємо. Повинні усереднити (4) по ансамблю.

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

$$\left[ \sum_n \left( \frac{\partial U}{\partial \vec{r}_n} \right) \right] = -\vec{F}, \text{ яка прикладена до частинок в } \Delta V \text{ (бо } \vec{F} = -\vec{\nabla} U)$$

$$\langle \Delta \vec{r}_n^c \rangle = 0$$

(Замість  $\langle \Delta E \rangle$  будемо писати  $\Delta E$ ).

$$\text{Отже, отримаємо: } \Delta E = \sum_n m_n \langle \vec{v}_n^c \Delta \vec{v}_n^c \rangle - \vec{F} \Delta \vec{r}^0 \quad (6)$$

Останній доданок у ф—лі (6) пов'язаний із зміною механічних пар-рів.

Отримали:

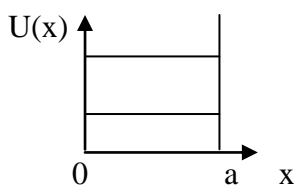
$$\Delta E = \Delta Q + \Delta A \quad (7)$$

(7)—1-ий закон термодинаміки.

## 28. Робота і теплота.

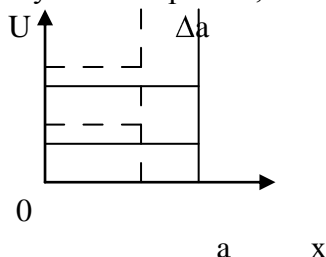
$$E \equiv \langle E \rangle = \sum_p \omega_p E_p \quad , \text{ тут } p \text{—номер стану сис-ми} \quad (1)$$

$$\text{Знайдемо зміну енергії: } \Delta E = \sum_p \omega_p \Delta E_p + \sum_p E_p \Delta \omega_p \quad (2)$$



$$E_p = \frac{\pi^2 \hbar^2 p^2}{2m a^2} \quad (3)$$

Якщо зсуваємо поршень, то змінюються рівні енергії.



$$\Delta E_p \sim -\frac{p^2}{a^3} \Delta a \quad (4)$$

Причому :  $\Delta a < 0, \Delta E_p > 0$

$\omega$ -- імовірність знаходження частинки на якомусь рівні.

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

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

При зміні  $T$  на  $\Delta T$  рівні не змінились , а частинки на рівнях змінили свою кількість.

$$\left. \begin{aligned} dE &= dQ + dA \\ dA &= \sum_p \omega_p dE_p \\ dQ &= \sum_p E_p d\omega_p \end{aligned} \right\} \quad (7)$$

$dE$ —повний диференціал

$$df(x, y) = \left( \frac{\partial f}{\partial x} \right) dx + \left( \frac{\partial f}{\partial y} \right) dy \quad (8)$$

Тут обидві доданки в правій частині – частини диференціалу.

Квазістаціонарні процеси – зміни стану , які протікають настільки повільно , що в будь-який момент часу сис-ма знаходиться як завгодно близько до стану рівноваги.

$$dA = \vec{F} d\vec{l} \quad (9)$$

Можемо ввести поняття тиску.

$$\vec{F} = Pd\vec{S} \quad (10)$$

Тут  $d\vec{S}$  -- орієнтована поверхня.

$$dA = Pd\vec{S}d\vec{l} = P(\vec{S}d\vec{l}) = -PdV \quad (11)$$

Знак – бо антипаралел.

Коли  $dV > 0$  ,  $dA < 0$  -- робота виконується над чимось.

Знайдемо значення тиску :

$$-PdV = \sum_p \omega_p dE_p; \tag{12}$$

$$P = -\sum_p \omega_p \frac{dE_p}{dV}$$

Будемо стискати дуже повільно ( квазістаціонарний процес).

$$\omega_p = \frac{1}{Z} \exp\left(-\frac{E_p}{k_0T}\right) \tag{13}$$

Підставимо : 
$$P = -\frac{1}{Z} \sum_p e^{-\frac{E_p}{k_0T}} \frac{dE_p}{dV} = \frac{k_0T}{Z} \frac{\partial}{\partial V} \left( \sum_p e^{-\frac{E_p}{k_0T}} \right)_T$$

Останні дужки рівні Z.

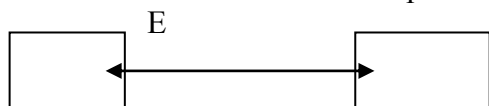
$$P = k_0T \frac{\partial}{\partial V} \left( \ln Z \right) \tag{14}$$

## 29. Ентропія.

$$\Delta E = \Delta Q + \Delta A \text{ -- 1-ий закон термодинаміки.} \quad (1)$$

Розглядаємо випадок , коли  $\Delta A = 0$  , тобто розглядаємо сис-му , яка обмінюється з термостатом.

Сис-ма Термостат



Цей обмін може відбуватись переносом теплоти.

$$\text{Означення ентропії : } S(E) = k_0 \ln \Omega(E) \text{ -- стан сис-ми , в якому накопичена енергія E.} \quad (2)$$

Інший стан сис-ми , коли E збільшена :  $S(E + \Delta Q)$ .

Вважаємо , що  $|\Delta Q| \ll E$  , тоді можемо розкласти в ряд Тейлора :

$$S(E + \Delta Q) \approx S(E) + \left(\frac{\partial S}{\partial E}\right)_E \Delta Q$$

$$\text{Позначимо } \frac{\partial S}{\partial E} = \frac{1}{T} \quad (3)$$

Маємо :

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

$$S(E + \Delta Q) - S(E) \approx \frac{\Delta Q}{T} \text{ -- можемо це позначити ( за означенням ) як зміну ентропії.}$$

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

$$dQ = TdS \text{ -- визначає фіз. Зміст ентропії} \quad (6)$$

$$dQ = \sum_n E_n d\omega_n \text{ , де останній доданок – імовірність n-ого стану} \quad (7)$$

З (6) і (7) : можемо знайти

$$\sum_n E_n d\omega_n = TdS \quad (8)$$

З (8) можемо знайти ентропію через мікроскопічні хар-ки.

Розглядаємо лише ті стани , які нескінченно близькі до стаціонарних.

Канонічний розподіл Гіббса :

$$\omega_n = C_0 e^{-\frac{E_n}{k_0 T}} , C_0 = \frac{1}{Z} \quad (9)$$

Індекс n—повний опис стану , тоді  $\Omega=1$  , тому не пишемо.

Позбавимось енергії :

$$\ln \omega_n = -\ln Z - \frac{E_n}{k_0 T}$$

(10)

$$E_n = -k_0 T (\ln Z + \ln \omega_n)$$

(11)

Підставимо (11) у (8) :

$$TdS = -k_0 T \sum_n (\ln Z + \ln \omega_n) d\omega_n$$

$$dS = -k_0 \sum_n (\ln Z + \ln \omega_n) d\omega_n$$

$$\text{Розібе́мо суму на 2 частини : } dS = -k_0 \ln Z \sum_n d\omega_n - k_0 \sum_n \ln \omega_n d\omega_n$$

$$\text{Розглянемо суму по імовірності n-ого стану : } \sum_n d\omega_n = d\left(\sum_n \omega_n\right) = 0 \text{ ( бо вираз у дужках =1)}$$



Отже, маємо:

$$dS = -k_0 \sum_n \ln \omega_n d\omega_n \quad (12)$$

Тепер розглянемо:  $d\left(\sum_n \omega_n \ln \omega_n\right) = \sum_n d\omega_n \ln \omega_n + \sum_n \omega_n \frac{1}{\omega_n} d\omega_n = \sum_n d\omega_n \ln \omega_n + \sum_n d\omega_n$

Останній доданок = 0 (див вище).

$$d\left(\sum_n \omega_n \ln \omega_n\right) = \sum_n d\omega_n \ln \omega_n \quad (13)$$

$$dS = -k_0 d\left(\sum_n \omega_n \ln \omega_n\right)$$

(14)

$$S = -k_0 \sum_n \omega_n \ln \omega_n + S_0$$

(15)

Невідомо, що це за константа – останній доданок.

Розглянемо  $T=0$ :

$$S_{\Omega=0} = k_0 \ln \Omega_{\Omega=0}$$

(16)

Основний стан всіх фіз. сис-м є невиродженим.

Невироджений стан:  $\Omega_{\Omega=0} = 1$

Фактично повинно бути, що  $S_{\Omega=0} = 0$

(17)

Аналізуємо (15).

$\omega_0 = 1$  -- для основного рівня.

Для інших рівнів:  $\omega_{n \neq 0} = 0$

$$\omega_0 = 1$$

$$\omega_{n \neq 0} = 0$$

(18)

$$S_{\Omega=0} = S_0 = 0$$

(19)

Тепер визначення ентропії є повним:

Визначення ентропії за Больцманом:  $S = -k_0 \sum_n \omega_n \ln \omega_n$

(20)

Використаємо (10):  $\omega_n \ln \omega_n = -\ln Z - \frac{E_n}{k_0 T}$ .  $\omega_n \ln \omega_n = -\ln Z \omega_n - \frac{1}{k_0 T} \omega_n E_n$  Підсумуємо:

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

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

Тут у правій частині рівня перша сума рівна 1, а друга рівна  $\langle E \rangle$ . Отримаємо:

$$S = k_0 \ln Z + \frac{\langle E \rangle}{T} \quad (21). \quad \langle E \rangle = k_0 T^2 \left( \frac{\partial \ln Z}{\partial T} \right)_V \quad (22)$$

Підставляємо (22) в (21):  $S = k_0 \ln Z + k_0 T \left( \frac{\partial \ln Z}{\partial T} \right)_V$  Запишемо цю ф-лу у більш скороченому

$$\text{вигляді: } S = k_0 \frac{\partial}{\partial T} \left( \ln Z \right)_V \quad (23)$$

### 30. Термодинамічний потенціал.

$dE = dQ + dA$  (1).  $dE = TdS - PdV$  (2). Оскільки  $dS$ ,  $dV$  – змінні, то  $E$  – ф-я від  $S, V$ .

$dE(S, V) = TdS - PdV$  (2').  $dE(S, V) = \left(\frac{\partial E}{\partial S}\right)_V dS + \left(\frac{\partial E}{\partial V}\right)_S dV$  (3). Отже з (2') і (3): Рів-ня стану :

$$\left. \begin{aligned} T &= \left(\frac{\partial E}{\partial S}\right)_V \\ P &= -\left(\frac{\partial E}{\partial V}\right)_S \end{aligned} \right\} \text{(4) Енергію розглядаємо як один з потенціалів.}$$

Механічне означення сили:  $F_x = -\frac{\partial U}{\partial x}$ . Тиск:  $P = \frac{F_x}{\sigma}$ . В знаменнику – площа, до якої

прикладена сила.  $\frac{1}{\sigma} F_x = -\frac{\partial U}{\partial x} \frac{1}{\sigma}$ . Маємо:  $P = \frac{1}{\sigma} F_x = -\frac{\partial U}{\partial x} \frac{1}{\sigma} = -\frac{\partial U}{\partial V}$  (5). Якщо візьмемо повний

диференціал енергії  $dE$  і віднімемо  $d(TS)$ :  $dE - d(TS) = -SdT - PdV$ . Вільна енергія:  $F = E - TS$   
 $-SdT - PdV = dF$ . Отже,  $dF(S, V) = -SdT - PdV$  (6).  $dF(S, V) = \left(\frac{\partial F}{\partial T}\right)_V dT + \left(\frac{\partial F}{\partial V}\right)_T dV$  (7). Отже,

маємо:  $S = -\left(\frac{\partial F}{\partial T}\right)_V$ ;  $P = -\left(\frac{\partial F}{\partial V}\right)_T$  (8). Візьмемо вільну енергію і додамо добуток тиску та об'єму:

$F + PV$ .  $d(F + PV) = -SdT + VdP$  (9). Ліва частина рів-ня – термодинамічний потенціал.

$$dG = d(F + PV)$$

$$dG = -SdT + VdP$$

$$S = -\left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_P$$

$$V = \left(\frac{\partial G}{\partial P}\right)_T$$

(10)

$E + PV = H$  – ентальпія.  $dH = d(E + PV) = TdS - PdV + PdV + VdP$ . Отже,

$$dH(S, P) = d(E + PV) = TdS + VdP \quad (11)$$

$$T = \left(\frac{\partial H}{\partial S}\right)_P$$

$$V = \left(\frac{\partial H}{\partial P}\right)_S$$

(12)

$V, P$  – механічні змінні

$T, S$  – термодинамічні змінні

$X(V, P)$ ,  $X(T, S)$  – неможливо.

$df(x, y) = A_x(x, y)dx + A_y(x, y)dy$  (13). Між коеф у (13) є зв'язок:  $A_x = \frac{\partial f}{\partial x}$ ,  $A_y = \frac{\partial f}{\partial y}$ . Розглянемо

формально величину  $\frac{\partial A_x}{\partial y} \cdot \frac{\partial A_x}{\partial y} = \frac{\partial^2 f}{\partial x \partial y} = \frac{\partial A_y}{\partial x}$ . Отримали рів-ня Ейлера:  $\frac{\partial A_x}{\partial y} = \frac{\partial A_y}{\partial x}$  (14). З (14)

можемо знайти співвідношення між коефіцієнтами у (12) (наприклад):

$$\frac{\partial T}{\partial V} = -\frac{\partial P}{\partial S}$$

$$\frac{\partial S}{\partial V} = \frac{\partial P}{\partial T}$$

$$\frac{\partial S}{\partial P} = -\frac{\partial V}{\partial T}$$

$$\frac{\partial T}{\partial P} = \frac{\partial V}{\partial S}$$

(15)

Один з цих потенціалів зустрічається частіше і має переваги. Цей потенціал – вільна енергія.

Розглянемо ці переваги :

Нехай є залежність вільної енергії від стат суми.  $F(Z)=E-TS$ . Раніше у нас була ф-ла :

$$S = k_0 \ln Z + \frac{E}{T} \quad (16). \quad TS = k_0 T \ln Z + E. \quad \text{Підставляємо, отримуємо: } F = -k_0 T \ln Z \quad (17). \quad (17) —$$

ознака, за якою вільна енергія є поширеною.  $\omega_n = C_0 e^{-\frac{E_n}{k_0 T}}, C_0 = \frac{1}{Z}$ .  $Z = e^{-\frac{F}{k_0 T}} \quad (18)$ . Маємо :

$\omega_n = e^{-\frac{F-E_n}{k_0 T}} \quad (19)$ . Тут у нас константа нормування перейшла у знаменник ступеня. Вільна енергія та  $E_n$  мають однакову розмірність.  $F \leq \min E_n$  (20).

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

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

$$G = k_0 T \left( V \frac{\partial}{\partial V} - 1 \right) \ln Z \quad \} \quad (21)$$

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

Перші 2 ф-ли отримані раніше, а останні 2 можна вивести самому.

### 31. Ентропія та інформація.

Розглядаємо зараз означення ентропії за Больцманом.

Розглядаємо таку сис-му : маємо  $N$  доступних станів , тобто  $\Omega = N$  . З якою імовірністю можемо знайти сис-му в деякому з цих доступних станів ?

$$\omega_n = \frac{1}{\Omega} \quad \text{Тоді :}$$

$$S = -k_0 \sum_n \frac{1}{\Omega} \ln \frac{1}{\Omega}$$

$$S = -k_0 \frac{1}{\Omega} \ln \frac{1}{\Omega} \sum_n 1$$

$$\sum_n 1 = \Omega$$

$$\text{Тоді : } S = k_0 \ln \Omega \tag{1}$$

Тоді , коли є рівноімовірні стани , то з однієї ф-ли випливає інша.

Розглянемо сис-му з лунок ( де частинка ми не знаємо ) : чому дорівнює ентропія сис-ми ?

Нехай кі-сть лунок = 8.

$$S = k_0 \ln N \tag{2}$$

Скільки нам потрібно спроб, щоб знайти частинку в деякій лунці ?

Кожна спроба – біт інформації. Якщо за 3 спроби – то 3 біта .

Введемо означення кі-сті інформації  $I$  :

$$I = \log_2 N \tag{3}$$

В нашому випадку :  $\log_2 8 = 3$  .

Є зв'язок між інформацією та ентропією . Розглянемо такий випадок :

Кі-сть лунок = 3 . Використовуємо метод розбиття сис-ми лунок на 2 частини.

Нехай кі-сть спроб = 300 .

100 – ні

200 – так

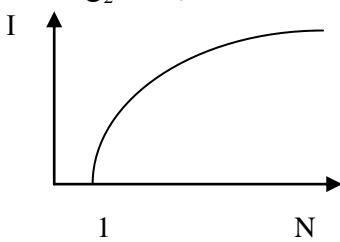
Усього 500 питань.

200 – точно

Для знаходження : 2 біта .

$$\text{Середня кі-сть питань , щоб знайти частинку : } \langle I_0 \rangle = \frac{5}{3} = \frac{500}{300} \tag{4}$$

$$I = \log_2 3 = 1,585$$



(3)—означення інформації за Шеноном .

$$\text{Бачимо , що } S = \text{const} * I \tag{5}$$

Ентропія – “рідна сестра” інформації .

Ф-лу (3) звать “ нег-ентропією”.

### 32. Хімічний потенціал та ентропія класичного ідеального газу.

Нехай є деяка система:

$$\langle n_k \rangle = \frac{1}{e^{\frac{E_k - \mu}{k_0 T}} \pm 1} \quad \pm 1 - \text{врах. спин} \quad (1). \quad \sum_k \langle n_k \rangle = N \quad (2) - \text{заг. кількість частинок в системі.}$$

Ф-ли (1) і (2) дозволяють зв'язати 1-част. і багаточаст. задачі.  $E_k$ -ен. 1-ї част.  $\sum_k e^{\frac{\mu - E_k}{k_0 T}} = N$  (3)

$$e^{\frac{\mu}{k_0 T}} \left( \sum_k e^{\frac{E_k}{k_0 T}} \right) = N \quad (4), \text{ маємо: } e^{\frac{\mu}{k_0 T}} = \frac{N}{Z_1}. \text{ Визначаємо хімічний потенціал: } \mu = k_0 T \ln\left(\frac{N}{Z_1}\right) \quad (5)$$

далі підстав.  $Z_1$ .  $\mu = k_0 T \ln\left(\frac{V_Q'}{V_1}\right)$  (6), тут  $V_1 = V/N$ ;  $V_Q' = \left[\frac{2\pi\hbar^2}{mk_0 T}\right]^{\frac{3}{2}}$  (7).  $V_Q'$  - кв. об'єм (бо має

відношення до кв. властивостей). Визначимо середню довжину хвилі Де-Бройля.  $\bar{\lambda}_B$  в нашій посудині для нашого газу  $\bar{\lambda}_B = \frac{h}{p_0} = \frac{h}{m v_0} = \sqrt{\frac{h^2}{3k_0 T m}}$  (8)  $V_Q' \sim (\bar{\lambda}_B)^3$  (9), де  $\bar{\lambda}_B$  - характерна

відстань на якій проявляються кв. властивості. Тепер перейдемо до **ентронії**:  $\left(\frac{\partial S}{\partial N}\right)_{V,E} = -\frac{\mu}{T}$  (10)

Перепишемо (6) так, щоб  $\mu$  був ф-єю  $\mu(E, V)$ . Виразимо  $k_0 T$  через ен.  $k_0 T = \frac{2E}{3N}$  (11)

$$\frac{\mu}{T} = k_0 \ln\left(\frac{V_Q'}{V_1}\right). \quad \left(\frac{\partial S}{\partial N}\right)_{V,E} = -k_0 \ln\left(\frac{N(3 \cdot 2\pi\hbar^2 N)^{\frac{3}{2}}}{V(2mE)^{\frac{3}{2}}}\right) \quad (12).$$

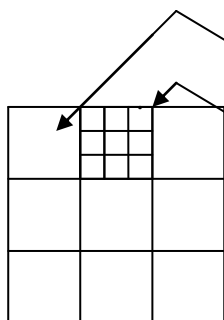
$$\int_0^N \left(\frac{\partial S}{\partial N}\right)_{E,V} dN' = S(N, E, V) - S(0, E, V) \quad (13). \quad S(N, E, V) = -k_0 \int_0^N \ln\left[\frac{N'}{V} \cdot \left(\frac{3\pi\hbar^2 N'}{mE}\right)^{\frac{3}{2}}\right] dN' \quad (14).$$

$$S(N, E, V) = -k_0 \int_0^N \left\{ \frac{5}{2} \ln N' + \ln\left[\frac{1}{V} \left(\frac{3\pi\hbar^2}{mE}\right)^{\frac{3}{2}}\right] \right\} dN' \quad (15). \quad \int_0^N \ln N' dN' = N(\ln N - 1) \quad (16). \text{Отже,}$$

$$S(N, E, V) = -\frac{5}{2} k_0 N(\ln N - 1) + N k_0 \ln\left[\frac{1}{V} \left(\frac{3\pi\hbar^2}{mE}\right)^{\frac{3}{2}}\right] \quad (17). \quad \text{Переходимо до нових змінних:}$$

$$S(N, T, V) = k_0 N \ln\left[\frac{V}{V_Q' N}\right] \quad (18), \quad \text{де } V_Q' = \frac{V_Q}{e^{\frac{5}{2}}} \quad (19) - \text{новий кв. об'єм. } S = k_0 \ln \Omega \quad (20) - \text{поч. озн. ентропії.}$$

$$(\Omega - \text{ступінь виродження}). \quad (19) \text{ і } (20) \text{ дуже близькі. } \Omega = \left(\frac{V_1}{V_Q'}\right)^N \quad (21)$$



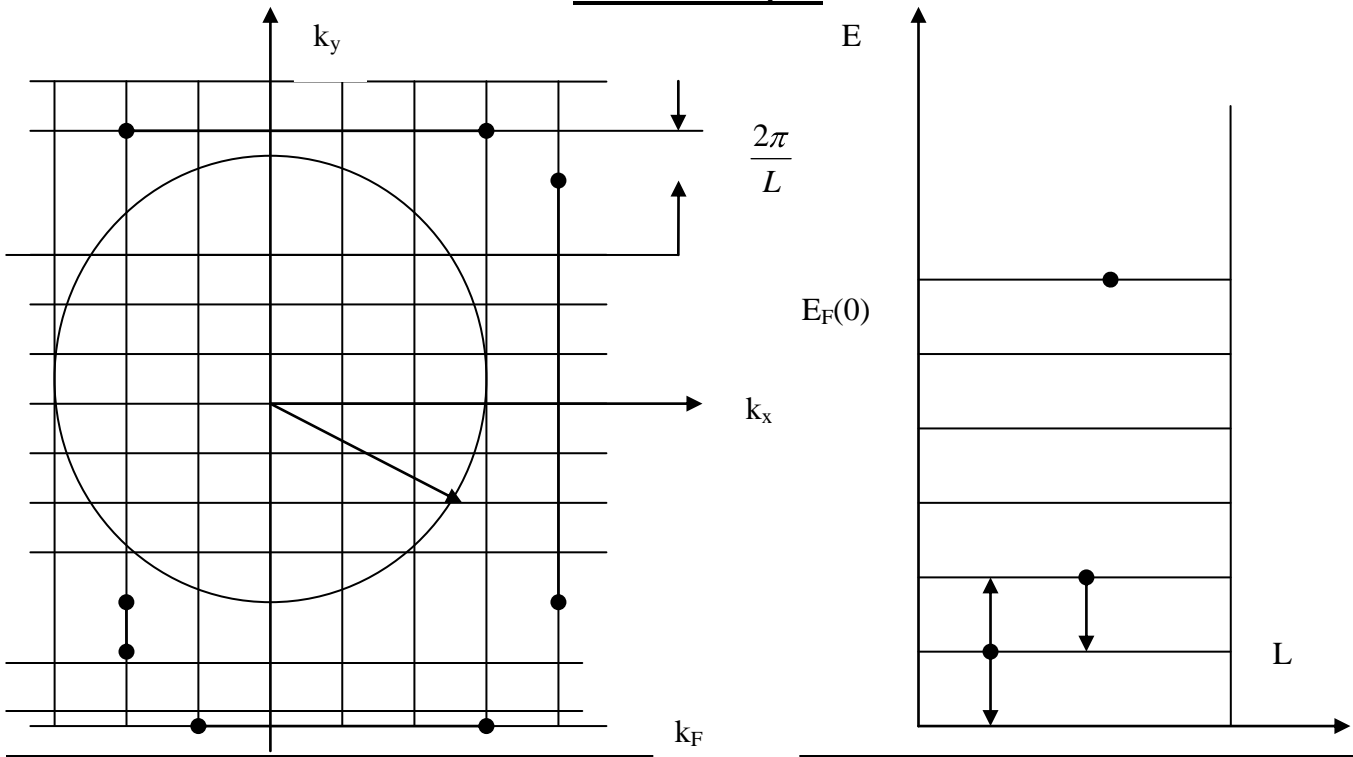
$V_1$  - об'єм в якому одна частинка

$V_a$  - об'єм точковий однієї частинки.

(частинка хоч і має кінцеві розміри, але розмазана у просторі тому її треба розуміти як хмару характерного розміру  $\left(\frac{h}{p}\right)^3$  і в цей об'єм інша частинка ніколи не потрапить.)

Парадокс: класична система пам'ятає про своє квантове походження.

### 33. Рівень Фермі.



Граничний рівень – рівень Фермі (лише при  $T=0$ ). Ен. рівні також відповідають станам в оберненому просторі.  $E_F = \frac{\hbar^2 k_F^2}{2m}$  Границя, що відокремлює заповнені стани від незаповнені –

сфера Фермі. Можемо підрахувати рівень Фермі. Нехай є сфера в оберненому просторі:  $\frac{4\pi}{3} k_F^3$  - об'єм сфери.

Густина заповнення станів:  $\rho_0 = \frac{2}{\left(\frac{2\pi}{L}\right)^3} = \frac{L^3}{4\pi^3}$  (1)

$N_S$ - заг. кількість ел. яка є в металі в середині сфери.  $N_S = \rho_0 \frac{4\pi}{3} k_F^3$  (2)

$N_0$  – кількість атомів в 1-ці об'єму.  $Z_0$  - валентність.  $L^3$  – об'єм шматка металу.

$N_S = N_0 Z_0 L^3$  (3) Прирівняємо (2) та (3):

$$\rho_0 \frac{4\pi}{3} k_F^3 = N_0 Z_0 L^3 \quad \frac{L^3}{4\pi^3} \frac{4\pi}{3} k_F^3 = N_0 Z_0 L^3$$

$$k_F^3 = N_0 Z_0 3\pi^2 \quad k_F = \left( N_0 Z_0 3\pi^2 \right)^{\frac{1}{3}} - \text{радіус сфери Фермі.}$$

Підставляємо  $k_F$  до означення енергії Фермі:

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

$$E_F(0) = \frac{\hbar^2}{2m} \left( \pi^2 N_0 Z_0 \right)^{\frac{2}{3}} \text{ (це при } T=0)$$

Оцінимо порядок: Нехай метал 1- валентний,  $Z_0=1$ ,  $N_0=10^{21}$  (1/см<sup>3</sup>)  $m \sim m_{\text{вільн.ел.}}$

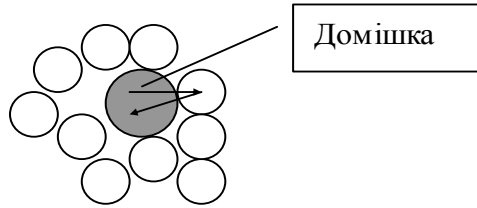
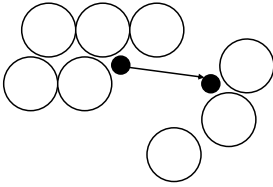
Підставимо:  $E_F \sim (1 \div 3)$  еВ.

### 34. Модель блукання повільних позицій

(продовження лекції за 6 травня про з-н Фіка)

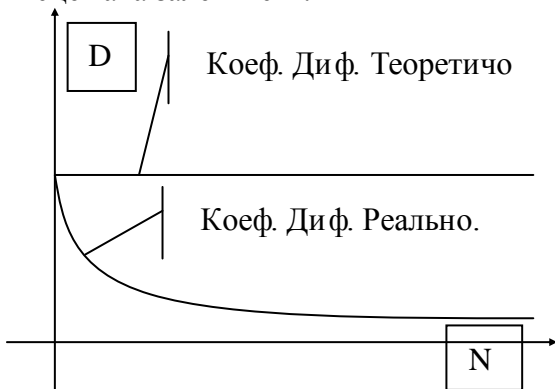
$$\langle N_A \rangle = \langle N_B \rangle$$

Критика на модель блукання повільних позицій:  
Чому з-н дифузії Фіка в експерименті спростовується?  
Модель обміну позицій:



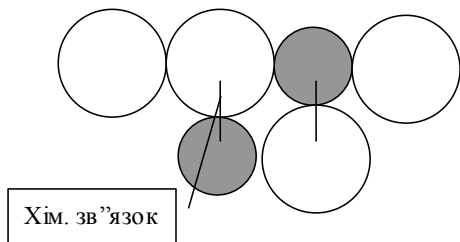
Навкруги домішки майже все зайнято, але вона повинна просунутись.

Розглянемо розчин вода-ацетон, нехай  $D$  – коефіцієнт дифузії,  $N$  – концентрація ацетону, тоді має місце така залежність:

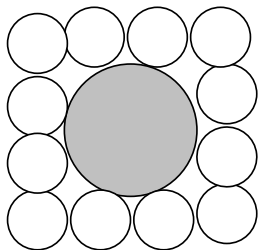


Бінарна суміш – суміш двох речовин, що не взаємодіють. Суміш двох рідин не може бути бінарною!!!

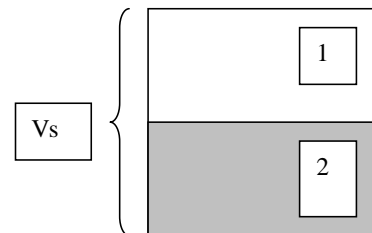
Отже, якщо ми нехтуємо зв'язками із сусідніми молекулами, то нічого ми правильно не опишемо. Молекула домішки утворює хімічний зв'язок з молекулою рідини, тому дифузія в рідині залежить від хімічних властивостей молекул, що оточують домішки.



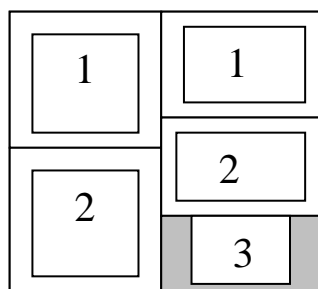
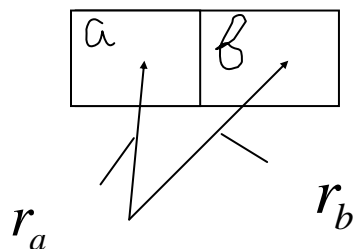
Розглянемо тепер дифузію великої молекули в оточенні малих молекул. Для аналізу



дифузії в цьому випадку треба знати не кількість молекул, а їх сумарний об'єм. Введемо відносний об'єм ( $M$ ). Тут 1 – доля об'єму, який займають молекули сорту 1; 2 – доля об'єму для молекул сорту 2. В такому разі відносний



об'єм:  $M_{1,2} = \frac{V_{1,2}}{V_s}$ ;  $V_s = V_1 + V_2$  (7);  $0 \leq M_{1,2} \leq 1$  (8)



$V_{1,2}$  – об'єм, який вводиться макроскопічно.

$$\frac{M_1(r_a)}{M_2(r_a)} = \frac{M_1(r_b)}{M_2(r_b)} \quad (9) - \text{Відносні концентрації мають}$$

бути однаковими. Потік речовини:

$$\vec{j}_1(M_1 M_2) = D_1(M_1 M_2) \nabla M_1 + D_2(M_1 M_2) \nabla M_2$$

Видно, що коли нема градієнта, то нема і потоку.

Ми розглядаємо стаціонарний випадок:

$$D_1 \nabla M_1^{ST} + D_2 \nabla M_2^{ST} = 0 \quad (11)$$

Як в стаціонарному випадку може бути градієнт?

Виявляється що може. Дивись малюнок нижче:

речовина 3 це наприклад пісок, він займає об'єм, але участі в дифузії не приймає. І тому  $M_1^A \neq M_1^B$

$$\frac{M_1^{ST}(\vec{r})}{M_2^{ST}(\vec{r})} = const \quad (12), \text{ візьмемо тепер градієнт від}$$

обох частин рівності (12), тоді отримаємо :

$$\frac{M_2^{ST} \nabla M_1^{ST} - M_1^{ST} \nabla M_2^{ST}}{(M_2^{ST})^2} = 0;$$

$$M_2^{ST} \nabla M_1^{ST} - M_1^{ST} \nabla M_2^{ST} = 0 \quad (13)$$

Якщо придумаємо „правильні” коефіцієнти дифузії,

то 
$$\begin{cases} D_1 = -D_0 M_2 \\ D_2 = +D_0 M_1 \end{cases} \quad (14)$$

$\vec{j}_1(M_1 M_2) = D_0 [M_1 \nabla M_2 - M_2 \nabla M_1]$  (15) - оце закон нелінійної дифузії. Здається що ця ф-ла суперечить з-ну дифузії Фіка.

$$M_1 + M_2 = 1 \quad (16); \quad \nabla M_1 = -\nabla M_2 \quad (17); \quad \vec{j}_1 = -D_0 \nabla M_1 \quad (18)$$

Далеко не всі суміші можуть розглядатися як бінарні (утворюються кластери  $\Leftrightarrow$  третя

суміш). Якщо є така реакція  $A + B \rightarrow C$  (19);  $M_1 + M_2 + M_3 = 1$  (19\*), тобто як тільки

з'явилася третя речовина, то всі виведені ф-ли вже не застосувати. Закон Фіка не працює, але з-н нелінійної дифузії ще працює.

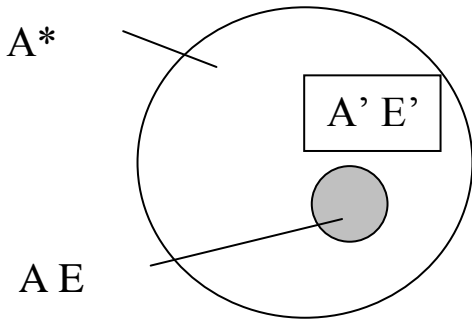
$$\frac{\partial M_{1,2}}{\partial t} + \text{div} \vec{j}_{1,2} = S_{1,2} \quad (20)$$

$$\begin{cases} \frac{\partial M_1}{\partial t} + D_0 [M_1 \Delta M_2 - M_2 \Delta M_1] = S_1 \\ \frac{\partial M_2}{\partial t} + D_0 [M_2 \Delta M_1 - M_1 \Delta M_2] = S_2 \end{cases} \quad (21)$$

$j_{1,2}$  - то потік об'єму (а не частинок!!!),  $\vec{j}_2 = -\vec{j}_1$



### 35. Канонічний розподіл Гіббса



Консервативну систему позначимо  $A^*$ , її енергію позначимо  $E^*$ , всередині розмістимо малу підсистему  $A$ , з енергією  $E$ . Те що залишилось після виділення малої підсистеми позначимо  $A'$ ,  $E'$  і будемо називати термостатом.

$N^*$  - загальна кількість частинок,

$N$  - кількість частинок в маленькій підсистемі,

$N''$  - кількість частинок в термостаті.

$$\left. \begin{aligned} N^*, N' \gg N \\ E^* = E + E' \end{aligned} \right\} (1)$$

$$E^*, E' \gg E \quad (2)$$

$E^* = \text{const}(\text{система консервативна})$

$$p(E^*, m) = C_0 \Omega^*(E^*, m) \quad (3)$$

$m$  - який завгодно параметр малої підсистеми, який може змінюватись але так щоб консервативність не порушувалась ( $E^* = \text{const}$ ). За параметр  $m$  виберемо енергію малої системи.

$$p(E^*, E) = C_0 \Omega^*(E^*, E) \quad (4). \quad p(E) - \text{імовірність того що мала підсистема матиме енергію } E.$$

$p(E^*, E) = p(E)$ . Введемо величину:  $\Omega(E)$  - кількість доступних станів в малій підсистемі при умові того що  $A^*$  має енергію  $E^*$ .  $\Omega'(E')$  - кількість доступних станів для термостата.

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

$$p(E) = C_0 \Omega(E) \Omega'(E^* - E) \quad (6)$$

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

$$\frac{\partial \Omega(E)}{\partial E} \Omega'(E^* - E) = \Omega(E) \frac{\partial \Omega'(E')}{\partial E'} \quad (8)$$

$$\begin{cases} S = k_0 \ln \Omega \\ S' = k_0 \ln \Omega' \\ S^* = k_0 \ln \Omega^* \end{cases}$$

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

$$E = \tilde{E}$$

$$\begin{cases} \frac{\partial S}{\partial E} = \frac{1}{T(E)} \\ \frac{\partial S'}{\partial E'} = \frac{1}{T'(E')} \end{cases} \quad (10)$$

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

Розкладемо тепер  $S'(E^*-E)$  в ряд в околі  $\tilde{E}$ :

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

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

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

$$\Omega'(E^*-E) \cong \exp\left(\frac{S'(E^*-\tilde{E})}{k_0} + \frac{\tilde{E}}{k_0 T}\right) \exp\left(-\frac{E}{k_0 T}\right) \quad (13)$$

$$p(E) = C \exp\left(-\frac{E}{k_0 T}\right) \Omega(E) \quad (14)$$

$$\sum_E p(E) = 1 \quad (15)$$

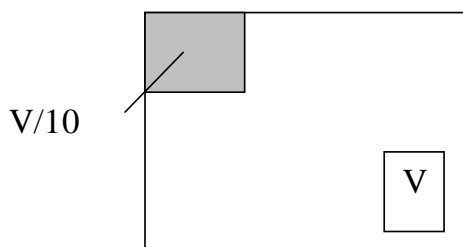
$$p_n = C \exp\left(-\frac{E_n}{k_0 T}\right) \Omega_n \quad (16)$$

$$\sum_n p_n = 1 \quad (17)$$

Тут  $\Omega_n$  - це ступінь виродження n-го стану. Вирази (15) та (17) – умови нормування. (14) або (16) – це і є канонічний розподіл Гіббса.

### 36. Ефект пам'яті води

Вода пам'ятає що *колись якась* речовина була в ній розчинена. Беремо об'єм:



В цьому об'ємі міститься якась речовина. Візьмемо  $1/10$  цього розчину, і розчинимо в такому ж об'ємі води (напевно правильніше розчинити в  $9/10$  води, щоб об'єм в результаті зберігався). Якщо ми 9 разів зробимо розведення, то концентрація розчину зменшиться в мільярд разів! І можна нарешті дорозчинитися, що к-сть молекул розчину у воді буде меншою за одиницю! Але властивості води залишаться такими як були спочатку, тобто вода пам'ятає що в ній щось було розчинене. Отакий цікавий ефект. Нормального пояснення ще не придумали.

1. Флуктуації і моменти вищих порядків.
2. Ймовірність середніх величин.
3. Властивості флуктуацій.
4. Фізична реалізація операції усереднення.
5. Біноміальний розподіл.
6. Стани системи. Основний постулат статистичної фізики.
7. Мікροканонічний розподіл Гіббса.
8. Ергодичні та неергодичні процеси.
9. Розподіл Фермі-Дірака.
10. Термодинамічна флуктуація.
11. Застосування головної формули термодинамічної флуктуації.
12. Дифузія.
13. Ідеальний класичний газ.
14. Хімічний потенціал та енергія ідеального класичного газу.
15. Великий канонічний розподіл Гіббса.
16. Ферміони і бозони. Статистична сума.
17. Розподіл Гауса.
18. Розподіл Бозе-Ейнштейна.
19. ДІЕЛЕКТРИЧНІ ВЛАСТИВОСТІ СЕГНЕТОЕЛЕКТРИКІВ
20. ПРОЦЕС ДЖОУЛЯ-ТОМПСОНА
21. ТЕРМОДИНАМІЧНА ТЕОРІЯ СЕГНЕТОЕЛЕКТРИКІВ
22. Врахування внеску електронів в теплоємність.
23. Ідеальний Фермі-газ
24. Аналіз формули Планка
25. Застосування головної формули термодинамічних флуктуацій
26. Канонічний розподіл в класичному наближенні
27. І-ий закон термодинаміки.
28. Робота і теплота.
29. Ентропія.
30. Термодинамічний потенціал.
31. Ентропія та інформація.
32. Хімічний потенціал та ентропія класичного ідеального газу.
33. Рівень Фермі.
34. Модель блукання повільних позицій
35. Канонічний розподіл Гіббса
36. Ефект пам'яті води