

# TERMODYNAMIKA

## wszystkie paranoiczne wyprowadzenia

MIKROSTAN – dokładny opis położenia i pędu każdej cząstki układu w określonej chwili czasu  
PRZESTRZEŃ FAZOWA – wszystkie mikrostan

Przestrzeń fazowa jest nieciągła, kwantyzacja wynika z zasady nieoznaczoności Heisenberga:

$$\left. \begin{aligned} \Delta r_{x,1} \cdot \Delta p_{x,1} &\geq h \\ \Delta r_{y,1} \cdot \Delta p_{y,1} &\geq h \\ \Delta r_{z,1} \cdot \Delta p_{z,1} &\geq h \end{aligned} \right\} h^3 - \text{stała Plancka: max. dokładność, wymiar komórki w przestrzeni fazowej}$$

W układzie makroskopowym o  $N$  cząstkach:  $h^{3N}$ .  
 $h$  ma wymiar energii.

Wielkość obserwowana – średnia z zaobserwowanych stanów w pewnym czasie obserwacji

$$G_{obs} = \frac{\sum_i^N G_i}{N};$$

ŚREDNIA STATYSTYCZNA :

$$\langle G \rangle = \sum_v p_v G_v - \text{suma po wszystkich mikrostanach}$$

$p_v$  - prawdopodobieństwo, że układ wystąpi w danym mikro stanie

przykładowa wielkość: energia  $\langle E \rangle = \sum_v p_v E_v$

Znaczenie mają te stany, których prawdopodobieństwo jest największe.

---

Możliwe warunki:

1. UKŁAD IZOLOWANY – nie ma wymiany energii ani cząstek z otoczeniem

ZESPÓŁ MIKROKANONICZNY - opis statystyczny takiego układu

$$E, N, V = const; \quad p_v = const = \frac{1}{\Omega}, \quad \Omega - \text{liczba wszystkich możliwych stanów}$$

2. UKŁAD NIEIZOLOWANY – dopuszczalne są fluktuacje energii, ale nie materii

ZESPÓŁ KANONICZNY:

$$N, V = const; \quad E_{otoczenia} + E_{ukt} = const = E_{wszechś}; \quad p_v(E_{ukt,v}) = p(E_{otoczenia})$$

(prawdopodobieństwo znalezienia się układu w stanie o danej energii jest równe prawdopodobieństwu znalezienia się otoczenia w stanie o energii odpowiadającej energii reszty wszechświata, gdy układ jest w danym stanie)

3. UKŁAD OTWARTY – tylko objętość pozostaje stała, energia i materia fluktuują

ZESPÓŁ WIELKI KANONICZNY:  $V = const; \quad p_v(E_v, N_v)$

---

ERGODYCZNOŚĆ UKŁADU – gdy wielkość obserwowana jest tożsama ze średnią statystyczną

$$\langle G \rangle_{obs} = \langle G \rangle$$

Po odpowiednio długim czasie układ przejdzie przez wszystkie mikrostanu, i wówczas

$$\langle G \rangle_t = \langle G \rangle_v$$

Przykład układu nieergodycznego: szkło – przez stulecia ulega powolnej krystalizacji

---

ENTROPIA – definicja statystyczna:  $S = k \ln \Omega$

Stąd wynika termodynamiczna definicja temperatury:

$$\frac{1}{T} = \left( \frac{\partial S}{\partial E} \right) = \left( \frac{\partial k \ln \Omega}{\partial E} \right); \quad \beta = \frac{1}{kT} = \left( \frac{\partial \ln \Omega}{\partial E} \right)$$

W zespole mikrokanonicznym mamy po prostu  $p_v = \frac{1}{\Omega}$

W zespole kanonicznym:  $p_{ukt}(E_v) = p_{otoczenia}(E - E_v)$ , gdzie  $E$  - całkowita energia wszechświata  
 Prawdopodobieństwo, że układ wystąpi w stanie o danej energii jest proporcjonalne do liczby stanów o tej energii:

$$p_{ukt}(E_v) \sim \Omega(E_v); \quad p_{otoczenia}(E - E_v) \sim \Omega(E - E_v)$$

$$p_{ukt}(E_v) = p_{otoczenia}(E - E_v) \rightarrow p_{ukt}(E_v) \sim \Omega(E - E_v) = e^{\ln \Omega(E - E_v)}$$

$$\ln \Omega(E - E_v) = \ln \Omega(E) - E_v \frac{\partial \ln \Omega(E)}{\partial E} + \dots, \quad \text{jednak} \quad \frac{\partial \ln \Omega(E)}{\partial E} = \beta$$

stąd:  $P_{ukt,v} \sim e^{\ln \Omega(E) - E_v \beta}$ ,  $\Omega(E) = const$  - liczba wszystkich mikrostanów wszechświata

a więc:  $P_{ukt,v} \sim e^{-\beta E_v}$

Normalizujemy sumę wszystkich prawdopodobieństw do 1:  $\sum P_v = 1$

$$P_v = \frac{e^{-\beta E_v}}{\sum_v e^{-\beta E_v}} \rightarrow \text{w mianowniku mamy sumę po wszystkich mikrostanach}$$

Jest to SUMA STANÓW:  $Q = \sum_v e^{-\beta E_v}$ , a jeśli występuje degeneracja:  $Q = \sum_v g_v e^{-\beta E_v}$

Jest ona potrzebna, aby policzyć średnią energię układu:

$$\langle E \rangle = \sum_v P_v E_v = \sum_v \frac{e^{-\beta E_v}}{\sum_v e^{-\beta E_v}} E_v = \frac{\sum_v e^{-\beta E_v} E_v}{Q}$$

$$\frac{\partial Q}{\partial \beta} = \sum_v e^{-\beta E_v} \cdot (-E_v) = -\sum_v e^{-\beta E_v} \cdot E_v; \quad \text{stąd: } \langle E \rangle = -\left( \frac{\partial Q}{\partial \beta} \right) / Q = \left( \frac{\partial \ln Q}{\partial \beta} \right)_{N,V}$$


---

Fluktuacje energii są przypadkowe, chwilowe, niekierunkowe. To one rządzą wszechświatem. Średni kwadrat fluktuacji energii:

$$\begin{aligned} \langle (\delta E)^2 \rangle &\stackrel{def}{=} \langle (E - \langle E \rangle)^2 \rangle = \langle E^2 - 2E\langle E \rangle + \langle E \rangle^2 \rangle = \langle E^2 \rangle - \langle 2E\langle E \rangle \rangle + \langle \langle E \rangle^2 \rangle = \\ &= \langle E^2 \rangle - 2\langle E \rangle \langle E \rangle + \langle E \rangle^2 = \langle E^2 \rangle - 2\langle E \rangle^2 + \langle E \rangle^2 = \langle E^2 \rangle - \langle E \rangle^2 \end{aligned}$$

(średnia kwadratu minus kwadrat średniej)

$$\langle E \rangle = \left( \frac{\partial \ln Q}{\partial \beta} \right)_{N,V}$$

$$\langle E^2 \rangle = \sum_v E_v^2 \cdot P_v = \sum_v E_v^2 \cdot \frac{e^{-\beta E_v}}{\sum_v e^{-\beta E_v}} = \frac{1}{Q} \sum_v E_v^2 \cdot e^{-\beta E_v}$$

$$\left( \frac{\partial Q}{\partial \beta} \right)_{N,V} = - \sum_v E_v e^{-\beta E_v} \quad \left( \frac{\partial^2 Q}{\partial \beta^2} \right)_{N,V} = + \sum_v E_v^2 e^{-\beta E_v}$$

$$\begin{aligned} \text{Stąd: } \langle (\delta E)^2 \rangle &= \langle E^2 \rangle - \langle E \rangle^2 = \frac{\sum_v E_v^2 \cdot e^{-\beta E_v}}{Q} - \left( \frac{\sum_v E_v \cdot e^{-\beta E_v}}{Q} \right)^2 = \\ &= \frac{1}{Q} \left( \frac{\partial^2 Q}{\partial \beta^2} \right)_{N,V} - \frac{1}{Q^2} \left( - \left( \frac{\partial Q}{\partial \beta} \right)_{N,V} \right)^2 = \frac{1}{Q} \left( \frac{\partial^2 Q}{\partial \beta^2} \right)_{N,V} - \frac{1}{Q^2} \left( \frac{\partial Q}{\partial \beta} \right)_{N,V}^2 \end{aligned}$$

Jak to uprościć?

$$\text{Po pierwsze: } \left( \frac{\partial^2 \ln Q}{\partial \beta^2} \right)_{N,V} = \frac{\partial}{\partial \beta} \left( \frac{\partial \ln Q}{\partial \beta} \right)_{N,V} = \frac{\partial}{\partial \beta} (-\langle E \rangle)_{N,V} = - \left( \frac{\partial \langle E \rangle}{\partial \beta} \right)_{N,V}$$

$$\begin{aligned} \text{Po drugie: } \left( \frac{\partial^2 \ln Q}{\partial \beta^2} \right)_{N,V} &= \frac{\partial}{\partial \beta} \left( \frac{\partial \ln Q}{\partial \beta} \right)_{N,V} = \frac{\partial}{\partial \beta} \left( \frac{1}{Q} \left( \frac{\partial Q}{\partial \beta} \right)_{N,V} \right) = \\ &= - \frac{1}{Q^2} \left( \frac{\partial Q}{\partial \beta} \right) \left( \frac{\partial Q}{\partial \beta} \right) + \frac{1}{Q} \left( \frac{\partial^2 Q}{\partial \beta^2} \right)_{N,V} = \langle (\delta E)^2 \rangle \end{aligned}$$

A więc wychodzi na to, że:

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

Mamy więc związek fluktuacji z temperaturą:

$$\langle (\delta E)^2 \rangle = - \left( \frac{\partial \langle E \rangle}{\partial \beta} \right)_{N,V} = - \left( \frac{\partial \langle E \rangle}{\partial T} \right) \left( \frac{\partial T}{\partial \beta} \right)_{N,V} = + \frac{1}{k\beta^2} \left( \frac{\partial \langle E \rangle}{\partial T} \right) = \frac{k^2 T^2}{k} c_V = kT^2 c_V$$

Uzyskujemy zależność pomiędzy fluktuacjami a pojemnością cieplną – im większa pojemność, tym większe fluktuacje są możliwe.

Pojemność cieplna a przemiany fazowe:

PRZEMIANA FAZOWA II RODZAJU – fluktuacje energii dążą do nieskończoności, następuje reorganizacja układu

PRZEMIANA FAZOWA I RODZAJU – również występuje skok fluktuacji, ale jest on skończony

$$c_V = \left( \frac{\partial \langle E \rangle}{\partial T} \right)_{N,V} \rightarrow d\langle E \rangle = c_V dT$$

POJEMNOŚĆ CIEPLNA jest współczynnikiem proporcjonalności, określającym podatność układu na zmiany temperatury.

SUMA STANÓW DLA GAZU DOSKONAŁEGO:

STANY TRANSLACYJNE

Najprostsza cząstka – 1 atom (np. He): występują 3 translacyjne stopnie swobody.

$$\text{Energia pojedynczej cząstki: } E = E_{kin} = \frac{p_x^2 + p_y^2 + p_z^2}{2m}$$

Suma stanów dla jednej cząstki:  $q$  (tzw. JEDNOcząstkowa suma stanów)

Suma stanów dla  $N$  cząstek (gaz doskonały):

- jeśli cząstki są rozróżnialne:  $Q = q_1 q_2 q_3 \cdots q_N$

- jeśli cząstki są nierozróżnialne:  $Q = \frac{q^N}{N!}$

W drugim przypadku zadanie sprowadza się do policzenia  $q$ :

$$q = \sum_v e^{-\beta E_v} = \int_{-\infty}^{+\infty} \int_{-\infty}^{+\infty} \int_{-\infty}^{+\infty} e^{-\frac{\beta}{2m}(p_x^2 + p_y^2 + p_z^2)} dp_x dp_y dp_z \quad (\text{całki – bo pędy nie są skwantowane})$$

Po wprowadzeniu ograniczenia przestrzennego oraz nieoznaczoności:

$$q = \frac{1}{h^3} \int_0^a dx \int_0^b dy \int_0^c dz \int_{-\infty}^{+\infty} e^{-\frac{\beta}{2m} p_x^2} dp_x \int_{-\infty}^{+\infty} e^{-\frac{\beta}{2m} p_y^2} dp_y \int_{-\infty}^{+\infty} e^{-\frac{\beta}{2m} p_z^2} dp_z$$

Korzystamy ze wzoru: 
$$\int_{-\infty}^{+\infty} e^{-ax^2} dx = \sqrt{\frac{\pi}{a}}$$

$$\text{Stąd: } q = \frac{1}{h^3} \cdot a \cdot b \cdot c \cdot \sqrt{\frac{2\pi m}{\beta}} \cdot \sqrt{\frac{2\pi m}{\beta}} \cdot \sqrt{\frac{2\pi m}{\beta}} = \left( \frac{2\pi m}{\beta} \right)^{\frac{3}{2}} \cdot \frac{1}{h^3} \cdot V = \left( \frac{2\pi m k T}{h^2} \right)^{\frac{3}{2}} \cdot V$$

- jednocząstkowa suma stanów translacyjnych

Dla  $N$  cząstek:

$$Q(N) = \left[ \left( \frac{2\pi m k T}{h^2} \right)^{\frac{3}{2}} \cdot V \right]^N \cdot \frac{1}{N!} \quad \text{- jest to wzór prawdziwy dla cząsteczek bez struktury wewnętrznej}$$

Cząsteczka 2-atomowa ma jeszcze oscylacyjne i rotacyjne stopnie swobody: może drgać i wirować. Jeśli uwzględnimy dodatkowo stany elektronowe:

$$q = q_{tr} \cdot q_{osc} \cdot q_{rot} \cdot q_{el}$$

---

## ROTACJA:

Stany rotacyjne wymagają spojrzenia kwantowego:  $E_j = \frac{\hbar^2}{2I} j(j+1)$

Występuje degeneracja, którą trzeba uwzględnić:  $g_j = 2j+1$

$$q_{rot} = \sum_j g_j e^{-\beta E_j} = \sum_j (2j+1) e^{-\beta \frac{\hbar^2}{2I} j(j+1)}$$

1. Przybliżenie dla niskich temperatur:  $T \rightarrow 0$  K – poziomy rotacyjne są daleko od siebie

$$q_{rot} = (2 \cdot 0 + 1) e^{-\beta \frac{\hbar^2}{2I} \cdot 0 \cdot (0+1)} + (2 \cdot 1 + 1) e^{-\beta \frac{\hbar^2}{2I} \cdot 1 \cdot (1+1)} + \dots \approx 1 + 3e^{-\beta \frac{\hbar^2}{I}}$$

- wystarczy uwzględnić tylko dwa człony rozwinięcia, następne szybko dążą do zera

2. Przybliżenie dla wysokich temperatur:  $T \rightarrow \infty$  – poziomy leżą bardzo blisko, zastępujemy sumowanie całkowaniem:

$$\begin{aligned} q_{rot} &= \int_0^{\infty} (2j+1) e^{-\beta \frac{\hbar^2}{2I} j(j+1)} dj = \left[ \begin{array}{l} \text{podstawienie:} \\ j(j+1) = x \\ (2j+1) dj = dx \end{array} \right] = \int_0^{\infty} e^{-\beta \frac{\hbar^2}{2I} x} dx = \\ &= - \frac{2I}{\beta \hbar^2} \cdot e^{-\beta \frac{\hbar^2}{2I} x} \Big|_0^{\infty} = \lim_{x \rightarrow \infty} \left( - \frac{2I}{\beta \hbar^2} \cdot e^{-\beta \frac{\hbar^2}{2I} x} \right) + \frac{2I}{\beta \hbar^2} \cdot e^{-\beta \frac{\hbar^2}{2I} \cdot 0} = \frac{2I}{\beta \hbar^2} \end{aligned}$$

Niestety, nie ma prostej metody policzenia  $q_{rot}$  dla temperatury pokojowej.

---

## OSCYLACJA

$$E_n = \left( n + \frac{1}{2} \right) \hbar \omega$$

$$q_{osc} = \sum_n e^{-\beta E_n} = \sum_n e^{-\beta \left( n + \frac{1}{2} \right) \hbar \omega} = e^{-\beta \frac{1}{2} \hbar \omega} + e^{-\beta \frac{3}{2} \hbar \omega} + e^{-\beta \frac{5}{2} \hbar \omega} + \dots$$

To nic innego, jak tylko szereg geometryczny:  $S = \frac{a_0}{1-q}$  ( $q < 1$ )       $q = \frac{a_1}{a_0} = \frac{a_2}{a_1} = \dots = e^{-\beta \hbar \omega}$

$$q_{osc} = S = \frac{a_0}{1-q} = \frac{e^{-\beta \frac{1}{2} \hbar \omega}}{1 - e^{-\beta \hbar \omega}} = \frac{1}{e^{\frac{1}{2} \beta \hbar \omega} - e^{-\frac{1}{2} \beta \hbar \omega}}$$

---

## POZIOMY ELEKTRONOWE

- leżą bardzo daleko od siebie, stąd po prostu

$$q_{el} = \sum_v E_v P_v$$

---

## FUNKCJE TERMODYNAMICZNE

FORMUŁA GIBBSA NA ENTROPIĘ:  $S = -k \sum_v P_v \ln P_v$

1. Zespół mikrokanoniczny – brak fluktuacji, stałe prawdopodobieństwo – stany są równocenne:

$$P_v = \frac{1}{\Omega}; \quad S = -k \sum_{v=1}^{\Omega} \frac{1}{\Omega} \ln \frac{1}{\Omega} = -k \Omega \frac{1}{\Omega} \ln \frac{1}{\Omega} = +k \ln \Omega$$

Przykład: układ dwustanowy – każda cząstka może być w jednym z dwóch stanów

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

2. Zespół kanoniczny:

prawdopodobieństwo zależy od energii mikrostanu:  $P_v = \frac{e^{-\beta E_v}}{Q}$

$$\begin{aligned} S &= -k \sum_v P_v \ln \frac{e^{-\beta E_v}}{Q} = -k \sum_v (P_v \ln e^{-\beta E_v} - P_v \ln Q) = \beta k \sum_v P_v E_v + k \sum_v P_v \ln Q = \\ &= \frac{1}{T} \langle E \rangle + k \ln Q \cdot \sum_v P_v = -\frac{1}{T} \left( \frac{\partial \ln Q}{\partial \beta} \right)_{N,V} + k \ln Q \end{aligned}$$

Mamy więc wzór na entropię jako funkcję sumy stanów:  $S = k \ln Q - \frac{1}{T} \left( \frac{\partial \ln Q}{\partial \beta} \right)_{N,V}$

ENERGIA SWOBODNA – część energii wewnętrznej, którą można manipulować

$F = U - TS$ ;  $TS$  - część entropowa, związana z mikroskopową budową układu (nie do ruszenia)

$$F = \langle E \rangle - TS = \langle E \rangle - T \left( k \ln Q - \frac{1}{T} \langle E \rangle \right) = -kT \ln Q = -\frac{1}{\beta} \ln Q$$

- ten wzór pokazuje, czym tak naprawdę jest suma stanów

Parametry makroskopowe w funkcji sumy stanów: CIŚNIENIE

$$p = - \left( \frac{\partial F}{\partial V} \right)_T = - \left( \frac{\partial (-\beta^{-1} \ln Q)}{\partial V} \right)_T = \frac{1}{\beta} \left( \frac{\partial \ln Q}{\partial V} \right)_T$$

ENTALPIA SWOBODNA:  $G = F + pV$

ENTALPIA:  $H = \langle E \rangle + pV$

3. Zespół wielki kanoniczny – stała tylko objętość

W tym wypadku sumę stanów oznaczamy wielką literą sigma (nie mylić ze znakiem sumowania):

$$\Sigma = \sum_v e^{-(\beta E_v - \beta \mu N_v)}$$

prawdopodobieństwo:  $P_v = \frac{e^{-(\beta E_v - \beta \mu N_v)}}{\sum_v e^{-(\beta E_v - \beta \mu N_v)}}$

$$\text{formuła Gibbsa: } S = -k \sum_v P_v \ln P_v = -k \sum_v P_v \ln \frac{e^{-(\beta E_v - \beta \mu N_v)}}{\sum_v e^{-(\beta E_v - \beta \mu N_v)}} = -k \sum_v P_v \ln \frac{e^{-(\beta E_v - \beta \mu N_v)}}{\Sigma} =$$

$$= -k \sum_v (P_v \ln e^{-(\beta E_v - \beta \mu N_v)} - P_v \ln \Sigma) = -k \sum_v (P_v (-(\beta E_v - \beta \mu N_v)) - P_v \ln \Sigma) =$$

$$= +k\beta \sum_v P_v E_v - \mu k\beta \sum_v P_v N_v + k \sum_v P_v \ln \Sigma = \frac{1}{T} \langle E \rangle - \frac{\mu}{T} \langle N \rangle + k \ln \Sigma \cdot \sum_v P_v$$

Ostatecznie:  $S = \frac{1}{T} \langle E \rangle - \frac{\mu}{T} \langle N \rangle + k \ln \Sigma$

stąd:  $\ln \Sigma = \frac{1}{k} \cdot \left( S - \frac{1}{T} \langle E \rangle + \frac{\mu}{T} \langle N \rangle \right) = \frac{1}{kT} (TS + G - \langle E \rangle)$

jednocześnie mamy, że:  $TS - \langle E \rangle = -F$

a więc:  $\ln \Sigma = \frac{1}{kT} (G - F)$

z kolei  $G = F + pV$

co nam daje:  $\ln \Sigma = \frac{1}{kT} pV = \beta pV$

Znając wielką kanoniczną sumę stanów możemy określić wszystkie funkcje termodynamiczne.

W układzie wielkim kanonicznym możemy mówić o średnim kwadracie fluktuacji liczby cząstek:

$$\langle (\delta N)^2 \rangle \stackrel{def}{=} \langle (N - \langle N \rangle)^2 \rangle = \langle N^2 - 2N \langle N \rangle + \langle N \rangle^2 \rangle = \langle N^2 \rangle - 2 \langle N \rangle \langle N \rangle + \langle N \rangle^2 = \langle N^2 \rangle - \langle N \rangle^2$$

Z definicji:

$$\langle N^2 \rangle = \sum_v N_v^2 P_v \quad \langle N \rangle = \sum_v N_v P_v$$

$$\langle (\delta N)^2 \rangle = \sum_v N_v^2 P_v - \left( \sum_v N_v P_v \right)^2 = \sum_v N_v^2 \frac{e^{-\beta E_v + \beta \mu N_v}}{\Sigma} - \left( \sum_v N_v \frac{e^{-\beta E_v + \beta \mu N_v}}{\Sigma} \right)^2$$

$$\Sigma = \sum_v e^{-\beta E_v + \beta \mu N_v}$$

$$\left( \frac{\partial \Sigma}{\partial \beta \mu} \right)_v = \sum_v N_v e^{-\beta E_v + \beta \mu N_v} \quad \left( \frac{\partial^2 \Sigma}{\partial (\beta \mu)^2} \right)_v = \sum_v N_v^2 e^{-\beta E_v + \beta \mu N_v}$$

stąd:

$$\langle (\delta N)^2 \rangle = \frac{1}{\Sigma} \cdot \left( \frac{\partial^2 \Sigma}{\partial (\beta \mu)^2} \right)_v - \frac{1}{\Sigma^2} \left( \frac{\partial \Sigma}{\partial \beta \mu} \right)_v^2$$

Jednocześnie mamy:

$$\left( \frac{\partial^2 \ln \Sigma}{\partial (\beta \mu)^2} \right)_v = \frac{\partial}{\partial \beta \mu} \left( \frac{\partial \ln \Sigma}{\partial \beta \mu} \right)_v = \frac{\partial}{\partial \beta \mu} \left( \frac{1}{\Sigma} \cdot \left( \frac{\partial \Sigma}{\partial \beta \mu} \right)_v \right) = \frac{1}{\Sigma} \cdot \left( \frac{\partial^2 \Sigma}{\partial (\beta \mu)^2} \right)_v - \frac{1}{\Sigma^2} \left( \frac{\partial \Sigma}{\partial \beta \mu} \right)_v^2$$

i uzyskujemy:

$$\langle (\delta N)^2 \rangle = \left( \frac{\partial^2 \ln \Sigma}{\partial (\beta \mu)^2} \right)_v \quad \text{- kolejny przypadek ogólnej prawidłowości:}$$

ŚREDNI KWADRAT FLUKTUACJI DANEJ WIELKOŚCI JEST PROPORCJONALNY DO POCHODNEJ ZE ŚREDNIEJ TEJ WIELKOŚCI PO WIELKOŚCI, KTÓRA SIĘ Z NIĄ SPRZĘGA

$$\langle (\delta X)^2 \rangle \sim \left( \frac{\partial \langle X \rangle}{\partial \xi} \right)$$

---

Średni kwadrat fluktuacji – wprost:

Rozpatrujemy gaz, na który nakładamy siatkę. Jeśli komórka jest zapełniona, przypisujemy jej 1, jeśli pusta 0. W jednej komórce może być co najwyżej jedna cząstka.

$$n_i = \begin{cases} 1 \\ 0 \end{cases} \quad \text{jeden mikrostan: } (n_1, n_2, n_3, \dots, n_m)$$

Całkowitą liczbę cząstek można określić na podstawie jednego mikrostanu:  $N = \sum_i n_i$

$$\text{Stąd: } \langle (\delta N)^2 \rangle = \langle N^2 \rangle - \langle N \rangle^2 = \sum_{i=1}^m \sum_{j=1}^m (\langle n_i n_j \rangle - \langle n_i \rangle \langle n_j \rangle)$$

Pierwsze przybliżenie: brak oddziaływań:  $\langle n_i n_j \rangle = \sum_v n_i n_j P_{ij} = \sum_v n_i n_j P_i P_j = \langle n_i \rangle \langle n_j \rangle$

$$\begin{aligned} \langle (\delta N)^2 \rangle &= \sum_{i=1}^m \left( \left( \sum_{j=1}^m \frac{\langle n_i n_j \rangle - \langle n_i \rangle \langle n_j \rangle}{j \neq i} \right) + \frac{\langle n_i n_j \rangle - \langle n_i \rangle \langle n_j \rangle}{j=i} \right) = \\ &= \sum_{i=1}^m \left( \left( \sum_{j=1}^m \langle n_i \rangle \langle n_j \rangle - \langle n_i \rangle \langle n_j \rangle \right) + \langle n_i^2 \rangle - \langle n_i \rangle^2 \right) = \sum_{i=1}^m \langle n_i^2 \rangle - \langle n_i \rangle^2 \end{aligned}$$

Dzięki temu, że  $n_i = \begin{cases} 1 \\ 0 \end{cases}$ , mamy:  $\langle n_i^2 \rangle = \langle n_i \rangle$ , ponieważ  $n_i^2 = \begin{cases} 1 \\ 0 \end{cases}$

W dodatku wszystkie komórki są identyczne:  $\langle n_1 \rangle = \langle n_2 \rangle = \dots = \langle n_m \rangle$

$$\text{W związku z tym: } \langle (\delta N)^2 \rangle = \sum_{i=1}^m \langle n_i^2 \rangle - \langle n_i \rangle^2 = m(\langle n_i \rangle - \langle n_i \rangle^2) = m\langle n_i \rangle(1 - \langle n_i \rangle)$$

Ponieważ mamy do czynienia z gazem:  $\langle n_i \rangle \ll 1$  (obsadzenie komórek jest niewielkie)

wówczas:  $1 - \langle n_i \rangle \approx 1$

$$\langle (\delta N)^2 \rangle \approx m\langle n_i \rangle = \langle N \rangle$$

- średni kwadrat fluktuacji liczby cząstek jest proporcjonalny do średniej liczby cząstek

$$\text{Z kolei sama, pojedyncza fluktuacja: } \Delta N = \sqrt{\langle (\delta N)^2 \rangle} = \sqrt{\langle N \rangle}$$

---

Układ dość gęsty, np. roztwór, w którym zachodzą reakcje izomeryzacji  $A \leftrightarrow B$

Komorówka może być obsadzona przez cząsteczkę A lub B.

Jeśli:  $n_i = \begin{cases} 1, & \text{gdy } B \\ 0, & \text{gdy } A \end{cases}$ , to mamy ten sam model, co wcześniej:

$$\langle (\delta N)^2 \rangle = m\langle n_i \rangle(1 - \langle n_i \rangle)$$

jednak przybliżenie  $1 - \langle n_i \rangle \approx 1$  jest fałszywe, nie ma powodu sądzić, że B jest dużo mniej niż A.

$$\langle n_i \rangle \approx x_B \quad 1 - \langle n_i \rangle \approx 1 - x_B = x_A$$

$$\text{stąd: } \langle (\delta N)^2 \rangle = m x_A x_B$$

Wcześniej doszliśmy do tego, że

$$\langle (\delta N)^2 \rangle = \langle N \rangle = \left( \frac{\partial^2 \ln \Sigma}{\partial (\beta \mu)^2} \right)_V = \frac{\partial}{\partial \beta \mu} \left( \frac{\partial \ln \Sigma}{\partial \beta \mu} \right)_V$$



$$\text{jednocześnie } \left( \frac{\partial \ln \Sigma}{\partial \beta \mu} \right)_V = \frac{1}{\Sigma} \left( \frac{\partial \Sigma}{\partial \beta \mu} \right)_V = \frac{1}{\Sigma} \sum_v N_v e^{-\beta E_v + \beta \mu N_v} = \langle N \rangle$$

$$\text{co daje: } \langle (\delta N)^2 \rangle = \left( \frac{\partial \langle N \rangle}{\partial \beta \mu} \right)_V$$

$$\text{stąd: } \left( \frac{\partial \langle N \rangle}{\partial \beta \mu} \right)_V = \langle N \rangle$$

Objętość molowa:  $v = \frac{V}{\langle N \rangle}$  - odwrotność tego to coś w rodzaju gęstości, ale o wymiarze stężenia:

$$\xi = \frac{1}{v} = \frac{\langle N \rangle}{V}$$

Dzielimy wyrażenie  $\left( \frac{\partial \langle N \rangle}{\partial \beta \mu} \right)_V = \langle N \rangle$  przez  $V$ :

$$\left( \frac{\partial \langle N \rangle \frac{1}{V}}{\partial \beta \mu} \right)_V = \frac{\langle N \rangle}{V}$$

$$\left( \frac{\partial \xi}{\partial \beta \mu} \right)_V = \xi \quad \rightarrow \quad \left( \frac{\partial \beta \mu}{\partial \xi} \right)_V = \xi^{-1}$$

$$\left( \frac{\partial \beta \mu}{\partial \xi} \right)_V = \left( \frac{\partial \beta \mu}{\partial \beta p} \right) \left( \frac{\partial \beta p}{\partial \xi} \right) = \xi^{-1} \quad \text{jednak } \left( \frac{\partial \beta \mu}{\partial \beta p} \right) = v$$

$$\frac{V}{\langle N \rangle} \left( \frac{\partial \beta p}{\partial \xi} \right) = \frac{V}{\langle N \rangle}$$

Dostajemy śmiesznie proste równanie:  $\left( \frac{\partial \beta p}{\partial \xi} \right) = 1$

$$d\beta p = d\xi$$

$$\beta p = \xi = \frac{\langle N \rangle}{V} \quad \frac{p}{kT} = \frac{\langle N \rangle}{V}$$

Z formuły fluktuacyjnej dostajemy RÓWNANIE CLAPEYRONA:

$$pV = \langle N \rangle kT ; \quad R = kN_A \quad \rightarrow \quad pV = nRT$$

PODATNOŚĆ – współczynnik proporcjonalności pomiędzy zaburzeniem a odpowiedzią układu

$$dX = \chi d\xi \quad \chi = \left( \frac{\partial X}{\partial \xi} \right)_{\text{ustalone warunki}}$$

Przyczyna i skutek (zaburzenie i odpowiedź) to wielkości sprzężone.

Zaburzenie powoduje obniżenie energii swobodnej, która determinuje równowagę termodynamiczną (równowagę mechaniczną określa energia wewnętrzna przy ustalonej entropii).

warunek równowagi termodynamicznej:  $(\delta F)_{T,V} = 0$

warunek równowagi mechanicznej:  $(\delta U)_S = 0$

Stąd:

$$X = -\left(\frac{\partial F}{\partial \xi}\right)_{\text{ustalone warunki}}; \quad \chi = -\left(\frac{\partial^2 F}{\partial \xi^2}\right)_{\text{ustalone warunki}} \quad \text{- podstawowa formuła podatności}$$

Korzystamy ze wzoru:  $F = -\beta^{-1} \ln Q$

$$\chi = \beta^{-1} \left(\frac{\partial^2 \ln Q}{\partial \xi^2}\right)_{\text{ustalone warunki}}$$

Całkowita analogia:

średni kwadrat fluktuacji energii:

$$\langle (\delta E)^2 \rangle = \left(\frac{\partial^2 \ln Q}{\partial \beta^2}\right)_{N,V}$$

średni kwadrat fluktuacji liczby cząstek:

$$\langle (\delta N)^2 \rangle = \left(\frac{\partial^2 \ln \Sigma}{\partial (\beta \mu)^2}\right)_V$$

(parametr, który sprzęga się z liczbą cząstek –  
- potencjał chemiczny – ilość energii wynikająca  
z samej obecności cząstki)

Wynika stąd, że  $\chi \sim \langle (\delta X)^2 \rangle$

|                      |  
wielkość            fluktuacja  
intensywna        wielkości ekstensywnej

$$\chi = \beta^{-1} \langle (\delta X)^2 \rangle$$

Podatność decyduje o stabilności układu. Jeśli  $\chi \rightarrow \infty$ , mamy katastrofę (nieskończenie małe zaburzenie powoduje nieskończenie dużą odpowiedź). Jest to sytuacja występująca w punktach krytycznych układu, tam, gdzie następują przemiany fazowe. Zmiany podatności wynikają ze zmiany wewnętrznej natury materii układu pod wpływem czynników zewnętrznych.

Jeśli zaburzenia są duże, mamy nieliniową odpowiedź:

$$X = \chi \xi + \chi^{(2)} \xi^2 + \chi^{(3)} \xi^3 + \dots$$

UKŁADY IDEALNE – drastyczne przybliżenie zakładające, że wszystkie cząstki są niezależne  
W układach idealnych możliwa jest FAKTORYZACJA ENERGII – rozłożenie energii na sumę składników zależnych od określonych parametrów:

$$E_v(n, m) = E_n^{(1)} + E_m^{(2)}$$

Wówczas suma stanów = iloczyn sum stanów podukładów powstałych po rozdzieleniu:

$$Q = \sum_v e^{-\beta E_v} = \sum_v e^{-\beta(E_n^{(1)} + E_m^{(2)})} = \sum_v e^{-\beta E_n^{(1)}} \cdot \sum_v e^{-\beta E_m^{(2)}} = Q^{(1)} \cdot Q^{(2)}$$

$$\langle E^{(1)} E^{(2)} \rangle = \frac{1}{Q^2} \sum_{n,m} E_n^{(1)} E_m^{(2)} e^{-\beta E_n^{(1)}} e^{-\beta E_m^{(2)}} = \frac{1}{Q^2} \sum_v E_n^{(1)} e^{-\beta E_n^{(1)}} \cdot \sum_v E_m^{(2)} e^{-\beta E_m^{(2)}} =$$

$$= \left(-\frac{\partial \ln Q^{(1)}}{\partial \beta}\right) \left(-\frac{\partial \ln Q^{(2)}}{\partial \beta}\right) = \langle E^{(1)} \rangle \langle E^{(2)} \rangle \quad \text{- energie podukładów są nieskorelowane}$$

Dla  $N$  nieskorelowanych stopni swobody:  $Q(N) = Q^{(1)} Q^{(2)} \dots Q^{(N)}$

Gdy mamy  $N$  identycznych nieskorelowanych stopni swobody:  $Q(N) = \left(Q^{(1)}\right)^N$

Czyli wystarczy policzyć  $Q^{(1)}$  (jednocząstkowa suma stanów, często zapisywana jako  $q$ ).

Jeśli nie rozróżniamy cząstek:  $Q(N) = \frac{1}{N!} q^N$

LICZBA OBSADZEŃ – ilość cząstek na danym poziomie energetycznym, opisuje dany mikrostan  
Gdy mamy  $N$  nierozróżnialnych cząstek, liczba stanów jest determinowana liczbą obsadzeń.

W układach kwantowych:  $\Psi_v = n_1 \phi_1 \cdot n_2 \phi_2$

$n_1, n_2$  - liczby obsadzeń (liczby cząstek w stanach o funkcjach falowych  $\phi_1, \phi_2$ )

Liczby obsadzeń są zmiennymi kolektywnymi – zależą od siebie i od całkowitej liczby cząstek.

Dany mikrostan jest opisany zbiorem liczb obsadzeń:  $v(n_\alpha, n_\beta)$ ;

$N_v = \sum_j n_j$        $n_j$  - liczba obsadzeń  $j$ -tego poziomu

$E_v = \sum_j n_j E_j$        $E_j$  - energia  $j$ -tego poziomu

FERMIONY – na jednym poziomie może być tylko jedna cząstka

BOZONY – na jednym poziomie może być nieskończenie wiele cząstek

## TERMODYNAMIKA POLA ELEKTROMAGNETYCZNEGO: GAZ FOTONÓW

FOTON – kwant promieniowania EM, który można opisać tak jak oscylator harmoniczny, z tą różnicą, że dla poziomu zerowego  $E \neq 0$

OSCYLATOR HARMONICZNY (klasycznie):  $E_n = n\hbar\omega$       ( $n = 0, 1, 2, \dots$ )

$$Q = \sum_v e^{-\beta E_v} \quad E_v = \sum_j n_j \varepsilon_j$$

$$Q = \sum_{n_1, n_2, \dots}^{\infty} e^{-\beta(n_1 \varepsilon_1 + n_2 \varepsilon_2 + \dots)} \quad \text{- sumowanie od 0 do } \infty$$

$\varepsilon_j = k\omega_j$        $\omega_j$  - częstość kwantu promieniowania

$$Q = \prod_j \left( \sum_{n_1, n_2, \dots}^{\infty} e^{-\beta n_j \varepsilon_j} \right) = \prod_j \left( \frac{1}{1 - e^{-\beta \varepsilon_j}} \right)$$

↑szereg geometryczny

Średnia liczba obsadzeń każdego z poziomów:

$$\langle n_j \rangle = \frac{\sum_v n_j e^{-\beta E_v}}{\sum_v e^{-\beta E_v}} = \frac{\sum_{n_1, n_2, \dots}^{\infty} n_j e^{-\beta(n_1 \varepsilon_1 + n_2 \varepsilon_2 + \dots)}}{\sum_{n_1, n_2, \dots}^{\infty} e^{-\beta(n_1 \varepsilon_1 + n_2 \varepsilon_2 + \dots)}} = \dots = \left( \frac{\partial \ln Q}{\partial (-\beta \varepsilon_j)} \right) = \left( e^{\beta \varepsilon_j} - 1 \right)^{-1}$$

- tzw. rozkład Plancka

## MODEL CIAŁA STAŁEGO:

POLE SPRĘŻYSTE – połączenie węzłów sieci za pomocą sprężyn, kwantami tego pola są FONONY

Liczba stopni swobody:  $3N$  translacyjnych +  $3N$  oscylacyjnych =  $6N$

gdzie  $N$  - liczba obsadzonych węzłów

WZBUDZENIA NORMALNE – 3 elementarne wzbudzenia pochodzące od trzech dolin w krajobrazie potencjału, w których atomowi najłatwiej się poruszają. Pozornie chaotyczny ruch atomów można złożyć z tych trzech podstawowych ruchów.

W sieci znajduje się  $3N$  oscylatorów kolektywnych. Energia jednego z nich = energia fononu.  
Fonony: AKUSTYCZNE, OPTYCZNE, decydują o właściwościach mechanicznych.

Prędkość dźwięku w kierunku wektora falowego – określona przez współczynnik sprężystości (nachylenie fononów akustycznych):

$$v_q = \left( \frac{\partial \omega(q)}{\partial q} \right)_{q \rightarrow 0}$$

STAŁA SIŁOWA -  $k_{i\alpha, j\gamma}$  - macierz  $3N \times 3N$ , której wartości własne opisują drgania w danym kierunku (wychylenie  $i$ -tego atomu w kierunku  $\alpha$ ,  $j$ -tego atomu w kierunku  $\gamma$ )

Energia potencjalna drgań: 
$$E_{pot} = U_0 + \frac{1}{2} \sum_{i,j} \sum_{\substack{\alpha=x,y,z \\ \gamma=x,y,z}} k_{i\alpha, j\gamma} (s_{i\alpha} - s_{i\alpha}^{(0)}) (s_{j\gamma} - s_{j\gamma}^{(0)})$$

Zdiagonalizowanie  $k_{i\alpha, j\gamma}$  da nam energie oscylatorów kolektywnych:

$$E_{pot} = E_0 + \sum_j^{3N} n_j \hbar \omega_j ; \quad \text{energia zerowa: } E_0 = U_0 + \frac{1}{2} \sum_j^{3N} \hbar \omega_j$$

Suma stanów dla zbioru oscylatorów – GAZU FONONOWEGO:

$$Q(\beta, N, V) = \sum_{n_1, n_2, \dots = 0}^{\infty} e^{-\beta \sum_j n_j \hbar \omega_j} ; \quad \ln Q = \sum_{j=1}^{3N} \ln \left( 2 \sinh \left( \frac{\beta \hbar \omega_j}{2} \right) \right)$$

## STATYSTYKI OBSADZENIA POZIOMÓW

Potrzebna jest DUŻA SUMA STANÓW: 
$$\Sigma = \prod_j (1 + e^{-\beta(\epsilon_j - \mu)})$$
,  $\mu$  - potencjał chem.

$$\langle n_j \rangle = \left( \frac{\partial \ln Q}{\partial (-\beta \epsilon_j)} \right) \quad (\text{ogólna prawidłowość: } \langle \text{wartosc} \rangle = \left( \frac{\partial \ln(\text{suma stanów})}{\partial (\text{wielkosc, która się sprzega})} \right)_{N,V} )$$

Średnia wartość obsadzenia  $j$ -tego poziomu w układzie fermionowym:

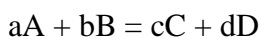
$$\langle n_j \rangle_F = \frac{1}{e^{\beta(\epsilon_j - \mu)} + 1} \quad \text{- ROZKŁAD FERMIEGO-DIRACA}$$

W układzie bozonowym (bez ograniczeń w obsadzaniu):

$$\langle n_j \rangle_B = \frac{1}{e^{\beta(\epsilon_j - \mu)} - 1} \quad \text{- ROZKŁAD BOSEGO-EINSTEINA}$$

---

## STATYSTYCZNA INTERPRETACJA STAŁEJ RÓWNOWAGI:



Współczynniki stechiometryczne: ujemne dla substratów, dodatnie dla produktów:  $\sum_i \nu_i x_i = 0$

Zasady rządzące chemią: STECHIOMETRIA – proporcjonalność w zmianach liczby moli reagentów

$$\Delta n_A = \frac{a}{b} \Delta n_B$$

Każda substancja wnosi do układu energię równą swojemu potencjałowi chemicznemu:

$$\delta E = \sum_i \mu_i \delta n_i$$

Fenomenologicznie:  $\sum_i \nu_i \mu_i = 0$ ;  $\mu_i = \mu^\ominus + RT \ln x_i$

Statystycznie:  $\beta \mu_i = \ln \rho_i \gamma_i$ ;  $\rho_i$  - gęstość (koncentracja):  $\rho_i = \frac{N_i}{V}$

$\gamma_i$  - stała, ukryta w potencjale standardowym  $\mu^\ominus$

W stanie równowagi:  $0 = \sum_i \nu_i \ln \rho_i \gamma_i = \ln \prod_i (\rho_i \gamma_i)^{\nu_i}$

Stąd STAŁA RÓWNOWAGI:  $K = \prod_i (\rho_i)^{\nu_i} = \prod_i \left( \frac{1}{\gamma_i} \right)^{\nu_i}$

prawo działania mas  $\uparrow$

$\uparrow$  statyst. interpretacja stałej równowagi

Czym jest  $\gamma_i$ ?

Niech  $q_i$  oznacza sumę stanów dla cząstek  $i$ -tego rodzaju. Cząstek tych jest  $N_i$ . Z niezależności oddziaływań i stopni swobody:

$Q \sim q_1^{N_1} q_2^{N_2} \cdots q_r^{N_r}$ , gdzie  $r$  - liczba reagentów

Wykluczamy cząstki powtarzające się:

$$Q(\beta, N, V) = \frac{1}{N_1!} \cdot \frac{1}{N_2!} \cdots \frac{1}{N_r!} \cdot q_1^{N_1} q_2^{N_2} \cdots q_r^{N_r}$$

Związek z energią swobodną:

$$\beta F = -\ln Q = -\ln \prod_i \frac{1}{N_i!} q_i^{N_i} = \sum_i (\ln N_i! - N_i \ln q_i) \quad \beta \mu_i = \left( \frac{\partial \beta F}{\partial N_i} \right)_{\beta, V, N_j (j \neq i)}$$

Stąd:  $\beta \mu_i = \ln N_i - \ln q_i$

Rozdzielamy sumę stanów na wewnętrzne stopnie swobody i stopnie translacyjne:

$q_i = q_i^{(\text{trans})} \cdot q_i^{(\text{int})}$ , gdzie (int)  $\supseteq$  rot, osc, el

Cząstka w trójwymiarowym pudle:  $q_i^{(\text{trans})} = \frac{V}{\lambda_i^3}$

gdzie  $\lambda_i = \frac{h}{(2\pi m_i kT)^{1/2}}$  - DŁUGOŚĆ TERMICZNA (określenie wynikające z wymiaru)

$$\beta \mu_i = \ln N_i - \ln \left( \frac{V}{\lambda_i^3} \right) - \ln q_i^{(\text{int})} = \ln N_i - \ln V + \ln \lambda_i^3 - \ln q_i^{(\text{int})} =$$

$$= \ln\left(\frac{N}{V}\right) + \ln\left(\frac{\lambda_i^3}{q_i^{(\text{int})}}\right) = \ln \rho_i + \ln\left(\frac{\lambda_i^3}{q_i^{(\text{int})}}\right)$$

Korzystając z  $\beta\mu_i = \ln \rho_i \gamma_i$

mamy interpretację  $\gamma_i$ : 
$$\gamma_i \equiv \left(\frac{\lambda_i^3}{q_i^{(\text{int})}}\right)$$

Ostatecznie stała równowagi: 
$$K = \prod_i \left(\frac{q_i^{(\text{int})}}{\lambda_i^3}\right)^{\nu_i}$$

$q_i^{(\text{int})}$  zawiera w sobie rotacyjne i oscylacyjne stopnie swobody:  $q_i^{(\text{int})} = q_i^{(\text{rot})} \cdot q_i^{(\text{osc})}$ ,

stopnie translacyjne są uwzględnione w  $\lambda_i$ , natomiast elektronowe niewiele wnoszą.

Możemy więc przewidzieć stałą równowagi na podstawie jednocząstkowej sumy stanów.

## KOLEKTYWNE ZJAWISKA FIZYCZNE

- np. przejścia fazowe, wymagają uwzględnienia oddziaływań między cząstkami

Cechy przejść fazowych:

- łamanie symetrii
- zmiana parametrów porządku

Symetria:

- geometryczna
- analityczna

Parametr porządku – wielkość, która w jednej fazie jest równa 0, w drugiej jest niezerowa

Podstawowy parametr porządku: gęstość względem punktu krytycznego:  $\frac{\rho - \rho_c}{\rho_c}$

Najprostszy model opisujący przejścia fazowe: MODEL ISINGA – sieć spinów

Każdy spin podlega działaniu dwóch zaburzeń:

- pole zewnętrzne: 
$$- \sum_{i=1}^N \mu s_i H$$

- oddziaływanie z sąsiadami w sieci: 
$$- \sum_{i,j=1}^N s_i \cdot s_j \cdot J_{ij}$$

$$E_\mu = - \sum_{i=1}^N \mu s_i H - \sum_{i,j=1}^N s_i \cdot s_j \cdot J_{ij} = - \sum_{i=1}^N s_i \left( \mu H + \sum_j J_{ij} s_j \right)$$

Suma stanów:

$$Q(\beta, N) = \sum_{v(s_1, s_2, s_3 \dots = \pm 1)} e^{\beta \sum_i s_i \left( \mu H + \sum_j J_{ij} s_j \right)}$$

Metody rozwiązywania tego modelu:

- metoda pola średniego (cząstka widzi tylko uśrednione pole swoich sąsiadów, nie rozróżnia ich)
- metoda renormalizacyjna (oparta na skalowaniu)
- metody numeryczne, np. metoda symulacji Monte-Carlo, metoda dynamiki molekularnej (trajektorie)

Przybliżenia stosowane w modelu Isinga:

- metoda NN (najbliższych sąsiadów): parametr oddziaływania przybliżamy jedną liczbą:  $J_{ij} \rightarrow J$
- redukcja liczby wymiarów

Największe możliwe uproszczenie: NN, 1D:

$$E_\mu = -\sum_{i=1}^N \mu s_i H - J \sum_{i=1}^N s_i s_{i+1}$$

Zakładamy cykliczne warunki brzegowe:  $s_{N+1} \equiv s_1$

Parametr porządku: namagnesowanie  $M = \mu \sum_{i=1}^N s_i \sim \langle s_i \rangle$

Suma stanów:

$$Q(\beta, N) = \sum_{v(s_1, s_2, s_3 \dots = \pm 1)} e^{\beta \mu H \sum_i s_i + \beta J \sum_i s_i s_{i+1}}$$

$H = 0$ : (brak pola zewn.)

$$Q(\beta, N) = \sum_{v(s_1, s_2, s_3 \dots = \pm 1)} e^{\beta J \sum_i s_i s_{i+1}} = (e^{\beta J} + e^{-\beta J})^N = 2 \cosh(\beta J)^N$$

$H \neq 0$ :

niech  $\beta \mu H = h$ ,  $\beta J = K$

$$Q(\beta, N) = \sum_{v(s_1, s_2, s_3 \dots = \pm 1)} e^{h \sum_i \frac{s_i + s_{i+1}}{2} + K \sum_i s_i s_{i+1}}$$

Energia na jednym węźle w zależności od wzajemnej orientacji spinów:

$s_{i+1} \setminus s_i$	-1	+1
-1	-h+K	-K
+1	-K	+h+K

Jednocząstkowa suma stanów:

$$q = \begin{pmatrix} e^{(-h+K)} & e^{-K} \\ e^{-K} & e^{(h+K)} \end{pmatrix}$$

Suma stanów:  $Q(\beta, N) = q^N = (e^{(-h+K)} + e^{(h+K)})^N$

$$\langle M \rangle = \sum_{i=1}^N \mu \langle s_i \rangle \quad \langle s_i \rangle = \frac{1}{N} \left( \frac{\partial \ln Q}{\partial h} \right)_{\beta, N} \quad (\text{wielkość sprzężona z } s_i - \text{pole zewnętrzne})$$

Po podstawieniu  $Q(\beta, N) = \dots$  otrzymamy:  $\langle M \rangle = \mu \tanh(\beta H)$

TEMPERATURA KRYTYCZNA:  $kT_c = J/N$

WYKŁADNIKI KRYTYCZNE – opisują zależność parametrów porządku od temperatury

$M \sim (T - T_c)^\beta$        $c \sim (T - T_c)^\alpha$        $\beta, \alpha$  - wykładniki krytyczne: namagnesowania i ciepła wł.

GAZ SIECIOWY:  $n_i = \{0, 1\}$  - jest również modelem dwustanowym, powinien więc mieć identyczne rozwiązanie co model Isinga ze spinami (prosta transformacja:  $s_i = 2n_i - 1$ )

Hamiltonian w jawnej postaci:

$$\mu \sum_{i=1}^N n_i - \varepsilon \sum_{i,j} n_i n_j$$

Parametr porządku: gęstość:  $\langle n_i \rangle \sim \rho$

Przejścia fazowe:

- z gazu do cieczy: gaz sieciowy
- ze stanu nieporządku do porządku: model Isinga

Opisanie trzech faz wymaga połączenia modeli (dwa parametry porządku: gęstość i uporządkowanie)

Potrzebna jest zmienna o trzech stanach:  $s_i = \{0, \pm 1\}$

$s_i^2 = \{0, 1\}$  - miara gęstości

Parametry porządku:  $\langle s_i^2 \rangle$  - gęstość  $\rho$      $\langle s_i \rangle$  - namagnesowanie  $M$

Hamiltonian:

$$\mathcal{H}_{spin-1} = -H \sum_{i=1}^N s_i + \mu \sum_{i=1}^N s_i^2 - J \sum_{i,j} s_i s_j - \varepsilon \sum_{i,j} s_i^2 s_j^2 - K \sum_{i,j} (s_i^2 s_j + s_i s_j^2)$$

oddziaływanie z polem zewn. (1-szy człon modelu Isinga)	potencjał chemiczny (1-szy człon gazu sieciowego)	dodatkowe oddziaływanie gdy sąsiadują ze sobą spiny uporządkowany i nieuporządkowany

## ŁAMANIE SYMETRII

Mechanizm mikroskopowy: fluktuacja w obrębie mikroukładu stanowi dla układu rodzaj zewnętrznego pola. Fluktuacje zwiększają swój zasięg aż do nieskończoności i układ się porządkuje.

Miara zasięgu fluktuacji – funkcja korelacyjna:

$$c_{ij} = \langle s_i s_j \rangle - \langle s_i \rangle \langle s_j \rangle, \text{ dla gazu sieciowego: } \langle n_i n_j \rangle - \langle n_i \rangle \langle n_j \rangle$$

Średni kwadrat fluktuacji – proporcjonalny do podatności (podatność w punkcie krytycznym rośnie do nieskończoności):

$$\chi(\beta, N) = \beta \langle (\delta M)^2 \rangle = \beta \sum_{i,j=1}^N (\langle s_i s_j \rangle - \langle s_i \rangle \langle s_j \rangle) = \beta \sum_{i,j} c_{ij}$$

Podatność jest współczynnikiem proporcjonalności pomiędzy odpowiedzią układu a zaburzeniem:

$$\langle M \rangle = \chi \cdot \beta H \mu$$

Szerokość obszaru o dużej zmienności namagnesowania jest proporcjonalna do  $1/N$ .

## MODEL POLA ŚREDNIEGO

Energia mikrostanu:

$$\mathcal{H} = -\mu H \sum_{i=1}^N s_i - \frac{1}{2} \sum_{i,j} J_{ij} s_i s_j = E_v$$



Postępowanie:

- zanedbujemy fluktuacje
- wybieramy jeden konkretny spin
- analizujemy pole lokalne w zależności od konfiguracji otoczenia

$$\mathcal{H} = -\mu H \sum_{i=1}^N s_i - \frac{1}{2} \sum_i s_i \left( \sum_j J_{ij} s_j \right) = -\mu H \sum_{i=1}^N s_i - \frac{1}{2} \sum_i s_i h_i(s_j)$$

↑ pole lokalne

Przybliżenie:  $s_j \rightarrow \langle s_j \rangle$

$$\text{Pole efektywne: } \mu H_i = - \left( \frac{\partial \mathcal{H}}{\partial s_i} \right) = \mu H + \sum J_{ij} s_j$$

Uśrednienie pola efektywnego – przyjmujemy średnią konfigurację otoczenia:

$$\langle H \rangle = H + \frac{1}{\mu} \sum J_{ij} \langle s_j \rangle \cong H + \frac{1}{\mu} zJ \langle s_j \rangle, \text{ gdzie } z - \text{liczba najbliższych sąsiadów}$$

$$\text{Fluktuacja: } \Delta H = \frac{1}{\mu} zJ \langle s_j \rangle$$

$$\langle s_1 \rangle = \frac{\sum_{s=\pm 1} s_1 e^{\beta \mu (H + \Delta H) s_1}}{\sum_{s=\pm 1} e^{\beta \mu (H + \Delta H) s_1}} = \tanh \left[ \beta \mu \left( H + \frac{1}{\mu} zJ \langle s_j \rangle \right) \right] - \text{równanie transcendentalne}$$

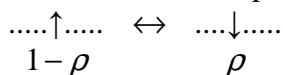
$$\text{Sytuacja krytyczna: dla } \beta J z = 1: T_c = \frac{Jz}{k}$$

$kT_c = 2DJ$ , gdzie  $D$  - wymiar sieci (z wyjątkiem  $D=1$ )

Równanie transcendentalne prowadzi do równania Bragga-Williamsa:

$$\langle s_j \rangle \equiv m = \tanh(\beta J z m) \rightarrow \beta = \frac{1}{2Jz m} \ln \frac{1+m}{1-m}$$

Przeorientowanie spinów: rodzaj reakcji chemicznej:



Namagnesowanie: różnica między dwoma konfiguracjami:  $\rho - (1-\rho) = 2\rho - 1 = \langle s_1 \rangle$

Wyrażenie na stałą równowagi:

$$RT \ln K = -\Delta G = -\Delta F \rightarrow kT \ln \frac{\rho}{1-\rho} = -\Delta f - \text{różnica energii}$$

$$\Delta f = 2(\mu H + \mu \Delta H) \quad \Delta H = \frac{1}{\mu} zJ(2\rho - 1) \rightarrow kT \ln \frac{\rho}{1-\rho} = -2Jz(2\rho - 1)$$

IDEA PRZESKALOWANIA – w kolejnych krokach postrzegamy układ z malejącą rozdzielczością, wraz z tym zmienia się stała oddziaływania

$$\text{Niech } K = \frac{J}{kT}: \quad Q(K, N) = \sum_{s_i=\pm 1} e^{K(s_1 s_2 + s_2 s_3 + s_3 s_4 + \dots)}$$

Można przejść na sumowanie po parzystych spinach:

$$Q(K, N) = \sum_{s_i=\pm 1} e^{K((s_1+s_3)+(s_3+s_5)+\dots)} \rightarrow Q(K', N)$$

Po pewnej liczbie kroków dojdziemy do układu z jednym elementem, będącym sumą stanów.

## RÓWNANIE KINETYCZNE – zmiana prawdopodobieństwa obsadzenia danego mikrostanu w czasie

Kinetyka przejścia pomiędzy  $v$  i  $v'$  zależy od prawdopodobieństwa tego przejścia  $w_{vv'}$ :

$$\dot{P}_v = \sum_{v'} [-w_{vv'} P_v + w_{v'v} P_{v'}]$$

Prawdopodobieństwa są zależne od bariery energetycznej (energii aktywacji):

$$\frac{P_{v'}}{P_v} = e^{-\beta \Delta E_{vv'}}$$

Stan równowagi: zmiana w czasie = 0:

$$\frac{w_{vv'}}{w_{v'v}} = \frac{P_{v'}}{P_v} = e^{-\beta \Delta E_{vv'}}$$

## PROCESY NIEODWRACALNE – nierównowagowe, nieliniowe, np. oscylator harmoniczny

Siła napędowa: fluktuacje:  $\delta x = x - \langle x \rangle$

Energia:  $\frac{1}{2} Kx^2$

Średni kwadrat fluktuacji:  $\langle (\delta x)^2 \rangle = \langle x^2 \rangle - \langle x \rangle^2$      $\langle x \rangle = 0$      $\langle (\delta x)^2 \rangle = \langle x^2 \rangle$

Oszacowanie  $\langle x^2 \rangle$ :

$$\langle x^2 \rangle = \sum_v x_i^2 P_v$$

Przybliżenie wysokotemperaturowe: przyjmujemy, że przestrzeń fazowa jest ciągła

$$\langle x^2 \rangle = \frac{\int_{-\infty}^{\infty} x^2 e^{-\beta \frac{1}{2} Kx^2} dx}{\int_{-\infty}^{\infty} e^{-\beta \frac{1}{2} Kx^2} dx} \quad \int_{-\infty}^{\infty} x^2 e^{-Ax^2} dx = \frac{1}{2} \sqrt{\frac{\pi}{A^3}} \quad \int_{-\infty}^{\infty} e^{-Ax^2} dx = \frac{1}{2} \sqrt{\frac{\pi}{A}}$$

$$\text{Stąd: } \langle x^2 \rangle = \frac{kT}{K}$$

Fluktuacje termiczne – gdy energia termiczna  $\gg$  energia drgań zerowych ( $kT \gg \hbar\omega$ ).

Kryterium klasyfikacji procesu:

CZAS RELAKSACJI – czas potrzebny na powrót układu do stanu równowagi:  $\tau = \omega^{-1}$

Procesy trwające znacznie dłużej niż  $\tau$  - procesy nierównowagowe.

## RÓWNANIE ONSAGERA (źródło entropii):

$$J_i = \sum_k L_{ik} X_k$$

gdzie:  $X_k = \frac{\partial(\Delta S)}{\partial x_k}$  - SIŁA TERMODYNAMICZNA (fluktuacja zmiany entropii)

$J_i := \frac{dx_i}{dt}$  - STRUMIEŃ ENERGII związany z fluktuacją

$L_{ik}$  - PARAMETRY ONSAGERA

W równaniu Onsagera mieszczą się równania szczegółowe, np. każde równanie kinetyczne:

$$\frac{dx_i}{dt} = L_i \frac{\partial(\Delta S)}{\partial x_i}$$

W procesach nierównowagowych zawsze  $X_i \neq 0$ .

