UNIVERZITET U NOVOM SADU
PRIRODNO-MATEMATIČKI FAKULTET



# ENTROPIJSKE OSOBINE GASNE SMEŠE

diplomski rad

Jefimić Branislav

Novi Sad, 1981.

Zahvaljujem se profesoru dr. Bratislavu Tošiću na sugestijama pri izboru teme i na pomoći prilikom izrade ovog rada.

## SADRŽAJ

# UVOD

Prilikom analiza kvazičestičnih sistema ispostavilo se da postoje i takvi sistemi u kojima se broj kvazičestica ne održava što, matematički formulisano, znači da operator broja kvazičestica ne komutira sa hamiltonijanom sistema. Pomenuti sistemi imaju niz specifičnosti koje se javljaju kao rezultat neodržanja broja kvazičestica. Osnovna uočljiva specifičnost, koja je a priori, jeste činjenica da operator broja kvazičestica zavisi od vremena. Ovo se ne dešava u sistemima kod kojih je broj kvazičestica očuvan.

Prilikom posmatranja sa statističke tačke gledišta, vremenska zavisnost operatora broja kvazičestica svakako mora da utiče na termodinamičke karakteristike sistema i da ih učini zavisnim od vremena. Od termodinamičkih karakteristika svakako je najbitnija entropija i iz njene vremenske zavisnosti mogu se izvući odredjeni zaključci o pojavama u sistemu. Prigožin i Ajgen su na bazi vremenski zavisne entropije zasnovali teoriju predbiološke faze. Prema njihovim teorijama, u smeši supstanci čija je entropija oscilatorna funkcija vremena sa prigušenjem, može da dodje do procesa samoorganizacije. Ovo drugim rečima znači da zbog vremenskih promena entropije, hemijski procesi sjedinjavanja nisu stacionarni (kako to predvidja klasična hemija) već da u ovim reakcijama nastaju fluktuacije koje mogu da privileguju jedne procese sjedinjavanja u odnosu na ostale moguće. Ovakav proces koji privileguje jedan tip sjedinjavanja na kraju prelazi u svesno odabiranje procesa a ovo drugim rečima znači prelaz nežive u živu materiju.

Ovako izložena ideja Prigožina i Ajgena zasnovana je na polufenomenološkim proračunima u okviru discipline nazvane nelinearnom termodinamikom. Mikrofizičke osnove procesa samoorganizacije nalaze se tek u početnoj fazi. S obzirom da se u hemijskim procesima broj čestica polaznih supstanci ne održava zbog sjedinjavanja očigledno je da mikro teorijske analize procesa samoorganizacije treba zasnovati na modelnim hamiltonijanima koji se mogu "pozajmiti" iz kvazičestičnih teorija.

Cilj ovog diplomskog rada je da se ispitaju entropijske osobine sistema sastavljenog od dva gasa različitih osobina koji medjusobnno interaguju i medju kojima dolaz do procesa sjedinjavanja. Razmatranja će biti generalna (odnosiće se bilo na čestice bilo na kvazičestice) a rezultati do kojih se dodje mogli bi naći primenu i u kvazičestičnim teorijma i u teoriji predbiološke faze i na kraju u različitim metalurškim teorijma. Ovo poslednje zahteva izvesno objašnjenje. Radi se o tome što se pri livenju legura ili intermetalnih jedinjenja prethodni proračuni rezultata livenja vrše sa vremenski nezavisnom entropijom i vremenski nezavisnim hemijskim potencijalom, a pratični rezultat obično ne odgovara teoriji jer se dobijaju odlivci koji imaju neželjene defekte, uglavnom količinskog tipa. Već ranije je rečeno da u procesu sjedinjavanja postoji vremenski zavisna entropija usled koje može da nastupi privilegovanje nekih procesa sjedinjavanja. Kada bi se ovo uzelo u obzir prilikom prethodnih proračuna rezultata livenja svakako bi se mogla izmeniti tehnologija livenja na odgovarajući način i to tako da se dobije odlivak željenog kvaliteta.

# II HAMILTONIJAN SMEŠE

Kao što je rečeno u uvodnom izlaganju biće analiziran sistem koji se sastoji od dve čestične ili kvazičestične komponente. Ove komponente interaguju medjusobno i broj čestica komponenata se ne održava. Opšti oblik ovakog hamiltonijana je sledeći:

$$\left.\begin{aligned} &\hat{H}=\sum_{kss'}\left\{X_{ss'}(\vec{k})B_s^+(\vec{k})B_{s'}(\vec{k})+\frac{1}{2}Y_{ss'}(\vec{k})\left[B_s^+(k)B_{s'}^+(-k)+B_{s'}(-\vec{k})B_s(\vec{k})\right]\right\} \\ &X_{ss'}(\vec{k})=X_{s's}(\vec{k});\quad Y_{ss'}(\vec{k})=Y_{s's}(\vec{k});\quad X_{ss'}(\vec{k})=\overset{*}{X}_{ss'}(\vec{k});\quad Y_{ss'}(\vec{k})=\overset{*}{Y}_{ss'}(\vec{k}) \\ &X_{ss'}(-\vec{k})=X_{ss'}(\vec{k});\qquad Y_{ss'}(-\vec{k})=Y_{ss'}(\vec{k});\qquad s,s'\in(1,2) \end{aligned}\right\} \quad (2.1.)$$

Simetrija matričnih elemenata u (2.1.) je navedena. Treba reći da operator $B_s^+(\vec{k})$ kreira česticu tipa s sa talasnim vektorom $\vec{k}$ dok je operator $B_s(\vec{k})$ anihilira. U kvazičestičnim teorijama hamiltonijan (2.1.) je t.z.v. hamiltonijan harmonijskih aproksimacija u kome su operatori $B^+$i B Boze operatori.U čestičnim teorijama operatori $B^+$ i B kreirali bi odnosno anihilirali melekul ili atom tipa s sa impulsom $\hbar k$.Treba napomenuti da u čestičnim teorijama operatori $B^+$ i B, uopšteno uzevši, ne bi imali bozonski karakter ali se u prvoj aproksimaciji mogu smatrati Boze operatorima. Na osnovu ovoga smatraćemo da svi dobijeni rezultati važe kako za kvazičestice tako i za čestice.

Važnije je analizirati red veličine i medjusobni odnos koeficijenata $X_{ss'}$ i $Y_{ss'}$.

Kod eksitona matrični elementi $X_{11}$ i $X_{22}$ su reda veličine 5 eV dok su matrični elementi $X_{12}$, $X_{21}$, $Y_{11}$, $Y_{22}$, $Y_{12}$ i $Y_{21}$ deset do sto puta manji od $X_{11}$ i $X_{22}$. Kod feroelektričnih pobudjenja svi koeficijenti $X_{ss'}$ su istog reda veličine i iznose oko 0,01 eV, dok su koeficijenti $Y_{ss'}$ medjusobno istog reda veličine ali su bar za red veličine manji od koeficijenata $X_{ss'}$. Kod dipolnih magnona imamo sličnu situaciju kao kod eksitona samo što je energetska skala niža. Znači, kod dipolnih magnona najveći su koeficijenti $X_{11}$ i $X_{22}$ dok su ostali bar za red veličine manji. Red veličine koeficijenta $X_{11}$ i $X_{22}$ za dipolne magnone je oko $10^{-4}$ eV i ovo su niskoenergetska pobudjenja.

Ako bi (2.1.) predstavljao hamiltonijan molekulske smeše onda bi svi koeficijenti $X_{ss'}$ i $Y_{ss'}$-bili reda veličine kinet.

energije molekula što znači oko $10^{-4}$eV. Ovo se ne odnosi samo na koeficijente $X_{11}$ i $X_{22}$ koji u sebi pored kinetičke energije moraju da sadrže i Paulingovu energiju aktivacije koja je neophodna za stupanje u hemijsku reakciju. Obično je ova energija aktivacije za red veličine veća od kinetičke energije molekula, pa su prema tome i koeficijenti $X_{11}$ i $X_{22}$ za red veličine veći od svih ostalih. Drugim rečima, u dvokomponentnoj molekulskoj smeši imamo energetski bilans koji je najsličniji energetskom bilansu dipolnih magnona.

## III DIJAGONALIZACIJA HAMILTONIJANA

Dalja analiza osobina sistema sa hamiltonijanom (2.1.) zahteva da se ovaj hamiltonijan dijagonalizuje. Postupak dijagonalizacije hamiltonijana (2.1.) svodi se na dijagonalizaciju forme:

$$h=\sum_{ss'}\left[X_{ss'}B^{+}_{s}B_{s'}+\frac{1}{2}Y_{ss'}(B^{+}_{s}B^{+}_{s'}+B_{s'}B_{s})\right]; \quad s,s'\in(1,2) \tag{3.1}$$

Dijagonalizaciju ćemo izvršiti prelaskom na nove operatore $b^{+}$ i $b$ i to putem kanoničke transformacije:

$$B_{s}=\sum_{\nu}(\mathcal{U}_{s\nu}b_{\nu}+\mathcal{V}_{s\nu}b^{+}_{\nu}) \; ; \quad \nu\in(1,2); \quad \mathcal{U}_{s\nu}=\mathcal{U}^{*}_{s\nu}; \quad \mathcal{V}_{s\nu}=\mathcal{V}^{*}_{s\nu} \tag{3.2}$$

Uslov kanoničnosti transformacije (3.2.) glasi:

$$\sum_{\nu=1}^{2}\left[\mathcal{U}_{s\nu}(\vec{k})\mathcal{U}_{s'\nu}(\vec{k})-\mathcal{V}_{s\nu}(\vec{k})\mathcal{V}_{s'\nu}(\vec{k})\right]=\delta_{ss'} \tag{3.3}$$

Dalje je neophodno da se nadje transformacija inverzna transformaciji (3.2.). Ovo se radi tako što se izraz (3.2.) pomnoži sa $\mathcal{U}_{s\nu'}$ a konjugovani izraz sa $\mathcal{V}_{s\nu'}$, rezultat se sabere i prosumira po s. Na funkciju $\mathcal{U}$ i $\mathcal{V}$ nametnu se uslovi:

$$\sum_{s}(\mathcal{U}_{s\nu}\mathcal{U}_{s\nu'}-\mathcal{V}_{s\nu}\mathcal{V}_{s\nu'})=\delta_{\nu\nu'}; \quad \sum_{s}(\mathcal{U}_{s\nu}\mathcal{V}_{s\nu'}-\mathcal{U}_{s\nu'}\mathcal{V}_{s\nu})=0 \tag{3.4.}$$

i tada inverzne transformacije glase:

$$b_{\nu}(\vec{k})=\sum_{s=1}^{2}\left[\mathcal{U}_{s\nu}(\vec{k})B_{s}(\vec{k})+\mathcal{V}_{s\nu}(\vec{k})B^{+}_{s}(-\vec{k})\right]$$

$$b^{+}_{\nu}(\vec{k})=\sum_{s=1}^{2}\left[\mathcal{U}_{s\nu}(\vec{k})B^{+}_{s}(\vec{k})-\mathcal{V}_{s\nu}(\vec{k})B_{s}(-\vec{k})\right] \tag{3.5.}$$

Pošto će ovako dobijene formule kasnije biti često korišćene ovde ćemo ih sve pisati na jedno mesto:

$$B_{s}(\vec{k})=\sum_{\nu=1}^{2}\left[\mathcal{U}_{s\nu}(\vec{k})b_{\nu}(\vec{k})+\mathcal{V}_{s\nu}(\vec{k})b^{+}_{\nu}(-\vec{k})\right]$$

$$B^{+}_{s}(\vec{k})=\sum_{\nu=1}^{2}\left[\mathcal{U}_{s\nu}(\vec{k})b^{+}_{\nu}(\vec{k})+\mathcal{V}_{s\nu}(\vec{k})b_{\nu}(-\vec{k})\right] \tag{3.6.}$$

$$\left.\begin{aligned} b_\nu(\vec{k}) &= \sum_{s=1}^{2}\left[u_{s\nu}(\vec{k})B_s(\vec{k}) - v_{s\nu}(\vec{k})B_s^+(-\vec{k})\right] \\ b_\nu^+(\vec{k}) &= \sum_{s=1}^{2} u_{s\nu}(\vec{k})B_s^+(\vec{k}) - v_{s\nu}(\vec{k})B_s(-\vec{k})\Big] \end{aligned}\right\} \qquad (3.7.)$$

Uslov kanoničnosti je:

$$\sum_{s=1}^{2} u_{s\nu}(\vec{k})u_{s\nu'}(\vec{k}) - v_{s\nu}(\vec{k})v_{s\nu'}(\vec{k}) = \delta_{\nu\nu'} \qquad (3.8.)$$

dok je uslov postojanja inverzne transformacije:

$$\sum_{\nu=1}^{2} u_{s\nu}(\vec{k})u_{s'\nu}(\vec{k}) - v_{s\nu}(\vec{k})v_{s'\nu}(\vec{k}) = \delta_{ss'} \qquad (3.9.)$$

Dijagonalizacija forme (3.1) vrši se tako što se u jednaččinama kretanja:

$$\left[B_s, h\right] = \sum_{s'}(X_{ss'}B_{s'} + Y_{ss'}B_{s'}^+) = i\dot{B}_s \qquad (3.10.)$$

izvrši zamena (3.2.) i uzme u obzir da je vremenska zavisnost operatora $b^+$ i b data sa:

$$b_\nu(t) = e^{-iEt} \;; \qquad b_\nu^+(t) = e^{+iEt} \qquad (3.11.)$$

Tako se dolazi do sledećeg sistema jednačina za odredjivanje funkcija $u$ i $v$ i energije E.

$$\left.\begin{aligned} E u_{s\nu} &= \sum_{s'=1}^{2}(X_{ss'}u_{s'\nu} + Y_{ss'}v_{s'\nu}) \\ -E v_{s\nu} &= \sum_{s'=1}^{2}(X_{ss'}v_{s'\nu} + Y_{ss'}u_{s'\nu}) \end{aligned} \quad s=1,2 \right\} \qquad (3.12.)$$

Sistem (3.12.) se u razvijenom obliku može napisati kao:

$$\left.\begin{aligned} (E - X_{11})u_{1\nu} - X_{12}u_{2\nu} - Y_{11}v_{1\nu} - Y_{12}v_{2\nu} &= 0 \\ -X_{21}u_{1\nu} + (E - X_{22})u_{2\nu} - Y_{12}v_{1\nu} - Y_{22}v_{2\nu} &= 0 \\ Y_{11}u_{1\nu} + Y_{12}u_{2\nu} + (E + X_{11})v_{1\nu} + X_{12}v_{2\nu} &= 0 \\ Y_{12}u_{1\nu} + Y_{22}u_{2\nu} + X_{12}v_{1\nu} + (E + X_{22})v_{2\nu} &= 0 \end{aligned}\right\} \qquad (3.13.)$$

Da bi za funkciju $u$ i $v$ imali netrivijalna rešenja neophodno je da determinanta sistema (3.13.) bude ravna nuli a to znači:

$$\begin{vmatrix} E - X_{11} & -X_{12} & -Y_{11} & -Y_{12} \\ -X_{21} & E - X_{22} & -Y_{12} & -Y_{22} \\ Y_{11} & Y_{12} & E+X_{11} & X_{12} \\ Y_{12} & Y_{22} & X_{12} & E + X_{22} \end{vmatrix} = 0 \qquad (3.14.)$$

Iz jednačine (3.14.) dobijaju se sledeće vrednosti za energiju sistema:

$$E_{1,2}=\sqrt{\frac{a^2-d^2}{2}+\frac{b^2-e^2}{2}+c^2-f^2 \pm\sqrt{\left[\frac{a^2-d^2}{2}-\frac{b^2-e^2}{2}\right]^2+c^2\left[(a+b)^2-(d-e)^2\right]-f^2\left[(a-b)^2-(d+e)^2\right]-4cf(ae+bd)}} \qquad (3.15.)$$

$a=X_{11}(\vec{k})$; $b=X_{22}(\vec{k})$; $c=X_{12}(\vec{k})=X_{21}(\vec{k})$; $d=Y_{11}(\vec{k})$; $e=Y_{22}(\vec{k})$
$f=Y_{12}(\vec{k})=Y_{21}(\vec{k})$

Dijagonalizovani hamiltonijan (2.1.) ima oblik:

$$\hat{H}= H_0 +\sum_{\vec{k}}\left[E_1(\vec{k})b_1^+(\vec{k})b_1(\vec{k}) + E_2(\vec{k})b_2^+(\vec{k})b_2(\vec{k})\right] \qquad (3.16.)$$

gde su $E_1(\vec{k})$ i $E_2(\vec{k})$ dati formulom (3.15.).
Za ispitivanje entropijskih svojstava sistema veličina $H_0$ nije bitna pa se o njoj dalje neće voditi računa.

Za dalju analizu potrbno je da se pronadje eksplicitna forma funkcija $\mathcal{U}$ i $\mathcal{V}$. Pošto je sekularna jednačina sistema (3.13) ravna nuli to je dovoljno da se uzmu tri jednačine iz ovog sistema i da se kao četvrta jednačina doda uslov (3.8.). Iz ove četiri jednačine odredjuju se vrednosti funkcija $\mathcal{U}$ i $\mathcal{V}$ koje su date sa:

$$\left.\begin{aligned} \mathcal{U}_{1\nu} &= \frac{\alpha_\nu}{\sqrt{\alpha_\nu^2+\beta_\nu^2-\gamma_\nu^2-1}}\,; \qquad \mathcal{U}_{2\nu} = \frac{\beta_\nu}{\sqrt{\alpha_\nu^2+\beta_\nu^2-\gamma_\nu^2-1}} \\ \mathcal{V}_{1\nu} &= \frac{\gamma_\nu}{\sqrt{\alpha_\nu^2+\beta_\nu^2-\gamma_\nu^2-1}}\,; \qquad \mathcal{V}_{2\nu} = \frac{1}{\sqrt{\alpha_\nu^2+\beta_\nu^2-\gamma_\nu^2-1}} \end{aligned}\right\} \quad (3.17.)$$

$$\left.\begin{aligned}
\alpha_\nu &= \frac{fE_\nu^2 + (af-bf+ce-cd)E_\nu + f^3 - abf - def + ace + bcd - c^2 f}{E_\nu^3 - bE_\nu^2 - (a^2+c^2-d^2-f^2)E_\nu + 2cdf + b(a^2-d^2) - a(c^2+f^2)}\\
\beta_\nu &= \frac{eE_\nu^2 - aeE_\nu + acf - d(f^2+c^2) + ed^2}{E_\nu^3 - bE_\nu^2 - (a^2+c^2-d^2-f^2)E_\nu + 2cdf + b(a^2-d^2) - a(c^2+f^2)}\\
\gamma_\nu &= \frac{-cE_\nu^2 + (ac+bc-df-ef)E_\nu + c^3 - abc + aef + bdf - cde - cf^2}{E_\nu^3 - bE_\nu^2 - (a^2+c^2-d^2-f^2)E_\nu + 2cdf + b(a^2-d^2) - a(c^2+f^2)}
\end{aligned}\right\} \quad (3.17)$$

$$\nu = 1,2 \qquad E_1 = E_1(\vec{k}); \qquad E_2 = E_2(\vec{k}).$$

Sve dobijene formule biće u daljem korišćene za ispitivanje termodinamičkih karakteristika sistema.

# IV VREMENSKA ZAVISNOST OPERATORA BROJEVA ČESTICA

Pošto je hamiltonijan (3.16.) dijagonalizovan, zavisnost operatora b i $b^+$ od vremena data je sa:

$$b_\nu(t) = b_\nu(0)e^{-i\Omega_\nu t} \ ; \quad b_\nu^+(t) = b_\nu^+(0)e^{i\Omega_\nu t} \ ;$$
$$\Omega_\nu = \hbar^{-1}E_\nu(\vec{k}) \ ; \quad \nu = 1,2 \tag{4.1.}$$

Ova činjenica biće iskorišćena da se nadje vremenska zavisnost operatora broja čestica $B_s^+(t)B_s(t)$; $s \in (1,2)$.
Na osnovu formule (3.6.) možemo pisati:

$$B_s^+(t) = \sum_{\nu=1}^{2}\left[u_{s\nu}b_\nu^+(0)e^{it\Omega_\nu} + v_{s\nu}b_\nu(0)e^{-it\Omega_\nu}\right]$$
$$B_s(t) = \sum_{\nu'=1}^{2}\left[u_{s\nu'}b_{\nu'}(0)e^{-it\Omega_{\nu'}} + v_{s\nu'}b_{\nu'}^+(0)e^{it\Omega_{\nu'}}\right] \tag{4.2.}$$

Odavde sledi:

$$\left.\begin{aligned} B_s^+(t)B_s(t) = \sum_{\nu,\nu'}\Big\{ & v_{s\nu}v_{s\nu'} + (u_{s\nu}u_{s\nu'} + v_{s\nu}v_{s\nu'})b_\nu^+(0)b_{\nu'}(0) + \\ & + u_{s\nu}v_{s\nu'}b_\nu^+(0)B_{\nu'}^+(0)e^{it(\Omega_\nu+\Omega_{\nu'})} + u_{s\nu'}v_{s\nu}b_\nu(0)b_{\nu'}(0)e^{-it(\Omega_\nu+\Omega_{\nu'})}\Big\} \\ & s \in (1,2); \qquad \nu,\nu' \in (1,2). \end{aligned}\right\} \tag{4.3.}$$

Ako iskoristimo inverzne transformacije (3.7.) za trenutak vremena t=o, onda je:

$$b_\nu^+(0) = \sum_s\left[u_{s\nu}B_s^+(0) - v_{s\nu}B_s(0)\right]$$
$$b_{\nu'}^+(0) = \sum_{s'}\left[u_{s'\nu'}B_{s'}^+(0) - v_{s'\nu'}B_{s'}(0)\right]$$
$$b_{\nu'}(0) = \sum_{s'}\left[u_{s'\nu'}B_{s'}(0) - v_{s'\nu'}B_{s'}^+(0)\right] \tag{4.4.}$$
$$b_\nu(0) = \sum_s\left[u_{s\nu}B_s(0) - v_{s\nu}B_s^+(0)\right]$$

odnosno:
$$b_\nu^+(o)b_{\nu'}(o) = \sum_{ss'}\Big[v_{s\nu}v_{s'\nu'}\delta_{ss'} + (u_{s\nu}u_{s'\nu'} + v_{s'\nu'}v_{s\nu'})B_s^+(0)B_{s'}(0) -$$
$$-u_{s\nu}v_{s'\nu'}B_s^+(0)B_{s'}^+(0) - u_{s'\nu'}v_{s\nu}B_s(0)B_{s'}(0)\Big] \tag{4.5.}$$

$$b^+_\nu(0)b^+_{\nu'}(0) = \sum_{ss'}\Big[-u_{s\nu'}v_{s'\nu}\delta_{ss'} - (u_{s\nu}v_{s'\nu'} + u_{s\nu'}v_{s'\nu})B^+_s(0)B_{s'}(0) +$$

$$+u_{s\nu}u_{s'\nu'}B^+_s(0)B^+_{s'}(0) + v_{s\nu}v_{s'\nu'}B_s(0)B_{s'}(0)\Big] \tag{4.5}$$

$$b_\nu(0)b_{\nu'}(0) = \sum_{ss'}\Big[-u_{s'\nu'}v_{s\nu}\delta_{ss'} - (u_{s'\nu'}v_{s\nu} + u_{s'\nu}v_{s\nu'})B^+_s(0)B_{s'}(0) +$$

$$+ u_{s\nu}u_{s'\nu'}B_s(0)B_{s'}(0) + v_{s\nu}v_{s'\nu'}B^+_s(0)B^+_{s'}(0)\Big]$$

Zamenom (4.5.) u (4.3.) dolazimo do konačnog izraza za operatore brojeva čestica $B^+_s(t)B_s(t)$. Ovaj izraz glasi:

$$B^+_s(t)B_s(t) = F_s(t) + \sum_{gg'} f^{gg'}_s(t)B^+_g(0)B_{g'}(0) +$$

$$+\sum_{gg'}\Big[\varphi^{gg'}_s(t)B^+_g(0)B^+_{g'}(0) + \overset{*}{\varphi}{}^{gg'}_s(t)B_g(0)B_{g'}(0)\Big] \tag{4.6.}$$

$$g,g' \in (1,2) \;;\quad s \in (1,2) \;;\quad B^+_s(\vec{k}t)B_s(\vec{k}t) \equiv B^+_s(t)B_s(t)$$

pri čemu koeficijenti imaju sledeće vrednosti:

$$\left.\begin{aligned}
F_s(\vec{k},t) \equiv F_s(t) &= \sum_{\nu\nu'}\Big\{\Big[v_{s\nu}v_{s\nu'} + (u_{s\nu}u_{s\nu'} + v_{s\nu}v_{s\nu'})\Big]\sum_g v_{g\nu}v_{g\nu'} - \\
&\quad - 4u_{s\nu}v_{s\nu'}\sum_g u_{g\nu'}v_{g\nu}\cos(\Omega_\nu + \Omega_{\nu'})t\Big\} \\
f^{gg'}_s(\vec{k},t) \equiv f^{gg'}_s(t) &= \sum_{\nu\nu'}\Big[(u_{s\nu}u_{s\nu'} + v_{s\nu}v_{s\nu'})(u_{g\nu}u_{g'\nu'} + v_{g\nu}v_{g'\nu'}) \\
&\quad - 2u_{s\nu}v_{s\nu'}(u_{g\nu}v_{g'\nu'} + u_{g\nu'}v_{g'\nu})\cos(\Omega_\nu + \Omega_{\nu'})t\Big] \\
\varphi^{gg'}_s(\vec{k},t) \equiv \varphi^{gg'}_s(t) &= u_{s\nu}v_{s\nu'}u_{g\nu}u_{g'\nu'}e^{it(\Omega_\nu + \Omega_{\nu'})} + u_{s\nu'}v_{s\nu}v_{g\nu}v_{g'\nu'}e^{-it(\Omega_\nu + \Omega_{\nu'})} - \\
&\quad - (u_{s\nu}u_{s\nu'} + v_{s\nu}v_{s\nu'})u_{g\nu}v_{g'\nu'}
\end{aligned}\right\} \tag{4.7.}$$

Formula (4.6.) daje nam vremensku zavisnost operatotora brojeva čestica $B_s^+(t)B_s(t)$; $s \in (1,2)$.
Kao što se vidi, u izrazu figurišu periodične funkcije vremena i različite kombinacije produkata operatora $B_s^+$ i $B_s$ uzete u trenutku vremena t=o.

Takodje zapažamo da u formuli (4.6.) postoji nehomogeni član $F_s(t)$ koji nema operatorsku strukturu. Ovaj član označava činjenicu da je sistem sposoban da nepovratno apsorbuje energiju.

Na kraju ovog dela izlaganja treba reći da se do formule (4.6.) moglo doći i na drugi način i to koristeći jednačine kretanja za operatore $B_s^+(t)B_{s'}(t)$, $B_s^+(t)B_{s'}^+(t)$ i $B_s(t)B_{s'}(t)$. Uz odgovarajuće početne uslove ovaj put doveo bi do istog rezultata ali je daleko komplikovaniji.

Takodje, treba istaći da ako bismo u hamiltonijanu (2.1.) izvršili zamene operatorskih produkata $B_s^+(t)B_{s'}(t)$, $B_s^+(t)B_{s'}^+(t)$ i $B_s(t)B_{s'}(t)$, on bi ostao istog oblika samo što bi svi produkti delovali u trenutku t=o, t.j.:

$$\hat{H} = \sum_{ss'}\Big\{X_{ss'}(\vec{k})B_s^+(\vec{k},o)B_{s'}(\vec{k},o) + Y_{ss'}(\vec{k})\Big[B_s^+(\vec{k},o)B_{s'}^+(-\vec{k},o)+ + B_{s'}(\vec{k},o)B_s(-\vec{k},O)\Big]\Big\} \tag{4.8.}$$

Kao što se vidi sistem koji ispitujemo ima vremenski nezavisan hamiltonijan i vremenski zavisne operatore brojeva čestica. Pošto u sva statistička razmatranja ulaze energije čestica i njihovi brojevi, to je očigledno da će statističke karakteristike sistema, a pored ostalih i entropija, biti vremenski zavisne.

# V IZBOR BAZISA

Rezultati prethodnog paragrafa pokazali su da ispitivana dvokomponentna smeša ima vremenski nezavisan hamiltonijan (4.8) i vremenski zavisne operatore brojeva čestica (4.6.). Da bismo mogli da ispitujemo statističke karakteristike sistema potrebno je da nadjemo kvantnomehaničke srednje vrednosti ( svojstvene vrednosti) hamiltonijana (4.8.) i operatora brojeva čestica (4.6.). Za nalaženje svojstvenih vrednosti potrebno je izabrati odgovarajući bazis. Osnovni problem koji se ovde postavlja je kriterijum po kome ćemo birati bazis. Pošto eksperimenti potvrdjuju da hamiltonijan (3.16.) dobro opisuje dinamiku sistema, bazis ćemo birati tako da svojstvene vrednosti hamiltonijana (4.8.) u tom bazisu budu iste kao svojstvene vrednosti hamiltonijana (3.16.) u bazisu:

$$|\Psi\rangle = |\, n_1(\vec{k}) n_2(\vec{k})\rangle \tag{5.1.}$$

gde su $n_1(\vec{k})$ i $n_2(\vec{k})$ svojstvene vrednosti operatora $b_1^+(\vec{k})b_1(\vec{k})$ i $b_2^+(\vec{k})b_2(\vec{k})$.

Drigim rečima, ako traženi bazis označimo $|\chi\rangle$ onda mora biti:

$$\langle\chi|H|\chi\rangle = \sum_{\vec{k}}\left[E_1(\vec{k})N_1(\vec{k},o) + E_2(\vec{k})N_2(\vec{k},o)\right] \tag{5.2.}$$

gde su $N_1(\vec{k},o)$ i $N_2(\vec{k},o)$ svojstvene vrednosti operatora $B_1^+(\vec{k},o)B_1(\vec{k},o)$ i $B_2^+(\vec{k},o)B_2(\vec{k},o)$.

Kao što je ranije napomenuto $H_o$ se ispušta iz računa.

Lako je pokazati da je bazis $|\chi\rangle$ koji odgovara unapred zadatim uslovima sledećeg oblika:

$$\left.\begin{aligned} |\chi\rangle = {} & \alpha_1 \Phi_{oooo} + \alpha_2(\Phi_{11oo} + \Phi_{-1-1oo}) + \\ & + \alpha_3(\Phi_{oo11} + \Phi_{oo-1-1}) + \alpha_4(\Phi_{1o-1o} + \Phi_{o1o-1} + \\ & + \Phi_{-1o1o} + \Phi_{o-1o1}) \end{aligned}\right\} \tag{5.3.}$$

U izrazu (5.3.) upotrebljene su sledeće oznake:

$$\left.\begin{aligned}
\Phi_{oooo} &= \left| N_1(\vec{k}); N_1(-\vec{k}); N_2(\vec{k}); N_2(-\vec{k}) \right\rangle \\
\Phi_{lloo} &= \left| N_1(\vec{k})+1;\ N_1(-\vec{k})+1;\ N_2(\vec{k});\ N_2(-\vec{k}) \right\rangle \\
\Phi_{-l-loo} &= \left| N_1(\vec{k})-1;\ N_1(-\vec{k})-1;\ N_2(\vec{k});\ N_2(-\vec{k}) \right\rangle \\
\Phi_{ooll} &= \left| N_1(\vec{k});\ N_1(-\vec{k});\ N_2(\vec{k})+1;\ N_2(-\vec{k})+1 \right\rangle \\
\Phi_{oo-l-l} &= \left| N_1(\vec{k});\ N_1(-\vec{k});\ N_2(\vec{k})-1;\ N_2(-\vec{k})-1 \right\rangle \\
\Phi_{lo-lo} &= \left| N_1(\vec{k})+1;\ N_1(-\vec{k});\ N_2(\vec{k})-1;\ N_2(-\vec{k}) \right\rangle \\
\Phi_{olo-l} &= \left| N_1(\vec{k});\ N_1(-\vec{k})+1;\ N_2(\vec{k});\ N_2(-\vec{k})-1 \right\rangle \\
\Phi_{-lolo} &= \left| N_1(\vec{k})-1;\ N_1(-\vec{k});\ N_2(\vec{k})+1;\ N_2(-\vec{k}) \right\rangle \\
\Phi_{o-lol} &= \left| N_1(\vec{k});\ N_1(-\vec{k})-1;\ N_2(\vec{k});\ N_2(-\vec{k})+1 \right\rangle \\
N_1(-\vec{k}) &= N_1(\vec{k}); \qquad N_2(-\vec{k}) = N_2(\vec{k})
\end{aligned}\right\} \quad (5.4.)$$

Koeficijenti $\alpha$ zadovoljavaju uslov:

$$\alpha_1^2 + 2\alpha_2^2 + 2\alpha_3^2 + 4\alpha_4^2 = 1 \qquad (5.5.)$$

a eksplicitno su dati sa:

$$\left.\begin{aligned}
\alpha_1 &= \left[\frac{X_{12}}{Y_{12}}\left(\frac{X_{11}-E_1}{2Y_{11}} + \frac{X_{22}-E_2}{2Y_{22}}\right)\right]^{1/2} \\
\alpha_2 &= \frac{E_1-X_{11}}{2Y_{11}}\left[\frac{X_{12}}{Y_{12}}\left(\frac{X_{11}-E_1}{2Y_{11}} + \frac{X_{22}-E_2}{2Y_{22}}\right)\right]^{-1/2}
\end{aligned}\right. \qquad (5.6.)$$

$$\left.\begin{aligned}
\alpha_3 &= \frac{E_2-X_{22}}{2Y_{22}}\left[\frac{X_{12}}{Y_{12}}\left(\frac{X_{11}-E_1}{2Y_{11}}+\frac{X_{22}-E_2}{2Y_{22}}\right)\right]^{-1/2}\\
\alpha_4 &= \frac{1}{2}\left\{1-\frac{X_{12}}{Y_{12}}\left(\frac{X_{11}-E_1}{2Y_{11}}+\frac{X_{22}-E_2}{2Y_{22}}\right)-\right.\\
&\quad -\frac{1}{2}\left(\frac{E_1-X_{11}}{Y_{11}}\right)^2\left[\frac{X_{12}}{Y_{12}}\left(\frac{X_{11}-E_1}{2Y_{11}}+\frac{X_{22}-E_2}{2Y_{22}}\right)\right]^{-1}-\\
&\quad \left.-\frac{1}{2}\left(\frac{E_2-X_{22}}{Y_{22}}\right)^2\left[\frac{X_{12}}{Y_{12}}\left(\frac{X_{11}-E_1}{2Y_{11}}+\frac{X_{22}-E_2}{2Y_{22}}\right)\right]^{-1}\right\}^{-1}
\end{aligned}\right\} \quad (5.6.)$$

U datom bazisu svojstvene vrednosti hamiltonijana su date sa(5.2.) a naš dalji zadatak je da u ovom istom bazisu nadjemo svojstvene vrednosti operatora $B_s^+(t)B_s(t)$; $s\in(1,2)$.

# VI SVOJSTVENE VREDNOSTI OPERATORA BROJEVA ČESTICA

Sobzirom na formu bazisa $|\chi\rangle$ zgodno je da se izvrši razdvajanje:

$$B_s^+(\vec{k},t)B_s(\vec{k},t)=\frac{1}{2}\left[B_s^+(\vec{k},t)B_s(\vec{k},t)+B_s^+(-\vec{k},t)B_s(-\vec{k},t)\right] \qquad s\in(1,2) \tag{6.1.}$$

Tada je lako pokazati sledeće:

$$\left.\begin{array}{l} \langle\chi|B_1^+(\vec{k},o)B_1(\vec{k},o)|\chi\rangle=N_1(\vec{k},o) \\ \langle\chi|B_2^+(\vec{k},o)B_2(\vec{k},o)|\chi\rangle=N_2(\vec{k},o) \end{array}\quad \vec{k}\gtrless o \right\} \tag{6.2.}$$

$$\left.\begin{array}{l} \langle\chi|B_1^+(\vec{k})B_2(\vec{k})|\chi\rangle=\alpha_1\alpha_4\left[\sqrt{N_1(\vec{k},o)+1}\sqrt{N_2(\vec{k},o)}+\right. \\ \left.+\sqrt{N_1(\vec{k},o)}\sqrt{N_2(\vec{k},o)+1}\right]=\langle\chi|B_2^+(\vec{k})B_1(\vec{k})|\chi\rangle \end{array}\quad \vec{k}\gtrless o \right\} \tag{6.3.}$$

$$\left.\begin{array}{l} \langle\chi|B_1^+(\vec{k},o)B_1^+(-\vec{k},o)|\chi\rangle=\langle\chi|\left\{\alpha_1\left[N_1(\vec{k})+1\right]\Phi_{11oo}+\right. \\ \left.+\alpha_2N_1(\vec{k})\Phi_{oooo}\right\}=\alpha_1\alpha_2\left[2N_1(\vec{k})+1\right]; \\ \langle\chi|B_2^+(\vec{k},o)B_2^+(-\vec{k},o)|\chi\rangle=\langle\chi|\left\{\alpha_1\left[N_2(\vec{k}+1)\right]\Phi_{oo11}+\right. \\ \left.+\alpha_3N_2(\vec{k})\Phi_{oooo}\right\}=\alpha_1\alpha_3\left[2N_2(\vec{k})+1\right]; \\ \langle\chi|B_1(\vec{k},o)B_1(-\vec{k},o)|\chi\rangle=\langle\chi|\left\{\alpha_1N_1(\vec{k})\Phi_{-1-1oo}+\right. \\ \left.+\alpha_2\left[N_1(\vec{k})+1\right]\Phi_{oooo}\right\}=\alpha_1\alpha_2\left[2N_1(\vec{k},o)+1\right]; \\ \langle\chi|B_2(\vec{k},o)B_2(-\vec{k},o)|\chi\rangle=\langle\chi|\left\{\alpha_1N_2(\vec{k})\Phi_{oo-1-1}+\right. \\ \left.+\alpha_3\left[N_2(\vec{k})+1\right]\Phi_{oooo}\right\}=\alpha_1\alpha_3\left[2N_2(\vec{k},o)+1\right] \end{array}\quad \vec{k}\gtrless 0 \right\} \tag{6.4.}$$

$$\left.\begin{aligned}&\langle \mathcal{X} | B_1^+(\vec{k},o)B_2^+(-\vec{k},o)|\mathcal{X}\rangle = \langle \mathcal{X} | B_2^+(\vec{k},o)B_1^+(-\vec{k},o)|\mathcal{X}\rangle = \\ &= \alpha_4(\alpha_2+\alpha_3)\left[\sqrt{N_1(\vec{k})+1}\sqrt{N_2(\vec{k})}+\sqrt{N_1(\vec{k})}\sqrt{N_2(\vec{k})+1}\right] \\ &\qquad \vec{k} \gtrless o\end{aligned}\right\} \quad (6.5.)$$

$$\left.\begin{aligned}&\langle \mathcal{X} | B_1(\vec{k},o)B_2(\vec{k},o)|\mathcal{X}\rangle = \langle \mathcal{X} | B_2(\vec{k},o)B_1(-\vec{k},o)|\mathcal{X}\rangle = \\ &= \alpha_4(\alpha_2+\alpha_3)\left[\sqrt{N_1(\vec{k})+1}\sqrt{N_2(\vec{k})}+\sqrt{N_1(\vec{k})}\sqrt{N_2(\vec{k})+1}\right] \\ &\qquad \vec{k} \gtrless o\end{aligned}\right\} \quad (6.6)$$

Na osnovu svega ovoga konačan izraz za svojstvene vrednosti operatora brojeva čestica može se napisati u obliku:

$$\left.\begin{aligned}
N_s(\vec{k},t) &= \lambda_1^{(s)}(\vec{k},t) + \lambda_2^{(s)}(\vec{k},t)N_1(\vec{k},o) + \lambda_3^{(s)}(\vec{k},t)N_2(\vec{k},o) + \\
&+ \lambda_4^{(s)}(\vec{k},t)\left[\sqrt{N_1(\vec{k},o)+1}\sqrt{N_2(\vec{k},o)} + \sqrt{N_1(\vec{k},o)}\sqrt{N_2(\vec{k},o)+1}\right] \\
\lambda_1^{(s)}(\vec{k},t) &= F_s(\vec{k},t) + \alpha_1(\vec{k})\alpha_2(\vec{k})\left[\varphi_s^{11}(\vec{k},t) + \overset{*}{\varphi}{}_s^{11}(\vec{k},t)\right] + \\
&+ \alpha_1(\vec{k})\alpha_3(\vec{k})\left[\varphi_s^{22}(\vec{k},t) + \overset{*}{\varphi}{}_s^{22}(\vec{k},t)\right] \\
\lambda_2^{(s)}(\vec{k},t) &= f_s^{11}(\vec{k},t) + 2\alpha_1(\vec{k})\alpha_2(\vec{k})\left[\varphi_s^{11}(\vec{k},t) + \overset{*}{\varphi}{}_s^{11}(\vec{k},t)\right] \\
\lambda_3^{(s)}(\vec{k},t) &= f_s^{22}(\vec{k},t) + 2\alpha_1(\vec{k})\alpha_3(\vec{k})\left[\varphi_s^{22}(\vec{k},t) + \overset{*}{\varphi}{}_s^{22}(k,t)\right] \\
\lambda_4^{(s)}(\vec{k},t) &= \alpha_4(\vec{k})\left[\alpha_2(\vec{k}) + \alpha_3(\vec{k})\right]\left[\varphi_s^{12}(\vec{k},t) + \right. \\
&\left. + \varphi_s^{21}(\vec{k},t) + \overset{*}{\varphi}{}_s^{12}(\vec{k},t) + \overset{*}{\varphi}{}_s^{21}(\vec{k},t)\right] \\
&s \in (1,2)
\end{aligned}\right\} \quad (6.7.)$$

Formule (6.7.) i (5.2.) dovoljne su nam da na osnovu njih odredimo entropiju sistema.

Pošto se radi o smeši gasova, entropiju sistema tražićemo na taj način što ćemo vršiti prebrojavanje mikrostanja koja odgovaraju datom makrostanju.

Na osnovu pravila Boze-statistike, ako deo fazne zapremine koji odgovara datom $\vec{k}$ sadrži $g_{\vec{k}}$ elementarnih faznih ćelija veličine $h^3$, $N_1(\vec{k},t)$ bozona jedne vrste i $N_2(\vec{k},t)$ bozona druge vrste, onda je ukupan broj mikrostanja koji odgovara datom makrostanju dat sa:

$$\frac{\left[g_{\vec{k}} + N_1(\vec{k},t) + N_2(\vec{k},t)\right]!}{g_{\vec{k}}!\,\left[N_1(\vec{k},t)\right]!\,\left[N_2(\vec{k},t)\right]!} \qquad (7.1.)$$

dok je statistička verovatnoća sistema proizvod izraza (7.1.) po svim mogućim vrednostima vektora $\vec{k}$.

Umesto navedenih veličina mi ćemo "prebrojavati" mikrostanja uzeta po jednoj elementarnoj ćeliji t.j. prebrojavaćemo veličine:

$$\left\{\frac{\left[g_{\vec{k}} + N_1(\vec{k},t) + N_2(\vec{k},t)\right]!}{g_k!\,\left[N_1(\vec{k},t)\right]!\,\left[N_2(\vec{k},t)\right]!}\right\}^{1/g_{\vec{k}}} \qquad (7.2.)$$

Tada statistička verovatnoća sistema, uz korišćenje Stirlingove formule, ima oblik:

$$P = \prod_{\vec{k}}\left\{\frac{\left[g_{\vec{k}} + N_1(\vec{k},t) + N_2(\vec{k},t)\right]!}{g_{\vec{k}}!\,\left[N_1(\vec{k},t)\right]!\,\left[N_2(\vec{k},t)\right]!}\right\}^{1/g_{\vec{k}}} \approx \qquad (7.3.)$$

$$\approx \prod_{\vec{k}}\left\{\frac{\left[g_{\vec{k}} + N_1(\vec{k},t) + N_2(\vec{k},t)\right]^{g_{\vec{k}}+N_1(\vec{k},t)+N_2(\vec{k},t)}}{g_{\vec{k}}^{g_{\vec{k}}}\left[N_1(\vec{k},t)\right]^{N_1(\vec{k},t)}\left[N_2(\vec{k},t)\right]^{N_2(\vec{k},t)}}\right\}^{1/g_{\vec{k}}}$$

Prelaz na ovaku statističku verovatnoću zahteva da se izvrši prelaz u unutrašnjoj energiji sistema:

$$\langle \chi | H | \chi \rangle = \langle \chi | \sum_{\vec{k}} \left[ E_1(\vec{k}) N_1(\vec{k},o) + E_2(\vec{k}) N_2(\vec{k},o) \right] | \chi \rangle \longrightarrow$$

$$\longrightarrow \sum_{\vec{k}} \left[ E_1(\vec{k}) W_1(\vec{k},o) + E_2(\vec{k}) W_2(\vec{k},o) \right] \tag{7.4.}$$

$$W_1(\vec{k},o) = \frac{N_1(\vec{k},o)}{g_{\vec{k}}} \quad ; \qquad W_2(\vec{k},o) = \frac{N_2(\vec{k},o)}{g_{\vec{k}}}$$

Kao što je poznato, entropija se definiše kao proizvod bolcmanove konstante $k_B$ i logaritma statističke verovatnoće koja je data sa (7.3.). Na osnovu ovoga kao i formule (7.3.) i (7.4) izraz za entropiju postaje:

$$S = k_B \sum_{\vec{k}} \left\{ \left[ 1 + W_1(\vec{k},t) + W_2(\vec{k},t) \right] \ln \left[ 1 + W_1(\vec{k},t) + W_2(\vec{k},t) \right] - \right.$$
$$\left. - W_1(\vec{k},t) \ln W_1(\vec{k},t) - W_2(\vec{k},t) \ln W_2(\vec{k},t) \right\} \tag{7.5.}$$

Pošto je unutrašnja energija sistema konstantna:

$$U = \sum_{\vec{k}} \left[ E_1(\vec{k}) W_1(\vec{k},o) + E_2(\vec{k}) W_2(\vec{k},o) \right] = \text{const.} \tag{7.6.}$$

ekstremalna entropija se mora odredjivati metodom neodredjenih Lagranževih množitelja a to znači da treba izjednačavati sa nulom varijaciju veličine:

$$\Psi = S - k_B \beta U$$
$$\beta = \frac{1}{\theta}; \quad \theta = k_B T \tag{7.7.}$$

Variranje veličine $\Psi$ vrši se po verovatnoćama $W_1(\vec{k},o)$ i $W_2(\vec{k},o)$ tako da su uslovi ravnoteže dati sa:

$$\frac{\partial \Psi}{\partial W_1(\vec{k},o)} = 0 \; ; \qquad \frac{\partial \Psi}{\partial W_2(\vec{k},o)} = 0 \tag{7.8.}$$

Ovi uslovi svode se na:

$$\left.\begin{aligned}
&\left[\frac{\partial W_1(\vec{k},t)}{\partial W_1(\vec{k},o)} + \frac{\partial W_2(\vec{k},t)}{\partial W_1(\vec{k},o)}\right]\ln\left[1 + W_1(\vec{k},t) + W_2(\vec{k},t)\right] - \\
&-\frac{\partial W_1(\vec{k},t)}{\partial W_1(\vec{k},o)}\ln W_1(\vec{k},t) - \frac{W_2(\vec{k},t)}{W_1(\vec{k},o)}\ln W_2(\vec{k},t) = \beta E_1(\vec{k}) \\
&\left[\frac{\partial W_1(\vec{k},t)}{\partial W_2(\vec{k},o)} + \frac{\partial W_2(\vec{k},t)}{\partial W_2(\vec{k},o)}\right]\ln\left[1 + W_1(\vec{k},t) + W_2(\vec{k},t)\right] - \\
&-\frac{\partial W_1(\vec{k},t)}{\partial W_2(\vec{k},o)}\ln W_1(\vec{k},t) - \frac{\partial W_2(\vec{k},t)}{\partial W_2(\vec{k},o)}\ln W_2(\vec{k},t) = \beta E_2(\vec{k})
\end{aligned}\right\} \quad (7.9.)$$

Dalji proračun maksimalne entropije je sledeći: veličine $W_1(\vec{k},t)$ i $W_2(\vec{k},t)$ izraze se preko veličina $W_1(\vec{k},o)$ i $W_2(\vec{k},o)$ i ovaj rezultat zameni u (7.9.). Ovako dobijeni sistem jednačina reši se po $W_1(\vec{k},o)$ i $W_2(\vec{k},o)$ i dobijeni izraz se zameni u izrazu za entropiju (7.5.) u kome su prethodno $W_1(\vec{k},t)$ i $W_2(\vec{k},t)$ izraženi preko $W_1(\vec{k},o)$ i $W_2(\vec{k},o)$.

Ako se izvrše zanemarivanja:

$$\frac{1}{g_{\vec{k}}} \approx 0 \; ; \qquad \frac{\lambda_1^{s}(\vec{k},t)}{g_{\vec{k}}} \approx 0 \; ; \qquad s \in (1,2) \qquad (7.1o.)$$

onda su tražene veze izmedju $W_s(\vec{k},t)$ i $W_s(\vec{k},o)$ date sa:

$$\begin{aligned}
W_1(\vec{k},t) &= \lambda_2^{(1)}(\vec{k},t)W_1(\vec{k},o) + \lambda_3^{(1)}(\vec{k},t)W_2(\vec{k},o) + \\
&+ 2\lambda_4^{(1)}(\vec{k},t)\sqrt{W_1(\vec{k},o)W_2(\vec{k},o)}
\end{aligned} \qquad (7.11.)$$

$$W_2(\vec{k},t) = \lambda_2^{(2)}(\vec{k},t)W_1(\vec{k},o) + \lambda_3^{(2)}(\vec{k},t)W_2(\vec{k},o) + + 2\lambda_4^{(2)}(\vec{k},t)\sqrt{W_1(\vec{k},o)W_2(\vec{k},o)} \qquad (7.11.)$$

Na opisani način dobijamo entropiju dvokomponentne smeše. Eksplicitni izraz za entropiju ne može se napisati bez poznavanja rešenja sistema jednačina (7.9.) u kome je prethodno izvršena zamena (7.11). Ovaj sistem jednačina je veoma komplikovan i rešenja se mogu naći samo numerički. Nezavisno od toga što nemamo eksplicitni izraz za entropiju možemo izvesti jedan opšti zaključak a taj je da entropija zavisi od vremena a da je zavisnost od vremena data preko periodičnih funkcija. Sumiranje po $\vec{k}$ ovake harmonijske zavisnosti entropije $S_{\vec{k}}$ od vremena uvelo bi u totalnu entropiju S faktor prigušenja. Prema tome, ispitivani sistem ima entropiju koja je periodična funkcija vremena sa prigušenjem a to je kao što je rečeno u uvodnom izlaganju osnovni preduslov za nastajanje privilegovanih hemijskih reakcija, odnosno za nastajanje samoorganizacije.

# VIII PROCENA PONAŠANJA ENTROPIJE

U prethodnom paragrafu smo videli da se entropija posmatranog sistema mora računati numerički.
Ovde ćemo izvršiti neke aproksimacije koje će nam dati mogućnost da dodjemo do eksplicitnog izraza za entropiju.

Pretpostavićemo da je:

$$W_1(\vec{k},t) + W_2(\vec{k},t) \ll 1$$
$$\ln\left[1 + W_1(\vec{k},t) + W_2(\vec{k},t)\right] \approx 0 \tag{8.1.}$$

Lako se možemo uveriti da u fizičkom smislu ovaka aproksimacija odgovara prelazu od Boze-Ajnštajnove na Maksfel--Bolcmanovu statistiku.
Posle ovake aproksimacije sistem (7.9.) postaje:

$$a_{11} \ln W_1(\vec{k},t) + a_{21} \ln W_2(\vec{k},t) = -\beta E_1(\vec{k})$$
$$a_{12} \ln W_1(\vec{k},t) + a_{22} \ln W_2(\vec{k},t) = -\beta E_2(\vec{k}) \tag{8.2.}$$

gde su koeficijenti $a_{ij}$ dati sa:

$$a_{11} = \frac{\partial W_1(\vec{k},t)}{\partial W_1(\vec{k},o)} \; ; \qquad a_{21} = \frac{\partial W_2(\vec{k},t)}{\partial W_1(\vec{k},o)}$$
$$a_{12} = \frac{\partial W_1(\vec{k},t)}{\partial W_2(\vec{k},o)} \qquad a_{22} = \frac{\partial W_2(\vec{k},t)}{\partial W_2(\vec{k},o)} \tag{8.3.}$$

odnosno s obzirom na (7.11.) je:

$$a_{11} = \lambda_2^{(1)}(\vec{k},t) + \lambda_4^{(1)}(\vec{k},t)\sqrt{\frac{W_2(\vec{k},o)}{W_1(\vec{k},o)}}$$

$$a_{12} = \lambda_3^{(1)}(\vec{k},t) + \lambda_4^{(1)}(\vec{k},t)\sqrt{\frac{W_1(\vec{k},o)}{W_2(\vec{k},o)}}$$

$$a_{21} = \lambda_2^{(2)}(\vec{k},t) + \lambda_4^{(2)}(\vec{k},t)\sqrt{\frac{W_2(\vec{k},o)}{W_1(\vec{k},o)}} \qquad (8.4.)$$

$$a_{22} = \lambda_3^{(2)}(\vec{k},t) + \lambda_4^{(2)}(\vec{k},t)\sqrt{\frac{W_1(\vec{k},o)}{W_2(\vec{k},o)}}$$

Rešenje sistema (8.2.) u aproksimaciji $\theta \to \infty$ su data sa:

$$\left[\overline{W_2}(o)\right]_{1,2} = \frac{B}{A} \pm \sqrt{\left(\frac{B}{A}\right)^2 - A\left(\frac{C}{A}\right)^2}$$

$$\left[\overline{W_1}(o)\right]_{1,2} = \frac{c_2-c_1}{a_1c_2-a_2c_1} - \frac{b_1c_2-b_2c_1}{a_1c_2-a_2c_1}\left[\frac{B}{A} \pm \sqrt{\left(\frac{B}{A}\right)^2 - A\left(\frac{C}{A}\right)^2}\right]$$

$$a_1 = \lambda_2^{(1)}(\vec{k},t)\ ; \quad b_1 = \lambda_3^{(1)}(\vec{k},t)\ ; \quad c_1 = \lambda_4^{(1)}(\vec{k},t) \qquad (8.5.)$$

$$a_2 = \lambda_2^{(2)}(\vec{k},t)\ ; \quad b_2 = \lambda_3^{(2)}(\vec{k},t)\ ; \quad c_2 = \lambda_4^{(2)}(\vec{k},t)$$

$$A = \left(b_1 - a_1\frac{b_1c_2-b_2c_1}{a_1c_2-a_2c_1}\right)^2 + 4c_1^2\ \frac{b_1c_2-b_2c_1}{a_1c_2-a_2c_1}\ ;$$

$$B = \left(b_1 - a_1\frac{b_1c_2-b_2c_1}{a_1c_2-a_2c_1}\right)\left(1 - a_1\frac{c_2-c_1}{a_1c_2-a_2c_1}\right) + 2c_1^2\,\frac{c_2-c_1}{a_1c_2-a_2c_1}$$

(8.5.)

$$C = 1 - a_1\frac{c_2-c_1}{a_1c_2-a_2c_1}$$

Kao što se vidi, za svaku od verovatnoća $W_1$ i $W_2$ postoje po dva rešenja tako da sistem ima dva izraza za entropiju koji su sledećeg oblika:

$$\overline{S}_{1,2} = \frac{k_B}{\theta}\sum_{\vec{k}} \frac{\bar{a}_{22}E_1 - \bar{a}_{21}E_2}{\bar{a}_{11}\bar{a}_{22} - \bar{a}_{12}\bar{a}_{21}}\, e^{-1/\theta\cdot\frac{\bar{a}_{22}E_1-\bar{a}_{21}E_2}{\bar{a}_{11}\bar{a}_{22}-\bar{a}_{12}\bar{a}_{21}}} +$$

(8.6.)

$$+\frac{\bar{a}_{11}E_2 - \bar{a}_{21}E_1}{\bar{a}_{11}\bar{a}_{22} - \bar{a}_{12}\bar{a}_{21}}\, e^{-\frac{1}{\theta}\cdot\frac{\bar{a}_{11}E_2-\bar{a}_{12}E_1}{\bar{a}_{11}\bar{a}_{22}-\bar{a}_{12}\bar{a}_{21}}}$$

Indeksi "1" i "2" kod $\overline{S}$ dolaze od toga što koeficijenti $\bar{a}_{ij}$ koji su dati sa:

$$\bar{a}_{11} = \lambda_2^{(1)}(\vec{k},t) + \lambda_4^{(1)}(\vec{k},t)\sqrt{\frac{\overline{W}_2(\vec{k},o)}{\overline{W}_1(\vec{k},o)}}$$

$$\bar{a}_{12} = \lambda_3^{(1)}(\vec{k},t) + \lambda_4^{(1)}(\vec{k},t)\sqrt{\frac{\overline{W}_1(\vec{k},o)}{\overline{W}_2(\vec{k},o)}}$$

(8.7)

$$\bar{a}_{21} = \lambda_2^{(2)}(\vec{k},t) + \lambda_4^{(2)}(\vec{k},t)\sqrt{\frac{\overline{W}_2(\vec{k},o)}{\overline{W}_1(\vec{k},o)}}$$

$$\bar{a}_{22} = \lambda_3^{(2)}(\vec{k},t) + \lambda_4^{(2)}(\vec{k},t)\sqrt{\frac{\overline{W}_1(\vec{k},o)}{\overline{W}_2(\vec{k},o)}}$$

imaju po dve vrednosti u skladu sa formulama (8.5.).

Dobijeni izraz (8.6.) ukazuje na mogućnost da u izvesnim trenucima vremena entropija postaje ravna nuli. To se očigledno dogadja u onim slučajevima kada je:

$$\overline{a_{22}}E_1 - \overline{a_{21}}E_2 > 0; \quad \overline{a_{11}}E_2 - \overline{a_{12}}E_1 > 0; \quad \overline{a_{11}}\,\overline{a_{22}} - \overline{a_{12}}\,\overline{a_{21}} \rightarrow +0 \quad (8.8.)$$

Ovaj zaključak je veoma značajan jer pad entropije u nulu označava maksimalni priliv informacije (što je manja entropija to je veća informacija).
Ovi prilivi informacije (informacioni impulsi) mogu da izazovu pojavu privilegovanih reakcija u sistemu, jer oni daju "komandu" da se iz haotičnog niza procesa izvrše samo neki odredjeni procesi.

# ZAKLJUČAK

U ovom radu analizirana je entropija dvokomponentne gasne smeše u kojoj čestice komponenata medjusobno interaguju i njihov broj se ne održava. Pokazano je da entropija ovakog sistema predstavlja periodičnu funkciju vremena sa prigušenjem. U opštem slučaju eksplicitni izraz za entropiju ne može se naći bez numeričkog računa. U aproksimaciji koja odgovara prelasku od Boze-statistike na Bolcmanovu statistiku eksplicitni izraz za entropiju je nadjen. Ispostavilo se da postoje dve ravnotežne vrednosti za entropiju.
Takodje je važno da obe ravnotežne vrednosti mogu da višekratno u vremenu postaju ravne nuli što sa svoje strane znači da u tim trenucima sistem prima "komande" za samoorganizaciju.

LITERATURA

1. E. Hadžiselimović "Uloga eksitonskog mehanizma u organizaciji molekulskih sistema" Novi Sad, 1981.

2. I. Prigožin, G. Nikolis, UFN,109,3,1973.

3. M. Eigen, Samoorganizacija materije i evolucija bioloških makromolekula, Mir, Moskva, 1973.

4. V. M. Agranovič, Teorija eksitona,Nauka,Moskva, 1968.

5. A. S. Davodov, Teorija čvrstog tela,Nauka,Moskva,1976.

6. E. Hadžiselimović,M.M. Marinković,B.S.Tošić,Phys.Stat. Sol. (b) 1,100 (1980)