

O. LÄHTÖKOHDAT

0.1 TAVOITTEET

Teorian tarve

- (1) Usein on $N \sim N_A \approx 6 \times 10^{23}$ hiukasta (yksi mooli)
- \Rightarrow tarkka mikrosk kuvailu (liikkeitätöt...) ei onnistu
- \Rightarrow todennäköisyyslaskenta & tilastomatematiikka ("STATISTINEN")
- \Rightarrow päädytään tarkastelemaan keskiarvoja:

$$\langle \text{MIKROSKOPIA} \rangle \xrightarrow[\text{(*)}]{\text{miten?}} \underbrace{P, V, T, \dots}_{\text{MAKROSKOPIA}}$$

- (2) Tutkittava järjestelmä kontaktissa toisen kanssa
- \Rightarrow ongelma: kontakti monimutkainen mikrotasolla (abstraanset prosessit...)
- \Rightarrow kuvattavissa muutamalla parametrilla! (ei ole mitenkään itsestään selvää)

Historiallisesti

- 1800: termodynaamiset (TD), empiiriset lainalaisuudet ilman mikroskooppista kuvaa aineesta
- 1850: statistinen mekaniikka (SM) \longrightarrow empiiristen havaintojen selittäminen oleketusta mikroskopiasta
- 1900: kvanttimekaniikka \Rightarrow "oikea" mikroskopia \Rightarrow TD & SM ideoiden vahvistuminen + sovelluksia
- 2000: kollektiiviset ilmiöt, kompleksiset systeemit, epätasapainoilmiöt, laskennallinen fysiikka

Tämä kurssi

ESITETÄÄN KURSILLA RINNAKKAIN

"Statistinen fysiikka = TD + SM"

(Jatkokurssi = Monen kappaleen ilmiöt FYS 615)

2

Makroskooppisia systeimejä & ilmiöitä

KIINTEÄ AINE (tiheää, järjestynyt kiderakenne)

kidevirheet, magnetismi, hilavärähtelyt, johtavuuselektronit, ...

NESTE (epäjärjestynyt, tiheää)

olomuodonmuutokset

huom: mikrosk teoria vaikea

KAASU (epäjärjestynyt, harvaa)

lämpökapasiteetti, kokoonpuristuvuus

ideaalikaasu & reaalikaasu

FLUIDIT

MUITA

mustan kappaleen säteily, varhainen maailmankäilyys,

suprajohtavuus, suprajohtavuus, BEC,

plasma, polymeerit, amorfiset materiaalit, ...

Tavoite:

Haluamme rakentaa yleisen koneiston, jolla pääsemme käsiksi tällaisiin ilmiöihin.

0.9. MIKROTILAT JA MAKROTILAT

Mikrotila = systeemin mikroskooppinen tila eli

täydellinen kuvaus hiukkastasolla

Esim. * klassinen kaasu: $6N$ parametria (liikemäärä ja paikkakoordinaatit)

* kvanttimekaaninen tila \longleftrightarrow kvanttiluvut

Makrotila = systeemin makroskooppinen tila, jonka määräävät

muutamien havaittavien suureiden arvot

Esim. * klassinen kaasu: T, V, N

\uparrow TD muuttujat

* magneetti: T, B, N

Huom. Yhtä makrotilaa vastaa monta mikrotilaa.

0.3. MIKROTILAT LÄHEMMIN - KVANTTMEKANIIKAN MUISTELUA

Kurssi Kvanttimekaniikka I ei kuulu tämän kurssin lähtötaasovaatimukseen. Matkan varrella tarvitsemme kuitenkin kvanttimekaniikasta muutamain keskeisen idean ja "peruskurssitasoisen faktan".

Järjestelmän energiatilojen kvantittuminen

Äärelliseen tilavuuteen suljetun (idealisaatio!) hiukkassysteemin

energia E (sisäenergia) kvantittuu eli saa systeemin mikrotiloja r vastaavia diskreettejä arvoja E_r .

↑ KVAANTTILAT ↔ KVAANTTILUVUT

↑ SCHRÖDINGERIN YHTÄLÖSTÄ ...

Mikrotilojen energiat E_r riippuvat mm. tilavuudesta V ja hiukkasten lukumäärästä N eli $E_r = E_r(V, N)$.

Joitakin kursilla vastaan tulevia erikoistapauksia:

Hiukkanen laatikossa

Kuutionmuotoiseen laatikkoon suljetun eli potentiaalissa

$$U(x, y, z) = \begin{cases} 0, & \text{kun } 0 < x < L, 0 < y < L, 0 < z < L \\ +\infty & \text{muualla} \end{cases}$$

asuvan pistemäisen m -massaisen hiukkasen (stationaariset)

energiatilat ovat

$$\boxed{E_{\vec{k}} = \frac{\hbar^2 k^2}{2m}, \quad \vec{k} = \frac{\pi}{L} (n_x, n_y, n_z)} \quad (0.1)$$

$$n_x, n_y, n_z = 1, 2, 3, 4, \dots$$

Muistamme, että mahdolliset aaltovektorin \vec{k} arvot ovat analogiset kolmeulotteisen aaltoyhtälön $\nabla^2 \phi + k^2 \phi = 0$ ratkaisujen kanssa seisovien aaltojen (joille $\phi(x, y, z) = 0$ kuution reunoilla) tapauksessa.

Selvästi on $E_{\vec{k}} = E_{\vec{k}}(L) = E_{\vec{k}}(V)$.

[Tässä siis on $E_r \rightarrow E_{\vec{k}}$
eli $r = \vec{k} \equiv (k_x, k_y, k_z)$]

4

Harmoninen värähtelijä

Potentiaalissa (1-dim)

$$U(x) = \frac{1}{2} Kx^2$$

elävän m -massaisen hiukkasen mahdolliset energiat ovat

$E_n = (n + \frac{1}{2}) \hbar \omega, \quad n = 0, 1, 2, 3, \dots$ $\omega = \sqrt{K/m}$	(0.2)
---	-------

Magneettinen dipoli

Olkoon hiukkasella magneettinen momentti $\vec{\mu}$, jonka pituus siis on $\mu = |\vec{\mu}|$. Ulkoisessa magneettikentässä \vec{B} sen energia on $-\vec{\mu} \cdot \vec{B}$. Maailma on kuitenkin kvanttimekaaninen ja dipolilla (spin- $\frac{1}{2}$ -dipolilla) on vain kaksi mahdollista energiatilaa:

$E_{\uparrow} = -\mu B$	(spin "ylös")	↑	↑	(0.3)
$E_{\downarrow} = +\mu B$	(spin "alas")	↓	↑	

Useamman hiukkasen systeemit

Yllä esimerkkeinä kolme yhden hiukkasen systeemiä. Jos useamman hiukkasen systeemissä hiukkaset ovat oleellisesti keskenään vuorovaikuttamattomia, voidaan systeemin mikrotila jollain hetkellä ilmaista kirjoittamalla kunkin yksittäisen hiukkasen tila.

Esim. Kymmenen dipolin systeemillä on 2^{10} mikrotilaa, esim:

(N=10)	↑↑↑↑↑↑↑↓↓↓	$E_a = (-7+3)\mu B = -4\mu B$
	↑↓↓↓↓↓↓↓↓	$E_b = (-1+9)\mu B = +8\mu B$
	↓↑↓↓↓↓↓↓	$E_c = (-1+9)\mu B = +8\mu B$

Huom. Aina ei monihiukkastilaa voi esittää näin suoraviivaisesti yksihiukkastilojen avulla.

0.4 MIKROTILAT - TODENNÄKÖISYYSLASKENTAA

Kurssilla tarkastellaan kahdenlaisia fyysikaalisia järjestelmiä: sellaisia joissa (1) kaikki saavutettavissa olevat mikrotilat

ovat yhtä todennäköisiä,

ja niitä joissa (2) näin ei ole eli mikrotiloilla on jokin todennäköisyysjakauma (johon haluamme päästä kokeiksi).

Todennäköisyyslaskennan käyttöistä esimerkkien valossa:

(1) Rahanheitto

Heitetään kolikkoa N kertaa. Kullekin yksittäiselle heitolle tulosten todennäköisyys on $p_+ = \frac{1}{2}$ (kruuna) ja $p_- = \frac{1}{2}$ (klaava).

Monellako tavalla saadaan n kruunaa ja $N-n$ klaavaa?

$w(n)$

$N=1$	$n=0$	\square	$w(0) = 1$	$\Rightarrow p(0) = w(0)/\Sigma = \frac{1}{2}$
	$n=1$	\boxplus	$w(1) = 1$	$\Rightarrow p(1) = w(1)/\Sigma = \frac{1}{2}$
			$\Sigma = 2$	

normitus: $\sum_{n=0}^N P(n) = 1$

$N=2$	$n=0$	$\square\square$	$w(0) = 1$	$\Rightarrow p(0) = \frac{1}{4}$
	$n=1$	$\square\boxplus \quad \boxplus\square$	$w(1) = 2$	$\Rightarrow p(1) = \frac{1}{2}$
	$n=2$	$\boxplus\boxplus$	$w(2) = 1$	$\Rightarrow p(2) = \frac{1}{4}$
			$\Sigma = 4$	

Helposti nähdään, että yleisesti N

$$w(n) = \frac{N!}{n!(N-n)!} = \binom{N}{n} \quad \Sigma = 2^N$$

Kertoma $N! \equiv 1 \cdot 2 \cdot 3 \dots N$ ($0! = 1$) tulee kurssilla tutuksi.

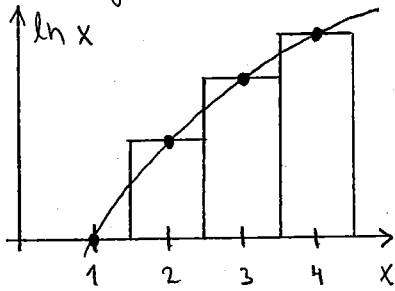
Suurilla N osoittautuu hyödylliseksi Stirlingin approksimaatio

$\ln N! \sim N \ln N - N$, kun $N \gg 1$ (0.4)

Harj: Mikä on $\ln \binom{N}{n}$:n johtava käyttäytymisen kun $1 \ll n \ll N$?

6

Stirlingin kaavan (0.4) "todistus":



(erittäin hyvä
approksimaatio
kun $N > 100$)

$$\ln N! = \ln(1 \cdot 2 \cdot 3 \cdots N)$$

$$= \ln 1 + \ln 2 + \ln 3 + \dots + \ln N$$

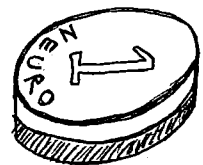
$$= \sum_{x=1}^N \ln x \approx \int_1^N dx \ln x$$

$$= \int_1^N (x \ln x - x) = \underbrace{N \ln N - N + 1}$$

MERKITYKSETTÖN SUURILLA N

(2) Väärän rahan heitto

Jos kolikko onkin painolettua siten, että klaava on c kertaa niin todennäköinen kuin kruuna, saamme



$$p(n) = \tilde{w}(n) / \tilde{Z}(N)$$

$$\tilde{w}(n) = w(n) \cdot 1^n \cdot c^{N-n} \quad (\text{missä } w(n) \text{ kuten edellisellä sivulla})$$

Normitusehto $\sum_n p(n) = 1$ antaa $\tilde{Z}(N) = \sum_{n=0}^N \tilde{w}(n)$.

Keskiarvo N heitolle:

$$\langle n \rangle = \sum_n n p(n)$$

Hajontaa keskiarvon ympärillä mittaa n :n toinen momentti

$$(\Delta n)^2 \equiv \langle (n - \langle n \rangle)^2 \rangle = \sum_n (n - \langle n \rangle)^2 p(n)$$

joka voidaan myös kirjoittaa muotoon

$$\langle (n - \langle n \rangle)^2 \rangle \equiv \langle n^2 - 2n\langle n \rangle + \langle n \rangle^2 \rangle$$

$$= \langle n^2 \rangle - 2\langle n \rangle \langle n \rangle + \langle n \rangle^2 = \langle n^2 \rangle - \langle n \rangle^2$$

Edelleen, jos $f = f(n)$, on sen keskiarvo

$$\langle f \rangle = \sum_n f(n) p(n)$$

ja yleensä $\langle f \rangle \neq f(\langle n \rangle)$.

Huom. Merkinnät:

LUENNOT	KURSSIKIRJA
$\langle E \rangle$	\bar{E}
$\langle (E - \langle E \rangle)^2 \rangle$	$\overline{(E - \bar{E})^2}$

1. TERMODYNAMIKAN PERUSTEET

On mukasia, esitetäänko makroskooppinen termodynamiikka ensin vaikeasta mikroskopiasta lähtevän statistisen mekaniikan yhteydessä. TD:n koneistoa voi (silloin kun se riittää) käyttää ilman SM:ää (joka tarvitaan joidenkin ilmiöiden selittämiseen). Lisäksi TD antaa tuloksia järjestelmille, joiden SM on lään vaikea ratkaistavaksi.

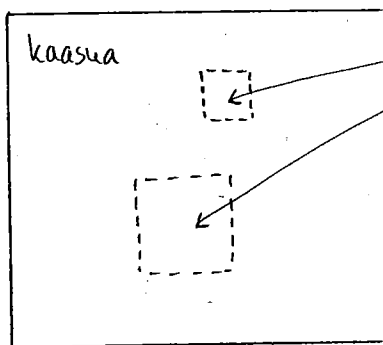
1.1. TERMODYNAAMISET MUUTTUJAT JA TASAPAINO

Määritelmä

Termodynaamiset muuttujat ovat makroskooppista järjestelmää kokonaisuutena (ei siis sen mikroskooppista rakennetta) ja sen makrotilan karakterisoivia suureita.

Tavallisesti riittää tarkastella kahdenlaisia suureita A:

- * ekstensivisiä: verrannollista ainemäärään eli $A \propto N$
- * intensivisiä: jotka eivät riipu ainemäärästä ($A \neq A(N)$)
kun tarkastellaan järjestelmän eri kokaisia osia; esim.



samat $T, P \Rightarrow$ intensiivisiä
eri $N, V \Rightarrow$ ekstensiivisiä

Tällä kurssilla vastaan tulevia TD suureita ovat:

ekstensivisiä: N, V, E, S, M

ENTROPIA \uparrow

\uparrow MAGNETOITUMA

intensiivisiä:

$T, P, \rho = \frac{N}{V}, B, \mu$

TIHEYS \uparrow

MAGNETIKELTÄ \uparrow

\uparrow

KEMIAALLINEN POTENTIAALI

8

Määritelmä

Termodynaaminen tasapaino (tila), jatkossa TDTP:

- (i) TD muuttujat ajasta riippumattomia ("steady state") JA
- (ii) systeemissä ei makroskooppisia virtoja (esim. lämpövirtoja).

mikä implikoi seuraavat ehdot:

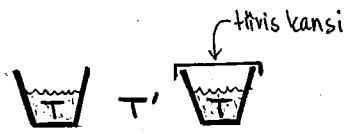
$$\text{koko systeemissä} \left\{ \begin{array}{ll} T = \text{VAKIO} & \text{termiäinen tasapaino} \\ P = \text{VAKIO} & \text{mekaaninen tasapaino} \\ \mu = \text{VAKIO} & \text{kemiallinen tasapaino} \end{array} \right.$$

Huom.

- * Aika, joka kuluu TDTP:oon pääsemiseen = relaksaatioaika
- * Relaksaatioajat voivat olla hyvin pitkiä.

Esim.

(1) Kuupi kupritinen tasapainoon nopeakkuus?



(2) Taulu kylmävarastosta seinälle.

(3) Timantti.

(4) Biosysteemit, esim. ihminen.

1.2. TILAMUUTTUJAT, TILANFUNKTIOT, TILANYHTÄLÖT

Määritelmä

Tilamuuttujat = valitut TD ^(suureet) muuttujat Y_i , jotka määrittävät systeemin makrotilan (Y_1, Y_2, \dots, Y_M) .

Tilanfunktiot = TD suureet F_j , joiden arvo riippuu vain makrotilasta eli $F_j = F_j(Y_1, Y_2, \dots, Y_M)$.

Tilanyhtälö = mitattavien TD muuttujien riippuvuus toisistaan, kirjoitettavissa muotoon $f(Y_1, Y_2, \dots, Y_M) = 0$.

mitattu riippuvuus TAI johdettu/arvattu yhtälö TAI numeerisesti laskettu käyrä

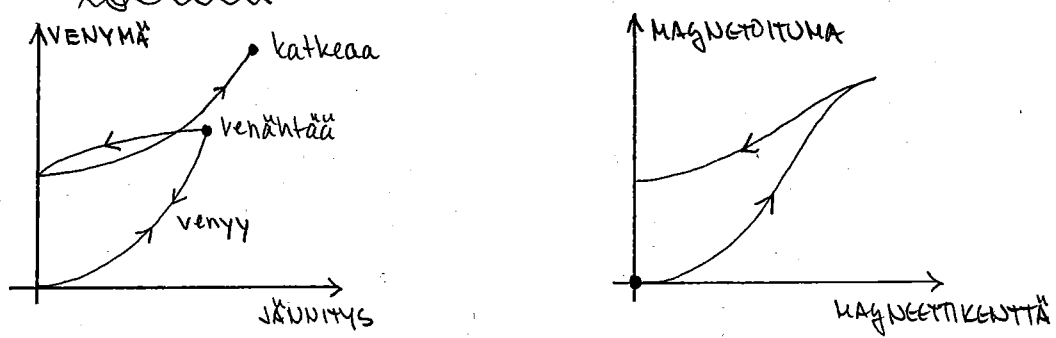
Esim.

- (1) ideaalikaasun tilanyhtälö: $PV - Nk_B T = 0$
- (2) van der Waalsin tilanyhtälö: $(P + a \frac{N^2}{V^2})(V - bN) - Nk_B T = 0$
- (3) viriaalilyhtälö: $PV - Nk_B T [1 + \frac{N}{V} B_2(T) + \frac{N^2}{V^2} B_3(T) + \dots] = 0$
- (4) kärkeän kpleen tilanyhtälö: $V = V_0 (1 + \alpha T - \beta P)$

LÄMPÖLAAJENEMISKERROIN α
 KOKOONPURISTUVUUS β

Huom.

- * TDTP:ssa tilanfunktion arvo riippuu ainoastaan tasapainotilasta, ei historiasta (siltä miten tultu TDTP:oon).
- * Joskus kuvailu yksinkertaisella tilanyhtälöllä ei riitä, syynä hysteresis (tilan riippuvuus historiasta), esim:



Hysteresis-ilmiön tarkempi kuvailu ei tällä kurssilla.

(E, V, N) - systeemit

Jatkossa tarkastellaan usein järjestelmiä, joiden TDTP-tilan riittää kunnittamaan kolme muuttujaa: E, V, N. Näitä ovat mm fluidit (kaasut & nestet), tutuimpina esimerkkeinä klassinen ideaalikaasu, jolle (lukio, peruskurssit)

$E = \frac{3}{2} Nk_B T$	Joulen laki	(1.1)
$PV = Nk_B T$	Ideaalikaasun tilanyhtälö	(1.2)

eli jos tilamuuttujat E, V, N tiedetään tarkasteltavalle TDTP-tilalle, voidaan tilanfunktiona ratkaista T ja V. Yhtä hyvin voimme valita muuttujiksi P, V, T, jolloin niiden määräämän TDTP-tilan funktioita ovat E ja N.

Perusprosessit

Järjestelmä voi siirtyä makrotilasta toiseen kolmella tavalla, esim. pitämällä jokin tilamuuttuja vakiona:

ISOTHERMINEN: T vakiona

ISOBÄÄRINEN: P vakiona

ISOVOLYMIINEN: V vakiona

ADIADAATTINEN: lämpöä ei siirry

Muita tärkeitä prosessityyppejä ovat:

SPONTAANI: tapahtuu ilman ulkoisten ehtojen muuttamista

REVERSIBELI: (1) kvasistaattinen = pienin askelin TDTP-tilojen kautta etenevä (tilanyhtälo voimassa!) JA
(2) ilman hysteresis-ilmiöitä

IRREVERSIBELI: ei-reversibeli (esim. nopeat muutokset)

1.3. PÄÄSÄÄNNÖT

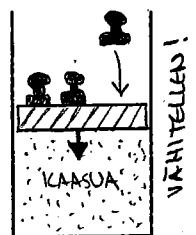
Tarkastellaan selkeyden vuoksi (E, V, N) -systemiä.

Olkoon aluksi N = VAKIO.

Järjestelmään tehty (mekaaninen) työ on

$$\boxed{dW \stackrel{REV}{=} -P dV} \quad (1.3)$$

↑ ↑ TILANFUNKTIOITA



Merkintä d : tehty työ W ei ole järjestelmän ominaisuus
 $\Rightarrow dW$ ei ole eksakti differentiaali (dV on)

Yhtälo (1.3) on kuitenkin idealisaatio, joka pätee vain reversibelille prosessille (\Rightarrow "REV").

Irreversibelille (nopealle) puristukselle

$$\boxed{dW \stackrel{IRREV}{>} -P dV} \quad (1.4)$$

↑ MIKSI NÄIN PÄIN?

männän alle tihentyneä \Rightarrow tilanyhtälo ei voimassa



Tarkastellessamme fysikaalisia prosesseja (esim. $T = \text{vakio}$, $N = \text{vakio}$, ...) havaitsimme usein, että $dE \neq \delta W$. Näiden erotusta kutsumme järjestelmän saamaksi lämmöksi δQ eli

1. pääsääntö (TD I)

Infinitesimaalisille muutoksille

$$\boxed{dE = \delta Q + \delta W} \quad (1.5)$$

minkä kirjoitamme makroskooppisille prosesseille muodossa

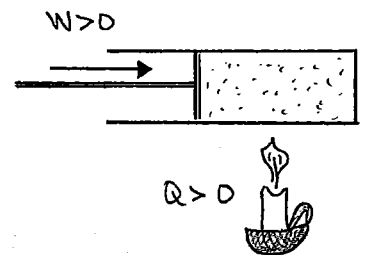
$$\boxed{\Delta E = Q + W} \quad (1.6)$$

missä siis

E = systeemin sisäenergia

Q = systeemin saama lämpö

W = systeemin tehty työ



Huom.

Jotssain kirjoissa $W \rightarrow \Delta W$, $Q \rightarrow \Delta Q$ ja myös $W \rightarrow -W$.

Käsitte "lämpö" ei riitä tekemään TD:stä käyttökelpoista teoriaa vaan tarvitaan "suuri harppaus": Haluamme kirjoittaa myös δQ :n eksaktin differentiaalilin avulla:

Entropia (termodynaaminen määttelämä)

Infinitesimaaliselle reversibelille prosessille lämpötilassa T

$$\boxed{\delta Q^{\text{REV}} = T dS} \quad (1.7)$$

missä entropia S on ekstensivinen tilanfunktio.

Mitä sitten on lämpötila T ? Toistaiseksi vielä vain suure, jota kaasulämpömittarilla mitataan...

Kaikkille TDTP-tilojen välisille muutoksille ($N = \text{vakio}$ jne.)

$$(1.3), (1.5), (1.7) \Rightarrow \boxed{dE = T dS - P dV} \quad (1.8)$$

↑ ↑ ↑ ↑ ↑
KAIKKI
TILAFUNKTOITA!

(12)

lisäksi voimme päätellä, että

$$dE = dQ + dW \quad \text{aina}$$

$$dE = TdS - PdV \quad \text{aina}^{(*)}$$

$$dW > -PdV \quad \text{irrev.}$$

$$\Rightarrow \boxed{dQ^{\text{irrev}} < TdS} \quad (1.9)$$

(*) Kun järjestelmän makrotason käyttäytymisen luvoamiseen riittävät nämä TD suhteet

Prosessien suunta:

2. pääsääntö (TDII)

luonnollisessa prosessissa eristetyyn järjestelmään entropia kasvaa:

$$\boxed{\frac{dS}{dt} \geq 0} \quad (t = \text{aika}) \quad (1.10)$$

Erityisesti

$$\boxed{\int_{t \rightarrow \infty} S_{\text{MAX}} = S_{\text{TDTP}}} \quad (1.11)$$

3. pääsääntö (TDIII)

Nollalämpötilassa entropia häviää (Nernstin teoreema) eli

$$\boxed{\int_{T \rightarrow 0} S \rightarrow 0} \quad (1.12)$$

Joskus halutaan mainita erikseen myös triviaali

0. pääsääntö

Jos systeemi A on TDTP:ssä systeemien B ja C kanssa, ovat myös B ja C keskenään TDTP:ssä.

Huom.

Edellä esitetyt määritelmät/käsitteet/pääsäännöt osoittautuvat käyttökelpoisiksi. Näiden järkevyyttä voidaan perustella mikroskoopiasta (luku 9a). Kuitenkaan esim TDII:a ei voi täsmällisesti johtaa muista "luonnonlaeista" (huom. erityisesti "ajan suunta").

Yleistys: muuttujana myös hiukkasluku

Jos $N \neq \text{vakio}$, yleistyy (1.8) muotoon

$$\boxed{dE = TdS - PdV + \mu dN} \quad (1.13)$$

↑ kemiallinen potentiaali (onneksi nimivalinta - tärkeä suure esim. hiukkasfysiikassa)

1.4. VASTEFUNKTIOT (eli responsifunktiot)

kuvaavat järjestelmän vastetta (eli responsia) ulkoisesti kontrolloitavien parametrien muutoksiin. Oletetaan alla reversäbeliisyys ja lisäksi että $N = \text{VAKIO}$.

Lämpökapasiteetti

VAKIOTILAVUUDESSA:

$\overset{\text{vaste}}{\delta Q} = \overset{\text{vastefunktio (vastekerroin)}}{\underset{\text{ulkoisen muutoksen}}{C_V}} dT \Rightarrow dE = C_V dT \Rightarrow C_V = \left(\frac{\partial E}{\partial T}\right)_{V,N}$ (1.14)

$dE = \delta Q + \delta W$
 REV $\rightarrow \delta Q - PdV$
 $dV=0 \rightarrow \delta Q$

Toisaalta: $\delta Q^{\text{REV}} = Tds \Rightarrow C_V = T \left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_{V,N}$

VAKIOPAINEESSA:

$\delta Q = C_P dT \Rightarrow dE + PdV = C_P dT$

$dE^{\text{REV}} = \delta Q - PdV$

$C_P = \left(\frac{\partial E}{\partial T}\right)_{P,N} + P \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_{P,N}$ (1.15)

Toisaalta $\delta Q^{\text{REV}} = Tds \Rightarrow C_P = T \left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_{P,N}$

Huom! Lämpökapasiteetti siis riippuu lämmitystavasta ($C_P \neq C_V$).

Ominaislämpö: $c_v = \frac{1}{m} C_V$. Usein $C_V \rightarrow C_V^{\text{mol}} = \frac{N_A}{N} C_V$.

Kokoonpuristuvuus (kompressibiliteetti)

ISOTERMINEN: $\alpha_T = -\frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_{T,N}$ (1.16)

ADIABAATTINEN: $\alpha_S = -\frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_{S,N}$

Lämpölaajenemiskerroin

VAKIOPAINEESSA: $\alpha = \frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_{P,N} \equiv \frac{1}{\beta} \left(\frac{\partial \beta}{\partial T}\right)_P$ $\beta = N/V$ (1.17)

Huom.

Ajasta riippuvat, epätasapainotilojen relaksoitumista kuvaavat responsit ovat laudatur-kurssin (MoKa) asiaa.

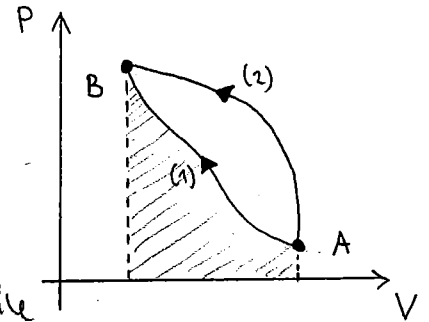
Sovelluksia:

1(a) KLASSESEN IDEAALIKAASUN PROSESSIT

Reversitbeli puristus (N=vakio):

$$dW^{REV} = -PdV$$

$$W_{(1)} = - \int_{(1)} PdV < - \int_{(2)} PdV = W_{(2)}$$



eli työ W riippuu tiestä myös reversitbelille prosessille (koska W ei ole tilanfunktio). Sen sijaan kaasun sisäenergian muutos riippuu vain päätepisteistä A ja B:

$$\Delta E_{(1)} = \Delta E_{(2)} = E_B - E_A \stackrel{(1.1)}{=} \frac{3}{2} Nk_B (T_B - T_A) \stackrel{(1.2)}{=} \frac{3}{2} (P_B V_B - P_A V_A)$$

Edelleen (TDI): $\Delta E = Q + W \Rightarrow Q_{(1)} > Q_{(2)}$.

Jos puristus on isoterminen, saamme

$$W = - \int_{V_A}^{V_B} PdV \stackrel{(1.2)}{=} - \int_{V_A}^{V_B} \frac{Nk_B T}{V} dV \stackrel{N=VAKIO, T=VAKIO}{=} - Nk_B T \int_{V_A}^{V_B} \frac{dV}{V} = Nk_B T \ln \frac{V_A}{V_B}$$

Ideaalikaasun adiabaattisessa prosessissa taas

$$\begin{cases} dQ = 0 \Rightarrow dE^{REV} = -PdV = -(C_p - C_v) \frac{T}{V} dV \\ E = E(T) \Rightarrow dE = C_v dT \end{cases} \quad \begin{matrix} \nearrow \\ \text{IDEAALIKAASULLE} \end{matrix} \begin{cases} C_v \stackrel{(1.14)}{=} \frac{3}{2} Nk_B \\ C_p \stackrel{(1.15)}{=} \frac{5}{2} Nk_B \end{cases}$$

$$\Rightarrow (C_p - C_v) T \frac{dV}{V} = C_v dT$$

$$\Rightarrow \frac{dT}{T} = \left(1 - \frac{C_p}{C_v}\right) \frac{dV}{V} \stackrel{\text{INTEGR.}}{\Rightarrow} \ln T = \left(1 - \frac{C_p}{C_v}\right) \ln V + \text{VAKIO}_1$$

$$\Leftrightarrow \ln PV^{C_p/C_v} = \text{VAKIO}_1$$

\Rightarrow ideaalikaasun "adiabaattinen tilanyhtälö": $PV^{C_p/C_v} = \text{VAKIO}$

Huom.

Kolme tapaa kirjoittaa (1.2):

$$PV = Nk_B T$$

$$k_B \approx 1.3805 \times 10^{-23} \text{ J/K}$$

$$PV = nRT$$

$$R = N_A k_B \approx 8.3143 \text{ J/K mol}$$

$$PV = NT$$

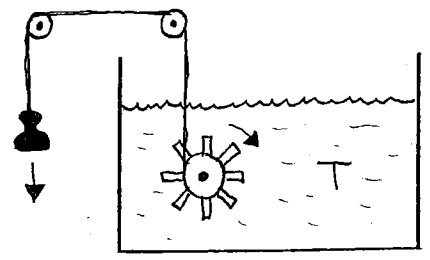
jos valitaan $[T] = [E]$ jolloin $k_B = 1$

} SI-yksiköissä

1(b) CARNOT'N KERTO JA TOINEN PÄÄSÄÄNTÖ

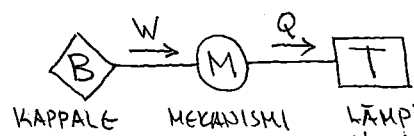
Mekaaninen työ lämmöksi

Onnistuu helposti, esim punnuksen makroskooppinen liike → nesteeseen molekyylien mikroskooppinen liike



"The kind of motion we call heat" (Clausius 1857)

Kaaviona:

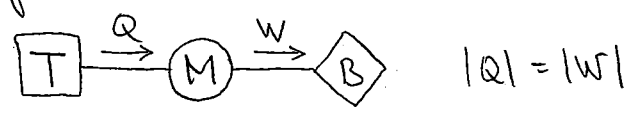


$|W| = |Q|$ o.k.

KAPPALE MEKANISMI LÄMPÖKYLPI
- hyvin suuri termodynaaminen järjestelmän
- pysyy lämpötilassa T

Lämpö työksi ??

"Täydellinen kone" (mekanismi) mahdollistaisi:



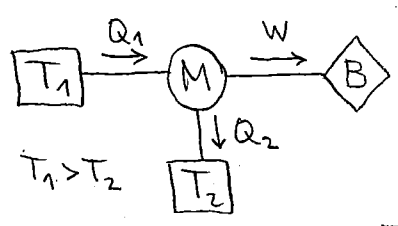
jolloin olisi $\Delta S^{TOT} = \Delta S^{KYLPI} = -|Q|/T < 0 \Leftrightarrow$ TDII

Vrt. yllä oleva esimerkki: Mekanismin pitäisi valita nesteestä kullakin hetkellä "oikeaan" suuntaan liikkuvat molekyylit pyörittämään ratasta ja siten nostamaan punnusta ⇒ Tarvittaisiin "Maxwellin demoni" (≠, tietävästi).

Huom.

luonnollisesti koneen M on oltava prosessin jälkeen samassa tilassa kuin ennen prosessin alkua eli prosessi ei saa tapahtua koneen kustannuksella!

Carnot'n kone = seuraavaksi yksinkertaisin yntys:



$$\begin{cases} |Q_1| = |Q_2| + |W| \\ \Delta S^{TOT} = \Delta S_1 + \Delta S_2 = -\frac{|Q_1|}{T_1} + \frac{|Q_2|}{T_2} \stackrel{\text{TDII}}{\geq} 0 \end{cases}$$

$$\Rightarrow \eta := \frac{|W|}{|Q_1|} = 1 - \frac{|Q_2|}{|Q_1|} \leq 1 - \frac{T_2}{T_1} \quad (1.18)$$

↑ HYÖTYSUHDE (koneen hyvyys) ↑ ⊖ REV prosessille!

Huom.

* $T_2 \rightarrow T_1 \Rightarrow \eta \rightarrow 0$ ($T_1 = T_2 \Leftrightarrow$ vain yksi lämpökylpö)

$T_1 > T_2 > 0 \Rightarrow 0 < \eta < 1$

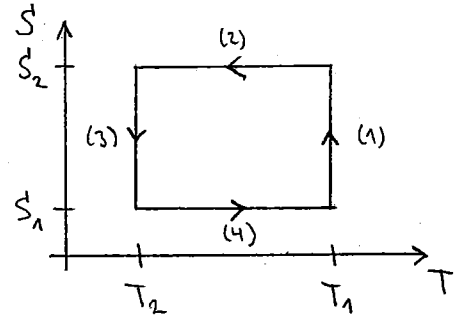
* Carnot'in kone kiertoprosessina (alkutila = lopputila):

(1) M absorboi lämpöä kylvystä T_1

(2) adiabaattinen laajentuminen

(3) M luovuttaa lämpöä kylvylle T_2

(4) adiabaattinen puristus



missä tyypillisesti

(M) = { kaasua sylinterissä männän alla
ohjausmekanismi (vipuja, venttiileitä...)

Toisen pääsäännön ekvivalentit muotoilut

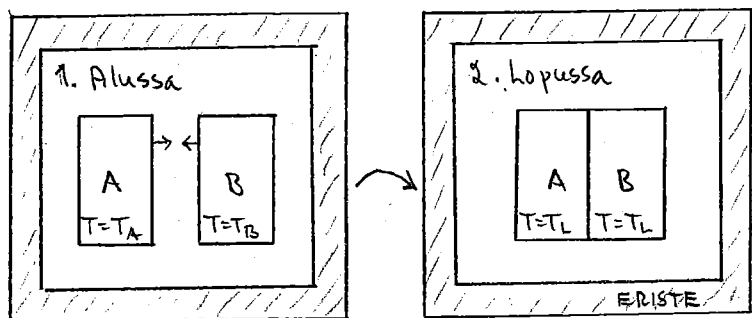
1. Systemin ja sen ympäristön kokonaisentropian muutos on positiivinen ja voi olla nolla vain reversäbelissä prosessissa. (Huom. Osasysteemeissä entropia voi vähetäkin!)
2. Systemin spontaanin kehityksen kohti TDTP:a ($S \rightarrow S_{max}$) voi kääntää vain muuttamalla työtä lämmöksi.
3. Lämpö sättyy kuumasta kylmään.
4. Kiertoprosessissa voi kuumasta lämpövarastosta otettua energiaa muuttaa työksi vain siirtämällä lämpöä toiseen, kylmempään lämpövarastoon.
5. Kahden lämpövaraston $T_1 > T_2$ välillä työskentelevistä koneista (reversäbeli) Carnot'in kone on tehokkain.

Reunahuom.

Käyttämällä ideaalikaasua Carnot'in koneen työarvo saadaan (eräs) muunneltua absoluuttiselle lämpötilalle.

1(c) LÄMMÖN SIIRTYMINEN JA ENTROPIAN MUUTOKSET

Esimerkiksi sopii kaksi metallikappaletta (A & B), joille aluksi $T_A < T_B$. Soatetaan ne keskenään termiseen kontaktiin



ja odotetaan että systeemi (spontaanisti) päättyy TDTP:oon.

Kokonaisentropia on $S^{TOT} = S^A + S^B$. Olkoon $C_A = C_B =: C$.

Mitä on $\Delta S^{TOT} = S_2^{TOT} - S_1^{TOT}$?

Prosessi on irreversibeli, MUTTA lasku voidaan tehdä reversibeliä tietä, koska S on tilanfunktio (tulos sama!).

$$dS^{REV} = \frac{1}{T} \delta Q = C \frac{1}{T} dT$$

$$\left\{ \begin{array}{l} \text{TILII A: } \Delta S^A = S_2^A - S_1^A = \int_1^2 C \frac{dT}{T} = C \int_{T_A}^{T_L} \frac{dT}{T} = C \ln \frac{T_L}{T_A} \\ \text{TILII B: } \Delta S^B = S_2^B - S_1^B = \dots = C \ln \frac{T_L}{T_B} \end{array} \right.$$

Oletus: $C = \text{VAKIO}$ (tästä lämpötila-alueessa)

$$\Delta S^{TOT} = \Delta S^A + \Delta S^B = C \ln \frac{T_L^2}{T_A T_B}$$

Entropiamuutosten etumerkit:

$$T_A < T_L < T_B \Rightarrow \begin{cases} \Delta S^A = C \ln T_L/T_A > 0 \\ \Delta S^B = C \ln T_L/T_B < 0 \end{cases} \quad (\text{huom!})$$

$$\text{TDI} \Rightarrow \Delta E^{TOT} = 0 \Rightarrow CT_A + CT_B = 2CT_L \Rightarrow T_L = \frac{1}{2}(T_A + T_B)$$

$$\Rightarrow \Delta S^{TOT} = C \ln \frac{(T_A + T_B)^2}{4T_A T_B} > 0 \quad (\text{sillä } (T_A - T_B)^2 \geq 0)$$

\therefore Toinen pääsääntö toteutuu: $\Delta S^{TOT} > 0$.

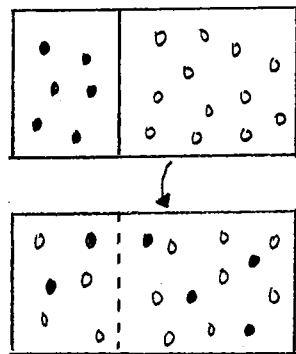
Huom.

Kiertoprosessissa tilanfunktion muutos on aina nolla, esim

$$\oint dS = 0 \quad \text{ja} \quad \oint dE = 0 \quad (\text{kierron alkupiste} = \text{päätepiste})$$

1(d) KAASUJEN SEKOITTUMINEN

Kahdenlaisista molekyyleistä A ja B koostuvat klassiset ideaalikaasut, joiden tilavuudet ovat V_A ja V_B sekoittuvat lämpötilassa T ja paineessa P siten, että $V = V_A + V_B$ pysyy vakiona.



Tehdään lasku reversibelillä tiellä.

$$(1.8) \Rightarrow \begin{cases} dE_A = T_A dS_A - P_A dV_A \\ dE_B = T_B dS_B - P_B dV_B \end{cases}$$

Isoterminen prosessi $\Rightarrow dE_A = dE_B \stackrel{(1.1)}{=} 0$, joten

$$\begin{cases} dS_A = \frac{P_A}{T_A} dV_A \stackrel{(1.2)}{=} N_A k_B dV_A / V_A \\ dS_B = \frac{P_B}{T_B} dV_B \stackrel{(1.2)}{=} N_B k_B dV_B / V_B \end{cases}$$

$$\Delta S_A = \int_{V_A}^{V_A+V_B} dV_A \frac{N_A k_B}{V_A} = N_A k_B \ln \frac{V_A+V_B}{V_A} \quad \Delta S_B = \dots = N_B k_B \ln \frac{V_A+V_B}{V_B}$$

$$\Delta S = \Delta S_A + \Delta S_B = k_B \left\{ N_A \ln \frac{V_A+V_B}{V_A} + N_B \ln \frac{V_A+V_B}{V_B} \right\}$$

Jos esim $V_A = V_B$ ja $N_A = N_B$, niin $\Delta S = (N_A + N_B) k_B \ln 2 > 0$

"sekoitusentropia"
(lämpöä ei siirretty)

Pohdittavaa:

Reversibelille prosessille $TdS = \delta Q$. Sekä kohdassa 1(c)

että 1(d) saatiin lasketta $\Delta S_{tot} > 0$. Mitä mahtakaan olla Q_{tot} näissä tapauksissa?

Jatkossa hyödyllisiä matemaattisia tuloksia

Olkoon $f(x,y,z) = 0$ ja $w = w(x,y,z)$.

Tällöin esim. $z = z(x,y)$ ja $w = w(x,y)$. Helposti johdetaan

$$\left(\frac{\partial x}{\partial y}\right)_z = \left[\left(\frac{\partial y}{\partial x}\right)_z\right]^{-1}$$

$$\left(\frac{\partial x}{\partial y}\right)_z \left(\frac{\partial y}{\partial z}\right)_x \left(\frac{\partial z}{\partial x}\right)_y = -1$$

$$\left(\frac{\partial x}{\partial y}\right)_z = \left(\frac{\partial x}{\partial w}\right)_z \left(\frac{\partial w}{\partial y}\right)_z$$

2. STATISTISEN MEKANIIKAN PERUSTEET

2.1. POSTULAATIT

Määritelmä

Makrotilan statistinen paino = Ω = kyseistä makrotilaa vastaavien mikrotilojen lukumäärä.

Huom.

- * Kvanttumekaniikka \Rightarrow diskreetit tilat
- \Rightarrow tilat laskettavissa & numeroitavissa.

Tarkastelun kohteena eristetty (E, V, N) -järjestelmä, jonka makrotilan määräävät muuttujat

(E, V, N) TDTP-tiloille

(E, V, N, α) epätasapainotiloille (ETP)

\uparrow MUUT TARVITTAVAT MUUTTUJAT (millainen ETP-tila?)

1. Postulaatti

Kaikki eristetyn järjestelmän hetken makrotilan tuottavat mikrotilat ovat yhtä todennäköisiä.

2. Postulaatti

TDTP vastaa sitä α :n arvoa, jolla Ω saa maksimin:

$$\Omega(E, V, N, \alpha_{TDTP}) = \Omega_{max}(E, V, N)$$

Huom.

Postulaatit näyttävät järkevilta:

1. kuinka muuten (muut valinnat mv) ?
2. $\Omega = \Omega_{max} \Rightarrow$ tällaisia tiloja eniten!

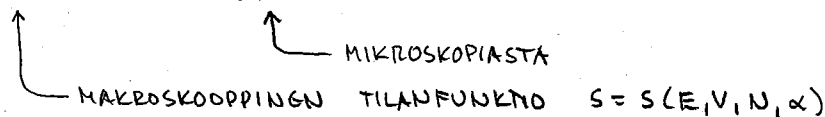
20

Määritelmä

Entropia (Boltzmannin entropia)

$$S = k_B \ln \Omega$$

(2.1)



$$[S] = J/K$$

Toinen pääsääntö: $S_{TDTP} = S_{MAX} \iff \Omega_{TDTP} = \Omega_{MAX}$
 Huom. (1.11) 2. postulaatti

(1) Entropian termodynaaminen (1.7) ja statistinen (2.1) määritelmä osoittautuvat yhtäpitäviksi.

(2) Statistisen fysiikan lähtökonditiksi valtavat:

$$TD I, TD II, S = k_B \ln \Omega$$

Näistä irtoavat kurssin loppuosan tulokset.

(3) Jos järjestelmä on jaettavissa kahteen osaan (1 & 2), on

$$\Omega = \Omega_1 \Omega_2 \Rightarrow S = k_B \ln (\Omega_1 \Omega_2) = k_B \ln \Omega_1 + k_B \ln \Omega_2 = S_1 + S_2 \Rightarrow \text{ekstensivisyys t.i.k.}$$

↑
TRIVIAALISTI

(4) Entropia \iff informaation puute:

$$S = 0 \iff \Omega = 1 \text{ täydellinen tieto systeemin tilasta}$$

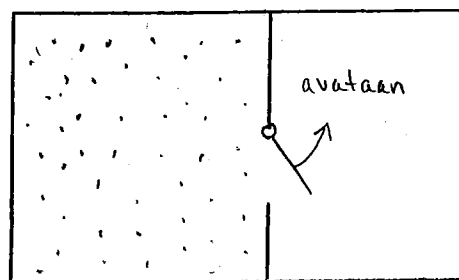
S kasvaa \Rightarrow vähemmän tietoa

Esim.

Kaasun vapaa laajeneminen:

Läppä auki \Rightarrow tiheysero tasaantuu.

Prosessi ei käytännössä mene toiseen suuntaan, periaatteessa kyllä



$$N = 10^{20} \Rightarrow \text{tiheysfluktuaatiot TDTP:ssä } \frac{(\Delta N)}{N} \sim 10^{-10}$$

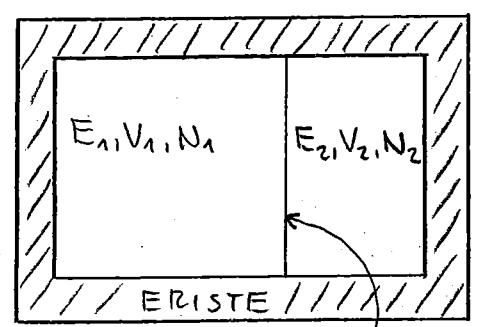
Mikrokloja, joissa \approx sama tiheys kummallakin puolella, on emilen.

2.2. ERISTETTY JÄRJESTELMÄ

Terminen tasapaino

Eristetty (E, V, N) -systemi.

$$\begin{cases} E = E_1 + E_2 = \text{KIINTEÄ} \\ V_1 \text{ ja } V_2 \text{ KIINTEITÄ (} V = V_1 + V_2 \text{)} \\ N_1 \text{ ja } N_2 \text{ KIINTEITÄ} \end{cases}$$



KIINTEÄ VÄLISEINÄ LÄPÄISEE LÄMPÖÄ (energiaa siirtyy)

$$\begin{aligned} \Rightarrow \mathcal{S} &= k_B \ln \Omega = k_B \ln(\Omega_1 \Omega_2) \\ &= \mathcal{S}_1(E_1, V_1, N_1) + \mathcal{S}_2(E_2, V_2, N_2) \\ &= \mathcal{S}(E, V, N, E_1, V_1, N_1) \end{aligned} \quad (*)$$

KIINTEITÄ AKTIIVISEN MUUTTOJA

TDTP-ehto: $\mathcal{S} = \mathcal{S}_{\text{MAX}} \Rightarrow \left(\frac{\partial \mathcal{S}}{\partial E_1}\right)_{E, V, N, V_1, N_1} = 0$

$$\Leftrightarrow \underbrace{\left(\frac{\partial \mathcal{S}_1}{\partial E_1}\right)_{E, V, N, V_1, N_1}}_{\text{III}} + \underbrace{\left(\frac{\partial \mathcal{S}_2}{\partial E_1}\right)_{E, V, N, V_1, N_1}}_{\text{III}} = 0$$

$$\left(\frac{\partial \mathcal{S}_1}{\partial E_1}\right)_{V_1, N_1} = -1 \cdot \left(\frac{\partial \mathcal{S}_2}{\partial E_2}\right)_{V_2, N_2} \cdot \left(\frac{dE_2}{dE_1}\right) = -1 \cdot \left(\frac{\partial \mathcal{S}_2}{\partial E_2}\right)_{V_2, N_2} \cdot (-1)$$

$(dE_2 = -dE_1)$

Sis tasapainossa $\left(\frac{\partial \mathcal{S}_1}{\partial E_1}\right)_{V_1, N_1} = \left(\frac{\partial \mathcal{S}_2}{\partial E_2}\right)_{V_2, N_2}$.

Määritellään nyt lämpötila T_i kummallekin systemille $i=1,2$:

$\frac{1}{T_i} = \left(\frac{\partial \mathcal{S}_i}{\partial E_i}\right)_{V_i, N_i}$

(2.2)

jolloin TDTP:ssä on $T_1 = T_2$ (terminen tasapaino).

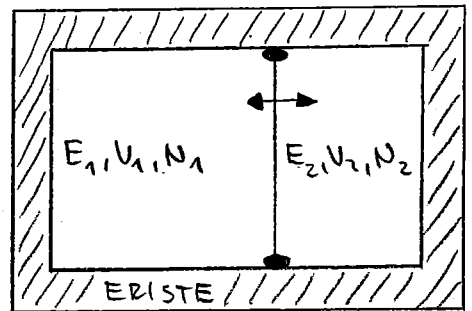
Huom.

- * Osoittautuu: tämä T on "se oikea" lämpötila.
- * Yhtälö (2.2) yhdistettynä (2.1):een on lämpötilan statistinen määritelmä.
- * Makroskooppiset systemit: $\frac{\partial \Omega_i}{\partial E_i} > 0 \Rightarrow T_i > 0$.
↑
MIETI MIKSI?

22

Mekaaninen tasapaino

Kuten edellä, mutta nyt lämpöä läpäisevä lukkua väliseinä.



$$\begin{cases} E = E_1 + E_2 = \text{KIINTEÄ} \\ V = V_1 + V_2 = \text{KIINTEÄ} \\ N_1 \text{ ja } N_2 \text{ KIINTEITÄ} \end{cases}$$

Kuten edellä, kirjoittamalla (k) ja vaativalla $S^1 = S_{\text{MAX}}$ saadaan tasapainoehdoksi (nyt kaksi aktiivista muuttujaa!)

$$\begin{cases} \left(\frac{\partial S_1}{\partial E_1} \right)_{V_1, N_1} = \left(\frac{\partial S_2}{\partial E_2} \right)_{V_2, N_2} & \Leftrightarrow T_1 = T_2 \text{ edeltä} \\ \left(\frac{\partial S_1}{\partial V_1} \right)_{E_1, N_1} = \left(\frac{\partial S_2}{\partial V_2} \right)_{E_2, N_2} \end{cases}$$

Määritellään nyt paine P_i ($i=1,2$)

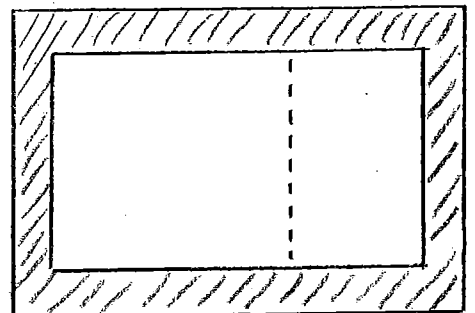
$$P_i = T_i \left(\frac{\partial S_i}{\partial V_i} \right)_{E_i, N_i}$$

(2.3)

saa jälkimmäinen TDTP-ehto muodon $P_1 = P_2$ (mekaaninen tasapaino).

Kemiallinen tasapaino

Nikali myös hiukkaset pääsevät sirtymään puolelta toiselle, saadaan edellisten lisäksi tasapainoehto



$$\left(\frac{\partial S_1}{\partial N_1} \right)_{E_1, V_1} = \left(\frac{\partial S_2}{\partial N_2} \right)_{E_2, V_2}$$

ja voidaan määritellä kemiallinen potentiaali μ_i ($i=1,2$)

$$\mu_i = -T_i \left(\frac{\partial S_i}{\partial N_i} \right)_{E_i, V_i}$$

(2.4)

josta TDTP:ssä $\mu_1 = \mu_2$ (kemiallinen tasapaino).

[tässä oletettu yhdenlaiset hiukkaset]

Huom.

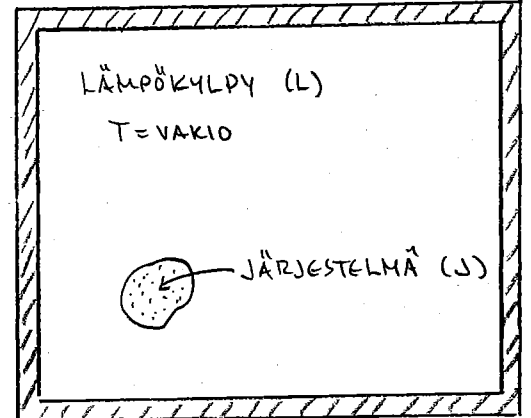
Yleisten määritelmien (2.2-4) muoto on yltäpitävä termodynaamisen perusrelaation (1.13) kanssa ja siten "luonnollinen valinta".

2.3. JÄRJESTELMÄ LÄMPÖKYLVISSÄ

Käynnöstyksen kohteena järjestelmä (J), joka on TDTP:ssä paljon suuremman järjestelmän eli lämpökyllyn (L) kanssa.

Nyt J ja L vaihtavat energiaa siten, että $T = \text{VAKIO}$ ja yhdistetty systeemi (Y) on eristetty ympäristöstä:

$$\begin{cases} E_Y = E_J + E_L = \text{KIINTEÄ} \\ V_J, N_J \text{ KIINTEITÄ} \end{cases}$$



Järjestelmän (J) diskreetit mikrotilat:

$$E_1 \leq E_2 \leq \dots \leq E_r \leq \dots$$

Voi olla $E_r = E_{r'}$, jollekin $r \neq r'$. Energiatason E_r degeneraatio:

$$g(E_r) := \Omega_J(E_r) \quad (\star)$$

Jos nyt $E_J = E_r$ jollakin r , niin tällöin $E_L = E_Y - E_r$.

Tällaisten lämpökyllyn mikrotilojen lkm = $\Omega_L(E_Y - E_r)$

eli yhdistetyille systeemeille

$$\Omega_Y(E_Y, E_r) = \Omega_J(E_r) \Omega_L(E_Y - E_r) \quad (\star\star)$$

Postulaatti 1 \Rightarrow J:n kahden energiatason E_r ja E_s

todennäköisyyksien suhde on

$$\frac{p(E_r)}{p(E_s)} = \frac{\Omega_Y(E_Y, E_r)}{\Omega_Y(E_Y, E_s)} \stackrel{(\star)\&(\star\star)}{=} \frac{g(E_r)}{g(E_s)} \frac{\Omega_L(E_Y - E_r)}{\Omega_L(E_Y - E_s)}$$

$$\stackrel{(2.1)}{=} \frac{g(E_r)}{g(E_s)} \exp \left\{ \frac{1}{k_B} [S_L(E_Y - E_r) - S_L(E_Y - E_s)] \right\}$$

Toisaalta

$$S_L(E_Y - E_r) = S_L(E_Y) - E_r \underbrace{\frac{\partial S_L}{\partial E}}_{1/T} \Big|_{E=E_Y \approx E_L} + \frac{1}{2} E_r^2 \underbrace{\frac{\partial^2 S_L}{\partial E^2}}_{\approx 0} \Big|_{E=E_Y \approx E_L}$$

koska " $L \gg J$ " \rightarrow

$$\approx S_L(E_Y) - \frac{E_r}{T}$$

(kyllyn T:n muutos)

24

joten energiatasoille E_r, E_s on

$$\frac{P(E_r)}{P(E_s)} = \frac{g(E_r)}{g(E_s)} \frac{e^{-E_r/k_B T}}{e^{-E_s/k_B T}}$$

Normittamalla vielä todennäköisyydet, $\sum_{E_r} P(E_r) = 1$, saamme

$$P(E_r) = \frac{1}{Z} g(E_r) e^{-E_r/k_B T} \quad \text{JÄRJESTELMÄN ENERGIATASON TN} \quad (2.5)$$

$$Z = \sum_{E_r} g(E_r) e^{-E_r/k_B T} \quad \text{SUKKA YLI ENERGIATASOJEN} \quad (2.6)$$

Sama kirjoitettuna kullekin mikrotilalle r :

$$P_r = \frac{1}{Z} e^{-E_r/k_B T} \quad \text{JÄRJESTELMÄN MIKROTIILAN TODENNÄKÖISYYS} \quad (2.7)$$

$$Z = \sum_r e^{-E_r/k_B T} \quad \text{SUKKA YLI MIKROTILOJEN} \quad (2.8)$$

Näin on johdettu Boltzmann-jakauma (2.7) ja määritelty partitiofunktio eli "tilasumma" (2.8).

Huom.

* Usein käytämme lyhennysmerkkintää

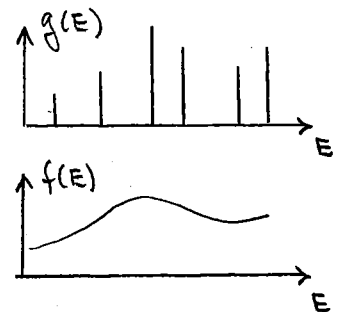
$$\beta = \frac{1}{k_B T} \quad (2.9)$$

* Z on funktio: $E_r = E_r(V, N) \Rightarrow Z = Z(T, V, N)$.

* Tilojen jatkumolle (joskus tarpeen):

$$P(E) dE = \frac{1}{Z} f(E) e^{-\beta E} dE$$

$$Z = \int \underbrace{f(E)}_{\text{TILATIHEYS}} e^{-\beta E} dE$$



* Boltzmann-jakauman johtamisesta ja käytöstä:

- Kylvyn tiloista ei tarvinnut tietää mitään
- Yhdistetyn systeemin kaikki tilat yhtä todennäköisiä mutta sen osana olevan järjestelmän ei ∇

2.4 KESKIARVOT JA FLUKTUAATIOT

Järjestelvä lämpökylvyssä \Rightarrow sen sisäenergian keskiarvo on

$$\langle E \rangle = \sum_r E_r P_r \stackrel{(2.7)}{=} \frac{1}{Z} \sum_r E_r e^{-\beta E_r} \quad (2.10)$$

Käytännössä riittää kuitenkin laskea Z , sillä

$$\begin{aligned} \frac{\partial}{\partial \beta} \ln Z &= \frac{1}{Z} \frac{\partial Z}{\partial \beta} \stackrel{(2.7)}{=} \frac{1}{Z} \sum_r \frac{\partial}{\partial \beta} e^{-\beta E_r} \\ &= \frac{1}{Z} \sum_r (-E_r) e^{-\beta E_r} = -\langle E \rangle \end{aligned}$$

$$\Rightarrow \langle E \rangle = -\frac{\partial}{\partial \beta} \ln Z \quad (2.11)$$

Lämpökapasiteetti vakrotavuudessa samaan tapaan

$$\begin{aligned} C_v \stackrel{(1.14)}{=} \left(\frac{\partial E}{\partial T} \right)_{V,N} &= \left(\frac{\partial \langle E \rangle}{\partial T} \right)_{V,N} = \left(\frac{d\beta}{dT} \right) \left(\frac{\partial \langle E \rangle}{\partial \beta} \right)_{V,N} \\ &= \frac{1}{k_B T^2} \frac{\partial^2}{\partial \beta^2} \ln Z \end{aligned}$$

Järjestelmän sisäenergia E siis fluktuoii, kuinka rajusti?

$$(\Delta E)^2 = \langle (E - \langle E \rangle)^2 \rangle = \langle E^2 \rangle - \langle E \rangle^2 \quad (\text{siivulta } \textcircled{6})$$

Myös $(\Delta E)^2$:n saa kirjoitettua Z :sta:

$$\frac{\partial^2}{\partial \beta^2} Z \stackrel{(2.7)}{=} \sum_r \frac{\partial^2}{\partial \beta^2} e^{-\beta E_r} = \sum_r E_r^2 e^{-\beta E_r} = Z \langle E^2 \rangle$$

$$\begin{aligned} \frac{\partial^2}{\partial \beta^2} \ln Z &= \frac{\partial}{\partial \beta} \left(\frac{1}{Z} \frac{\partial Z}{\partial \beta} \right) = \frac{1}{Z} \frac{\partial^2 Z}{\partial \beta^2} - \frac{1}{Z^2} \left(\frac{\partial Z}{\partial \beta} \right)^2 \\ &= \langle E^2 \rangle - \langle E \rangle^2 \end{aligned}$$

Yhdistämällä tiedot \sim yllä saamme

$$C_v = \frac{1}{k_B T^2} (\Delta E)^2$$

eli C_v on verrannollinen fluktuaatioihin $(\Delta E)^2$.

Koska E ja C_V ovat ekstensivisiä, saamme suhkeelliseksi fluktuatioille tärkeän tuloksen

$$\left. \begin{aligned} E &\propto N \\ C_V &\propto N \Rightarrow \Delta E \propto \sqrt{N} \end{aligned} \right\} \Rightarrow \boxed{\frac{\Delta E}{E} \propto \frac{1}{\sqrt{N}}} \quad (2.12)$$

Päätelmä

Tyypillinen makroskooppinen järjestelmä: $N \sim 10^{20} \Rightarrow \frac{\Delta E}{E} \sim 10^{-10}$
 eli lämpökylvyssäkin $E \approx \text{vakio}$ käytännöllisesti katsoen.

Voidaan siis samaistaa:

$$E = \langle E \rangle$$

SM KESKIVARVO YLI MIKROTILOJEN
 TD MAKROSKOOPPISEEN SISÄENERGIA

Huom.

* Vastaava tulos johdettavissa muillekin suureille!

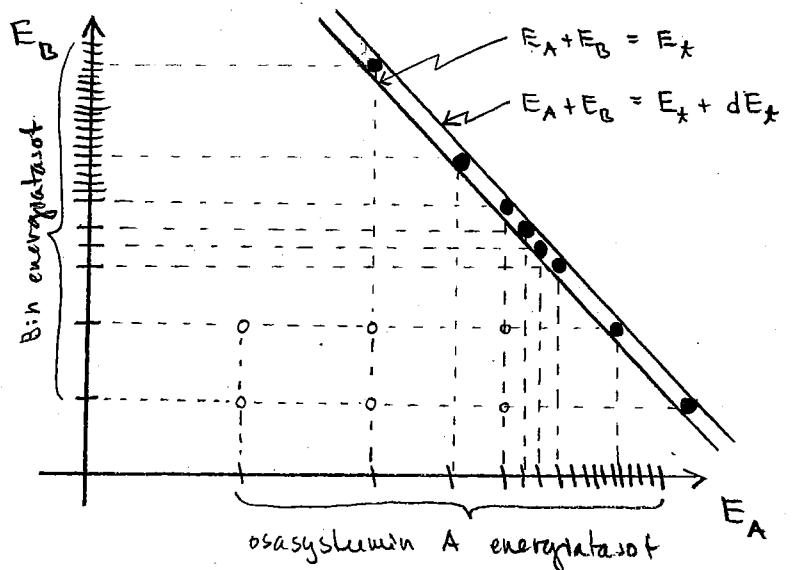
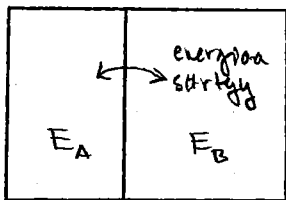
* Fluktuatiot eivät aina ole pieniä:

- "pienet systeemit"
- kriittiset ilmiöt

ENERGIA MÄÄRÄTÄVISSÄ
 RASALLISELLA TARKKUUDELLA!

Jakauman pöykittyminen

Olkoon $E_X = E_A + E_B \in [E_X, E_X + dE_X]$ jolloin saavutettavissa ovat kuvassa kahden viivan välissä olevat tilat



Kuvasta mieltävää:

- * Todennäköisyyden E_A ?
- * E_A in keskiarvo?
- * Systeemin koko \rightarrow $p(E_A)$ in pöykittyminen?
- * Tilojen tiheys $\leftrightarrow \Omega \leftrightarrow T^{-1} = \partial S / \partial E \dots$

Keskisarvo (2.10) on tuttua muotoa (Huomaus: yleisen suureen f termodynaaminen keskiarvo voidaan kirjoittaa tässä muodossa silloin kun kvanttiikkaanisesti on $[\xi, \Omega] = 0$.)

$$\langle f \rangle = \sum_r f_r P_r$$

(2.13)

Entäpä olisiko $\langle S \rangle = \sum_r (\text{JOTAKIN})_r P_r$ eli mitä olisi:

Entropia "keskiarvona"

Oletetaan merkintöjen helpottamiseksi $g(E_r) = 1$ (2.5) kun T kiinteä

$$\ln p(E_r) = \text{VAKIO} - \beta E_r \Rightarrow \begin{cases} \ln p(\langle E \rangle) = \text{VAKIO} - \beta \langle E \rangle \\ \langle \ln p(E) \rangle = \text{VAKIO} - \beta \langle E \rangle \end{cases}$$

$$\therefore \ln p(\langle E \rangle) = \langle \ln p(E) \rangle (*)$$

Korvataan piikittynyt jakauma laatikolla jolloin normitus $\int p(E) dE = 1$ saa muodon

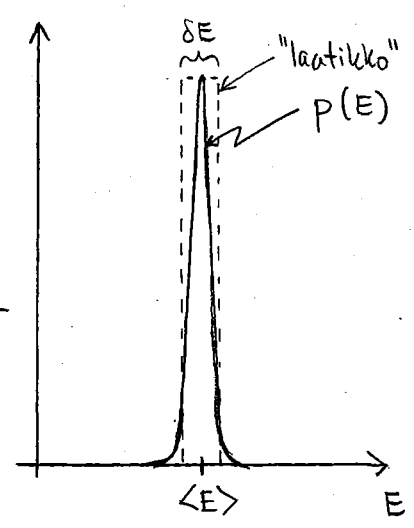
$$p(E \in [\langle E \rangle - \frac{\delta E}{2}, \langle E \rangle + \frac{\delta E}{2}]) = 1$$

$$\Rightarrow p(\langle E \rangle) \cdot \Omega(E \in [\langle E \rangle - \frac{\delta E}{2}, \langle E \rangle + \frac{\delta E}{2}]) = 1$$

$$S(\langle E \rangle) = k_B \ln \Omega(\text{" "})$$

$$\approx -k_B \ln p(\langle E \rangle)$$

$$\stackrel{(*)}{=} -k_B \langle \ln p(E) \rangle = -k_B \sum_r P_r \ln P_r$$



Tätä lauseketta kutsutaan nimellä Gibbsin entropia,

$$\langle S \rangle = -k_B \sum_r P_r \ln P_r$$

(2.14)

Huom.

- * (2.14):een voidaan päätyä (2.1):sta useallakin eri tavalla (lataan palataan luvussa §7.1).
- * Joskus (2.1):n sijasta oletaan (2.14) teorianteon lähtökohdaksi. Sen fyysikaalinen merkitys on kuitenkin vähemmän selkeä intuitiivisesti kuin (2.1):n.
- * (2.14) oikeastaan jakauman P_r ominaisuus.

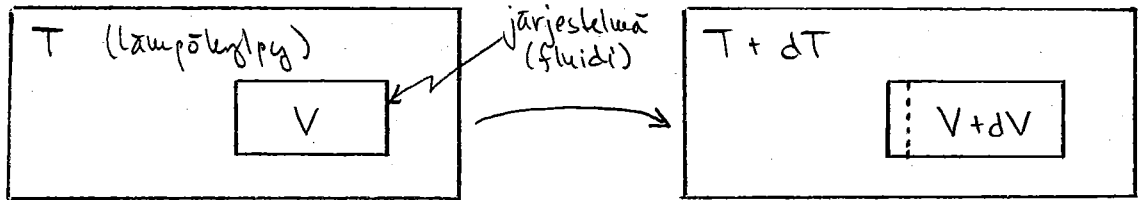
28

2.5 YHTEYS TERMODYNAAMIKKAAN

Tarkastellaan fluidia, joka on kontaktissa lämpökylpyyn.

Olkoon $N = \text{vakio}$.

Kaksi lähekkäistä tasapainotilaa (T, V) ja $(T+dT, V+dV)$:



Kvanttimekaniikka: $E_r = E_r(V)$

Statistinen fysiikka: (2.7) $\Rightarrow P_r = P_r(T, E_r)$ } $\Rightarrow P_r = P_r(T, V)$

Muutoksessa $(T, V) \rightarrow (T+dT, V+dV)$ energian $E = \sum_r E_r P_r$

muutos on siten

$$dE = \underbrace{\sum_r E_r dp_r}_I + \underbrace{\sum_r P_r dE_r}_II$$

Termi I:

$$(2.7) \Rightarrow E_r = -k_B T [\ln Z + \ln P_r]$$

$$\Rightarrow \sum_r E_r dp_r = -k_B T \left[(\ln Z) \underbrace{\sum_r dp_r}_{= d(\sum_r P_r) = 0} + \sum_r (\ln P_r) dp_r \right] \Rightarrow$$

$$(2.14) \Rightarrow dS = -k_B \left[\sum_r (\ln P_r) dp_r + \underbrace{\sum_r P_r \cdot \frac{1}{P_r} dp_r}_0 \right]$$

$$\Rightarrow \sum_r E_r dp_r = T dS$$

Siten TN -jakauman muutos \leftrightarrow entropian muutos

Termi II

Klassinen mekaniikka: $P = -\frac{dE}{dV}$ (ei rata P:n
wääniteluäksi SF:ssä)

Kvanttimekaniikka: Jos ulkoisen parametrin (tässä V) muutos on hidas (meillä REV), niin järjestelmä pysyy samassa ominaistilassa (Ehrenfestin periaate).

Voimme merkitä: $P_r^{REV} = -\frac{dE_r}{dV}$ ("parne tilassa r")

$$\sum_r P_r dE_r = \left(\sum_r P_r \frac{dE_r}{dV} \right) dV = -P dV$$

$$-\langle P \rangle = -P$$

Olemme siis saaneet: $I \& II \Rightarrow$

$dE = TdS - PdV$

(aiemmin 1.8)

Kuten aiemmin todettu, tämä pätee kaikille lähkkäisille TDTP-tiloille, vaikka sekä TD (§1.3) että SM (yllä) johtamisessa oletettiin prosessista jotain.

Ergodisuudesta

Yhteyt TD \leftrightarrow SM, erityisesti $E \leftrightarrow \langle E \rangle \equiv \langle E_r \rangle_r$,

edellyttää tarkkaan ottaen ns. ergodisuuskypoteesin:

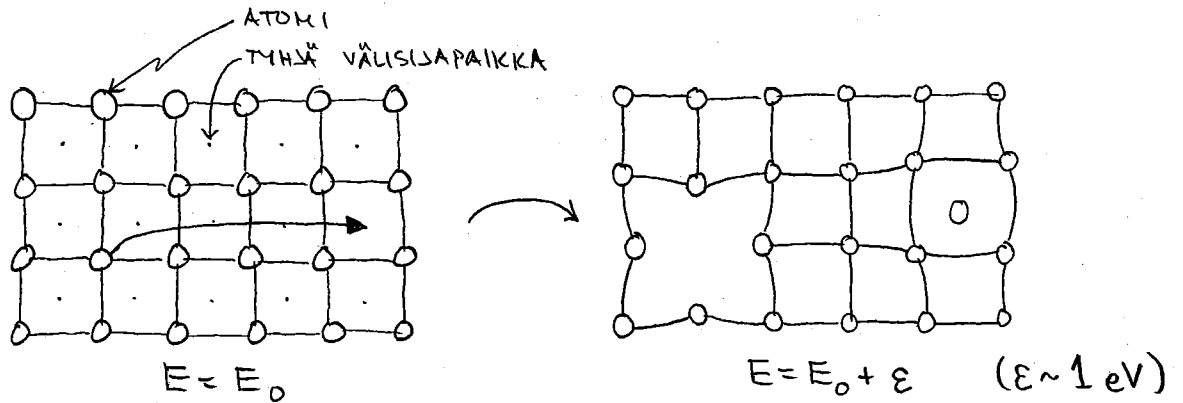
"Ajan kuluessa jossain makrotilassa oleva järjestelmä käy läpi (lähes) kaikki kyseistä makrotilaa vastaavat mikrotilat."

Tällöin on mielekasta puhua keskiarvosta $\sum_r E_r P_r$ yli kaikkien mikrotilojen. (E,V,N)-fluideilla ergodisuus ei käytännössäkään (kokeissa) aiheuta pulmia, eräiden muiden systeemien analyysi vaatii suurempaa huolellisuutta.

Sovelluksia:

2(a) KIDEVIRHEET

Seuraavassa "Frenkelin kidevirhe"



Kiinteä kide: N atomia, $\tilde{N} = qN$ välisijapaikkaa

Kiteen energia riippuu mm. kidevirheiden lukumäärästä n :

$$E = E(n) = E_0 + n\epsilon$$

$$\Omega(E) = \Omega(n) = \frac{N!}{n!(N-n)!} \cdot \frac{\tilde{N}!}{n!(\tilde{N}-n)!}$$

valitaan n atomia N ista
 n välisijapaikkaan \tilde{N} ista
 (oletetaan että virheet
 eivät toisiaan ...)

Normaalioloissa $1 \ll n \ll N, \tilde{N} \Rightarrow$ Stirlingin approksimaatio:

$$S(n) = k_B \ln \Omega(n) \approx k_B \left\{ N \log N + \tilde{N} \log \tilde{N} - 2n \log n - (N-n) \log(N-n) - (\tilde{N}-n) \log(\tilde{N}-n) - N - \tilde{N} + 2n + (N-n) + (\tilde{N}-n) \right\}$$

$$\frac{1}{T} \stackrel{(2.2)}{=} \frac{\partial S}{\partial E} = \left(\frac{dn}{dE} \right) \frac{\partial S}{\partial n} = \frac{k_B}{\epsilon} \frac{\partial}{\partial n} \left\{ \dots \right\}$$

$n \ll N, \tilde{N}$

$$= \dots = \frac{k_B}{\epsilon} \log \frac{(N-n)(\tilde{N}-n)}{n^2} \approx \frac{k_B}{\epsilon} \log \frac{N\tilde{N}}{n^2}$$

$$\Rightarrow \boxed{\frac{n}{N} = \sqrt{q} e^{-\epsilon/2k_B T}}$$

FRENKELIN KIDEVIRHEIDEN TIHEYS LÄMPÖTILASSA T

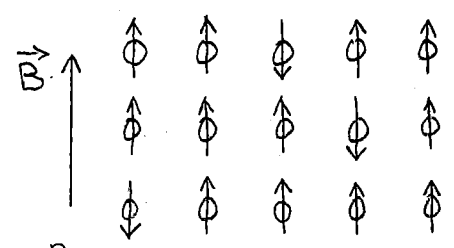
Huom.

Muuta kidevirhetyppejä on olemassa. Jos atomit esim. karkaavatkin välisijapaikan asemasta kiteen pinnalle, puhutaan Schottkyn kidevirheestä (Mandl § 2.4), jolle entropiaefekti on pienempi [$\Omega(n) = N! / n!(N-n)!$], minkä vuoksi $\frac{n}{N} = e^{-\epsilon/k_B T} \therefore$ virheiden muodostuminen vaikeampaa.

2(b) PARAMAGNEETTINEN KIDE

Paramagneettisen materiaalin malli:

- N kpl spin- $\frac{1}{2}$ -dipoleja (luku 0.3)
- ulkoinen magneettikenttä \vec{B}
- yhden dipolin energiatilat: $\epsilon_{\downarrow, \uparrow} = \pm \mu B$
- lämpökylpy lämpötilassa T



Oletuksia:

- (i) dipolien väliset vuorovaikutukset $\approx 0 \Rightarrow$ eivät vaikuta yksittäisen dipolin energiatasoihin
- (ii) vuorovaikutukset muiden ilmiöiden (kidevirheet, värähtelyt, ...) kanssa pieniä \Rightarrow voimme erikseen tarkastella kiteen magneettisia ominaisuuksia (kuitenkin vrt: $t \Rightarrow$ TDTP mahd.)

Oletus (i) \Rightarrow voimme tarkastella yhtä dipolia, sille (2.7):

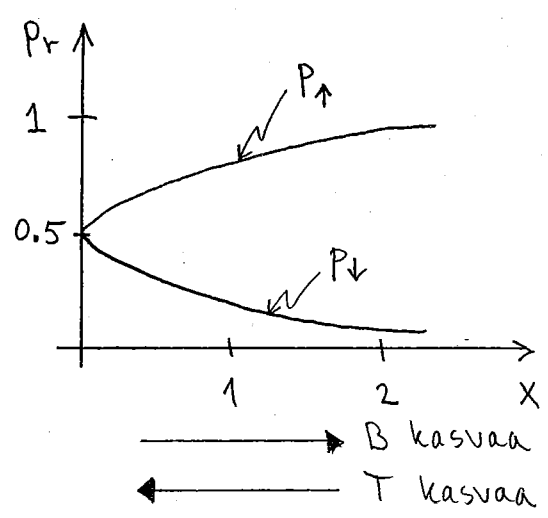
$$P_{\uparrow} = \frac{1}{Z_1} e^{-\beta \epsilon_{\uparrow}} \quad P_{\downarrow} = \frac{1}{Z_1} e^{-\beta \epsilon_{\downarrow}} \quad \text{merk. } \boxed{x := \frac{\mu B}{k_B T} = \beta \mu B}$$

$$Z_1 = \sum_r e^{-\beta \epsilon_r} = e^{-\beta \epsilon_{\uparrow}} + e^{-\beta \epsilon_{\downarrow}} = e^x + e^{-x} = 2 \cosh x$$

YHDELLE DIPOLILLE

$$\Rightarrow \begin{cases} P_{\uparrow} = \frac{e^x}{e^x + e^{-x}} = \frac{1}{1 + e^{-2x}} \\ P_{\downarrow} = \frac{e^{-x}}{e^x + e^{-x}} = \frac{1}{e^{2x} + 1} \end{cases}$$

yhden dipolin todennäköisyys olla spin-ylös-tilassa ...
... ja spin-alas-tilassa



Kuvasta:
 $B \Rightarrow$ järjestys (dipolit tiettyyn suuntaan)
 $T \Rightarrow$ epäjärjestys (kumpi tahansa suunta)

32

Yhden dipolin keskimääräinen magneettinen momentti ja energia saadaan (2.13):sta:

$$\begin{aligned} \langle \mu \rangle &= \sum_r \mu_r P_r = \mu P_{\uparrow} + (-\mu) P_{\downarrow} \\ &= \mu \frac{1}{Z_1} e^x - \mu \frac{1}{Z_1} e^{-x} = \mu \frac{e^x - e^{-x}}{e^x + e^{-x}} = \mu \tanh x \end{aligned}$$

$$\langle \varepsilon \rangle = \sum_r \varepsilon_r P_r = (-\mu B) P_{\uparrow} + (+\mu B) P_{\downarrow} = \dots = -\mu B \tanh x$$

Havaittavat makroskooppiset suuret koko näytteelle:

$$M = N \langle \mu \rangle \quad \text{ja} \quad E = \langle E \rangle = N \langle \varepsilon \rangle = -MB$$

Magnetoituma yksikötilavuutta kohti on siten

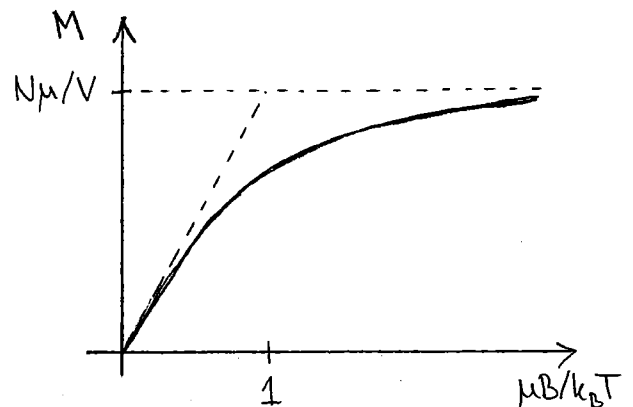
$$(\star) \quad M = \frac{\mathcal{M}}{V} = \frac{N}{V} \mu \tanh \frac{\mu B}{k_B T}$$

Koska tietylle materiaalille μ ja $\frac{N}{V}$ ovat vakioita, voidaan (\star) kirjoittaa muotoon $f(M, B, T) = 0$.

Olemme näin johtaneet ideaalisen paramagneetin tilanyhtälön!

Rajat:

$$\begin{cases} |x| \ll 1 \Rightarrow \tanh x \approx x \\ x \gg 1 \Rightarrow \tanh x \approx 1 \\ \frac{d}{dx} \tanh x > 0 \end{cases}$$



Magneettisia ominaisuuksia

kuvaava vastefunktio (vrt. §1.6) on suskeptiivisuus χ_T

$$dM = \chi_T dB = \chi_T \frac{1}{\mu_0} dB \quad (\text{vakio-tilassa})$$

$$\chi_T = \left(\frac{\partial M}{\partial H} \right)_T = \mu_0 \left(\frac{\partial M}{\partial B} \right)_T$$

Pienillä x (korkea T , pieni B) saadaan (*)-sta

$$\chi \approx \frac{N}{V} \mu \mu_0 \frac{\partial}{\partial B} \left(\frac{\mu B}{k_B T} \right) = \frac{N}{V} \mu^2 \mu_0 \frac{1}{k_B T}$$

↑
tanh $x \approx x$

$$\Rightarrow \boxed{\chi = \text{VAKIO} \cdot \frac{1}{T}, \text{ kun } \frac{\mu B}{k_B T} \ll 1} \quad \text{Curien laki}$$

Huom.

- * Curien laki on monille materiaaleille (korkeissa lämpötiloissa) havaittava riippuvuus.
- * Mandlin esimerkit: $\text{CuSO}_4 \cdot \text{K}_2\text{SO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$
 $\text{Ce}_2\text{Mg}(\text{NO}_3)_{12} \cdot 24\text{H}_2\text{O}$
- * Magnetismin lajeja: paramagnetismi, ferromagnetismi, antiferromagnetismi, diamagnetismi, metamagnetismi, ...
(kullekin tapaukselle oma QM ja SM teorianensa)

2(c) ADIABAATTINEN DEMAGNETOINTI

on jäädytysmenetelmä, joka päästään hyvin mataliin lämpötiloihin. Tarkastellaan aluksi yleistä järjestelmää, jonka mikrotilat ovat

$$E_1 < E_2 \leq E_3 \leq E_4 \leq \dots$$

↑ empiriset havainnot \Rightarrow konjektuuri: luonnossa $g(E_{\min}) = 1$

Tällöin lämpökylvyssä

$$P_r = \frac{1}{Z} e^{-E_r/k_B T} \xrightarrow{T \rightarrow 0} \begin{cases} 1, & r=1 \\ 0, & r>1 \end{cases}$$

eli nolalämpötilassa järjestelmä on aina perustilassa ja

$$S \stackrel{(2.14)}{=} -k_B \sum_r P_r \ln P_r \xrightarrow{T \rightarrow 0} 0$$

Tämä on TDIII:n mikroskooppinen "perustelu".

Pyritään hyödyntämään sitä ...

Esimerkitapauksena ideaalinen paramagneetti:

* perustila ($r=1$): $\uparrow \uparrow \uparrow \uparrow \uparrow \uparrow \uparrow \uparrow \uparrow \uparrow \uparrow \uparrow \uparrow \uparrow \uparrow \uparrow \uparrow \uparrow$ $\vec{B} \uparrow$

* kiteen mikrotilojen r (2^N mikrotilaa) todennäköisyydet riippuvat ulkoisista olosuhteista (T, B) ainoastaan parametrin $x = \frac{\mu B}{k_B T}$ kautta eli $P_r = P_r(\frac{\mu B}{k_B T}) \xrightarrow{(2.14)}$

$$\Rightarrow S = S(\frac{\mu B}{k_B T})$$

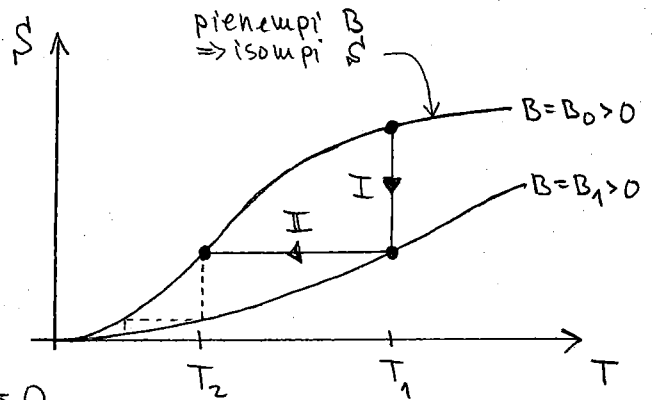
Jos nyt muutetaan B :tä pitäen S vakiona ($\delta Q = 0$), on siis T :n muututtava! Käytetään kokeessa kahta kentän arvoa $B_0 < B_1$.

Kaksi vaiheinen prosessi:

(I) Lämpökylvyssä $T = T_1 = \text{VAKIO}$

$B: B_0 \rightarrow B_1$

$\Rightarrow \Delta S < 0$



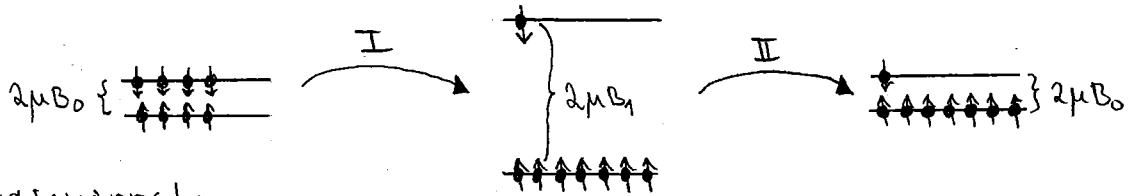
(II) Eristettynä: $Q = 0 \Rightarrow \Delta S = 0$

$B: B_1 \rightarrow B_0 \Rightarrow T: T_1 \rightarrow T_2$ (ed. 10^{-6} K)

ADIABAATTINEN JÄÄHDYTYKSI

Huom.

* Spin-tilojen miehitys:



* Energiavirrat:

(I) $\Delta E < 0$, kylpyyn lämpömäärä Q

(II) $\Delta E > 0$, menee kiteen muihin vapausasteisiin

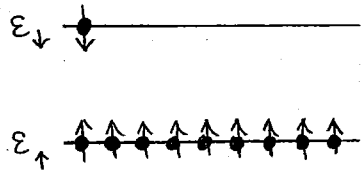
* Kuvasta yllä voidaan tehdä yleisemminkin pätevä havainto: Lämpötilaan $T=0$ ei päästä äärellisellä lukumäärällä (näitä idealisoituja) prosesseja.

Reunamuuntus

Mitä tarkoittaa "negatiivinen lämpötilä"?

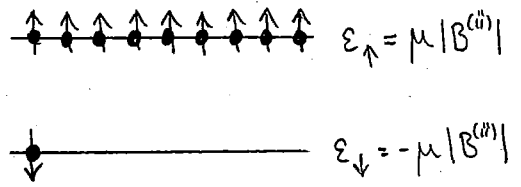
Tarkastellaan edelleen ideaalista paramagneettia:

(i) ALUKSI $B = B^{(i)} > 0$
 JA Matala $T = T^{(i)} > 0$
 (TDTP)



Käännetään
 alkua B:n
 suunta

(ii) NYT $B = B^{(ii)} < 0$
 ENTA $T^{(ii)}$?



Järjestelmä "ei ehdi" seurata B:n muutosta. Jos haluamme

vähisin käyttää Boltzmann-jakaumaa (2.7) tapauksessa (ii) eli

$$P_{\uparrow}^{(ii)} = \frac{1}{Z} e^{-\mu |B^{(ii)}| / k_B T^{(ii)}} > P_{\downarrow}^{(ii)} = \frac{1}{Z} e^{\mu |B^{(ii)}| / k_B T^{(ii)}} ,$$

↑
KUVASTA (ii)

seuraa tästä muodollisesti että $T^{(ii)} < 0$.

Samaan päädytään myös toleamalla, että

$$\Omega(E) = \Omega(N_{\uparrow}) = \binom{N}{N_{\uparrow}} \Rightarrow \frac{\partial \Omega}{\partial N_{\uparrow}} < 0 \text{ kun } N_{\uparrow} > \frac{N}{2}$$

Tämä sijoitettuna (2.2):een antaa $T^{(ii)} < 0$ [$E = (N - 2N_{\uparrow})\mu B$].

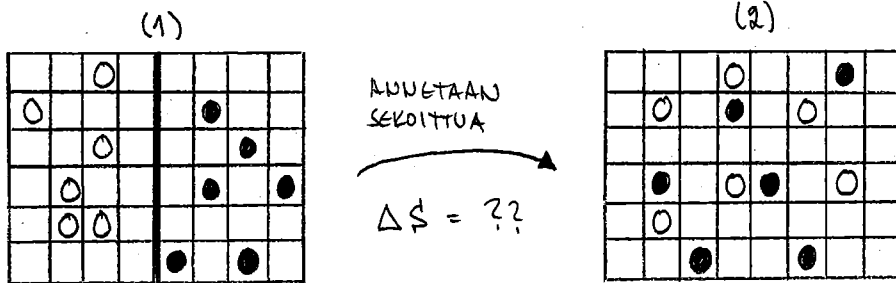
Miten tämä on mahdollista?

- * Tilanteessa (ii) kide ei ole TDTP:ssä eli esim kiteen hilavärvähtelyjen lämpötila on > 0 .
- * Sekä (2.2):n että (2.7):n johtamisessa oletetaan, että E on tarkasteltavan systeemin koko sisäenergia; yllä demme tarkastelleet vain magneettista energiaa.
- * "Negatiivinen lämpötilä" on siis vain tapa kuvailla ns populaatioinversiota erässä epätasapainotilanteissa. Se ei ole lämpötila termodynaamisessa mielessä (mieti vaikka " $T < 0$ "-systemiä kontaktissa $T > 0$ -systemiin).

36

2(d) SEKOITUSENTROPIA UODELLEEN

Kunleän aineen pinta, johon on tarttunut kahdenlaisia molekyyliä A ja B, jotka voivat olla vain tietyissä hilapainoissa, joita on N kpl:



Olkoon kumpiakin molekyyliä $n_A = n_B = n$ kpl.

$$\Omega_A^{(1)} = \binom{N/2}{n} = \Omega_B^{(1)}$$

$$\Omega^{(1)} = \Omega_A^{(1)} \Omega_B^{(1)}$$

Jos on $1 \ll n \ll N$, niin

$$\Omega_A^{(2)} \approx \binom{N}{n} \approx \Omega_B^{(2)}$$

$$\Omega^{(2)} = \Omega_A^{(2)} \Omega_B^{(2)} + \text{PIENIÄ KORJAUKSIA}$$

Kokonaisentropian muutos on tällöin

$$\Delta S \approx k_B \left\{ \ln \Omega^{(2)} - \ln \Omega^{(1)} \right\} = k_B \ln \frac{\Omega^{(2)}}{\Omega^{(1)}}$$

$$= k_B \ln \left[\frac{N! n! \left(\frac{N}{2} - n\right)!}{\left(\frac{N}{2}\right)! n! (N-n)!} \right]^2$$

(0.4) $\Rightarrow k! \approx k^k e^{-k}$

$$\approx 2 k_B \ln \frac{N^N \left(\frac{N}{2}\right)^{\frac{N}{2}-n} e^{-(N+\frac{N}{2}-n)}}{\left(\frac{N}{2}\right)^{N/2} (N-n)^{N-n} e^{-\left(\frac{N}{2}+N-n\right)}} \approx 2 k_B \ln \frac{N^N \left(\frac{N}{2}\right)^{\frac{N}{2}-n}}{\left(\frac{N}{2}\right)^{N/2} N^{N-n}}$$

$$= 2 k_B \ln 2^n = \underbrace{2n k_B \ln 2}_{2n = n_A + n_B} = (n_A + n_B) k_B \ln 2$$

Tämä on sama kuin tulos $\Delta S = (n_A + n_B) k_B \ln 2$, joka johdetaan termodynamiikasta klassiselle ideaalikaasulle kohdassa 1(d). Kummassakin tapauksessa tärkeää on systeemien "ideaalisuus" (vuorovaikutuksettomuus).

3. TERMODYNAAMISET POTENTIAALIT

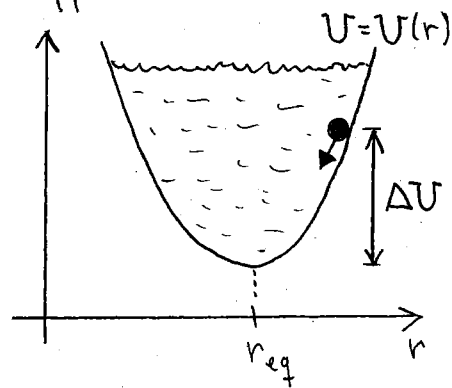
3.1. IDEA

Eristetty järjestelmä: MIKROSK: $\Omega \rightarrow \Omega_{max}$
 MAKROSK: $S \rightarrow S_{max}$
 Järjestelmä lämpökylvyssä: MIKROSK: $p_r \propto e^{-\beta E_r}$
 MAKROSK: ?? (toistaiseksi)

Haluamme kuvata ympäristönsä kanssa jollain tavalla kosketuksessa olevaa järjestelmää makroskooppisin termein.

Analogia

Klassinen mekaniikka: Nestelä täytetyssä astiassa oleva kuuha päättyy tasapainoasemaan astian pohjalla. Gravitaatiopotentiaalin



erotus ΔU on muunneltavissa mekaaniseksi työksi W .

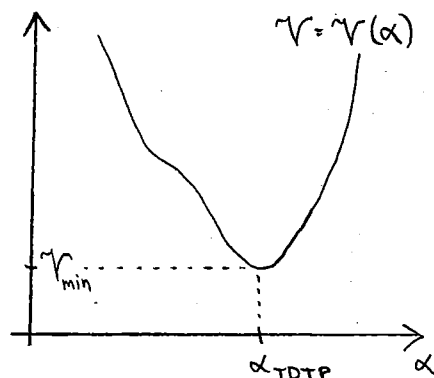
Termodynaaminen potentiaali

Haluamme konstruoida abstraktin potentiaalin tyyppiä

$$V = V(Y_1, Y_2, \dots, Y_M, \alpha)$$

TDTP-tilan
määrittävät
TD muutujat

epätasapainokilaa
kuvaava(t)
parametri(t)



jolle olosuhteissa (Y_1, Y_2, \dots, Y_M) saadaan TDTP-ehto muodolta

$$V_{TDTP} = V_{MIN}$$

Huom.

Eristetty järjestelmä maksimoi S in eli minimoi $-S$:n

pidettäessä (E, V, N) vakiona.

↑ vrt. (Y_1, Y_2, Y_3) yllä

Kontakti ympäristöön \Rightarrow ei sama mitä muuttujia käytetään \Rightarrow
Legendren muunnokset: Olkoon vaikka $K = K(x, y, z)$ eli

$$dK = \left(\frac{\partial K}{\partial x}\right)_{y,z} dx + \left(\frac{\partial K}{\partial y}\right)_{x,z} dy + \left(\frac{\partial K}{\partial z}\right)_{x,y} dz$$

$$=: u dx + v dy + w dz$$

Tällöin esim uudelle funktiolle $L = K - yv$

$$dL = dK - ydv - vdy = u dx - ydv + w dz$$

$$\Rightarrow L = L(x, v, z)$$

Muunnosta $L(x, v, z) = K(x, y, z) - yv$, missä $v = \left(\frac{\partial K}{\partial y}\right)_{x,z}$,
 kutsutaan Legendren muunnokseksi. Muuttujapareja

(u, x) , (v, y) , (w, z)

kutsutaan konjugoituiksi pareiksi.

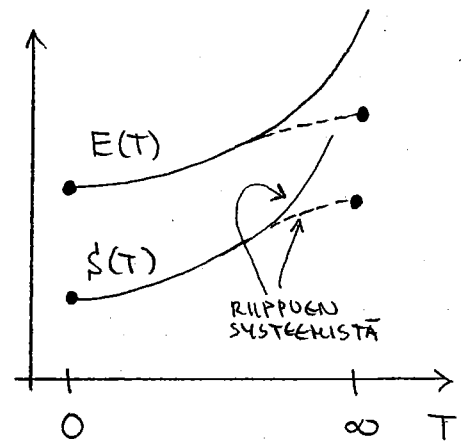
3.2. ENERGIA JA ENTROPIA

Boltzmann-jakauma (vrt. sovellukset 2(b,c)) sanoo, että
 järjestelmä lämpökylvyssä (T, V, N) saamme

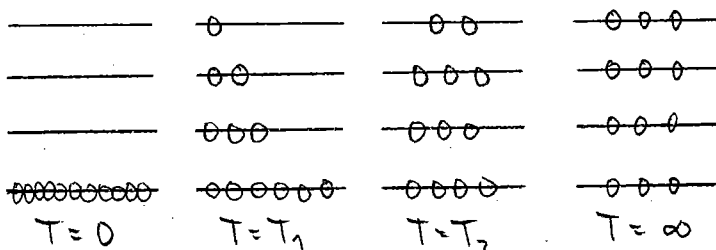
$$T \rightarrow 0 \Rightarrow E \rightarrow E_{\min} \quad \text{ja} \quad S \rightarrow 0$$

$$T \rightarrow \infty \Rightarrow E \rightarrow \frac{\sum E_r}{\sum 1} \quad \text{ja} \quad S \rightarrow k_B \ln(\sum 1)$$

ja lämpötilassa $0 < T < \infty$ pidettävälle
 systeemille jötain tältä väliltä [eli
 E :n ja S :n TDTP-arvot riippuvat (T, V, N) :sta]:



Esim. Tyypillisiä mikrotilamiehityksiä:



$$(0 < T_1 < T_2 < \infty)$$

3.3. HELMHOLTZIN VAPAA ENERGIA

Tarkastelun kohtena systeemi, jolle pätee (1.13):

TDTP-tilojen
muutoksille

$$dE = Tds - PdV + \mu dN \quad \therefore E = E(S, V, N)$$

Haluamme katsoa vakio-T:ssä pidettävää systeemiä \Rightarrow tehdään E:lle Legendren muunnos:

$$\boxed{F \equiv E - TS} \quad \text{HELMHOLTZIN VAPAA ENERGIA} \quad (3.1)$$

\uparrow leg. muunnos sillä (2.2) $\Rightarrow T = \left(\frac{\partial E}{\partial S}\right)_{V, N}$

$$dF = dE - Tds - SdT$$

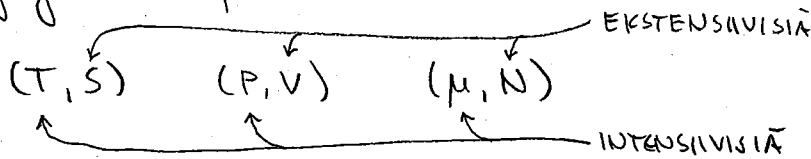
$$\stackrel{(1.13)}{=} -SdT - PdV + \mu dN \quad \Rightarrow \quad \boxed{F = F(T, V, N)}$$

TDTP

Huom.

* T, V, N tässä luonnolliset muuttujat

* konjugoidut parit:



yksiköt: $[TS] = [PV] = [\mu N] = [E]$

Helmholtzin vapaa energia on lämpökylvyssä olevan järjestelmän TD potentiaali. Tämä todistetaan seuraavasti:

$$\Delta S_Y \geq 0 \quad (\text{Clausiuksen periaate})$$

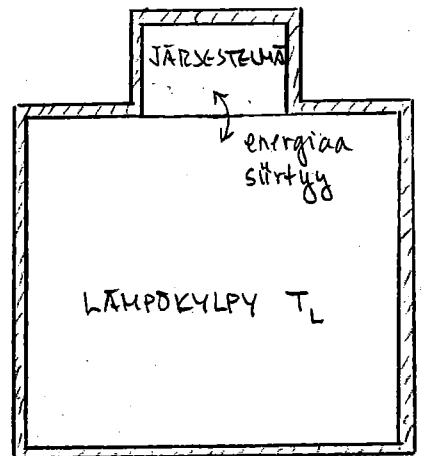
$$\Rightarrow (\Delta S + \Delta S_L) \geq 0$$

Tasapainoa haettaessa sirttyä järjestelmään

$$\text{lämpöenergia } Q = -Q_L$$

$$\Rightarrow \Delta S_L = -\frac{Q}{T_L}$$

\uparrow KYLVYN KANNALTA REVERSIBELI (JÄRJESTELMÄN KANNALTA EI)



Yhdistämällä nämä saamme $\Delta S - \frac{Q}{T_L} \geq 0 \quad (*)$

\uparrow JÄRJESTELMÄN ENTROPIAMUUTOS

Ei tilavuudenmuutoksia \Rightarrow työtä ei tassa tehdä:

$$\Delta E = Q + W = Q = \text{järjestelmän saama (lämpö)energia}$$

$$\stackrel{(*)}{\Rightarrow} \Delta S - \frac{\Delta E}{T_L} \geq 0 \quad \therefore \Delta(E - T_L S) \leq 0$$

Sits jos lämpötilassa T pidettävälle järjestelmälle, jolle $N \& V$ vakioita, tapahtuu spontaaneja makrosk muutoksia (kohti TDTP:ia), se tapahtuu siten että

$$\Delta(E - TS) \leq 0 \quad \therefore \boxed{F_{TDTP} = F_{MIN}} \quad (3.2)$$

Tulkinta

Järjestelmä lämpökylvyssä: $F = E - TS$
 ↖ MINIMOITUU
 ↗ PYRKII MAKSIMOITUMAAN
 ↘ PYRKII MINIMOITUMAAN

Lämpötilasta T riippuu, kumpi dominoi:

E (suosii järjestystä) vaikeo S (suosii epäjärjestystä)

Kun TDTP-tila on saavutettu, saamme (2.7) & (2.14):sta

$$\left. \begin{aligned} P_r &= \frac{1}{Z} e^{-\beta E_r} \\ S &= -k_B \sum_r P_r \ln P_r \end{aligned} \right\} \Rightarrow S = \underbrace{k_B \sum_r P_r \ln Z}_{k_B \ln Z} - \underbrace{k_B \sum_r P_r (-\beta E_r)}_{\langle E \rangle / T}$$

$$\stackrel{(3.1)}{\Rightarrow} \boxed{F = -k_B T \ln Z} \quad \text{TDTP:ssä} \quad (3.3)$$

Huom.

Eristetyn (E, V, N) ja lämpökylvyssä (T, V, N) olevien järjestelmien vertailua:

	ERISTETTY	KYLVISSÄ
MIKROSK	Ω	Z
MAKROSK	$S = k_B \ln \Omega$	$F = -k_B T \ln Z$
TDTP-EHTO	$S = S_{MAX}$	$F = F_{MIN}$
LUONNOLLISET MUUTTUJAT	(E, V, N)	(T, V, N)

(Myös lämpökylvyssä E :n arvo kiinnittyy $E = \langle E \rangle$ fluktuatioiden pienemden arvosta. Kuitenkin, T on "luonnollisempi" muuttaja.)

3.4. GIBBSIN VAPAA ENERGIA

Tehdään sitten yksi legendren muunnos lisää:

$$\boxed{G = E - TS + PV} \quad \text{GIBBSIN VAPAA ENERGIA} \quad (3.4)$$

$$\Rightarrow dG = dE - Tds - SdT + PdV + VdP$$

$$\stackrel{(1.13)}{=} -SdT + VdP + \mu dN \quad \Rightarrow \quad \boxed{G = G(T, P, N)}$$

G on lämpö- ja painekylvyssä olevan järjestelmän TD potentiaali:

Kylvy iso $\Rightarrow T_L, P_L$ vakioita.

Jälkeen TDTP:a haettaessa

$$\Delta S_Y = \Delta S + \underbrace{\Delta S_L}_{-Q/T_L} \geq 0$$

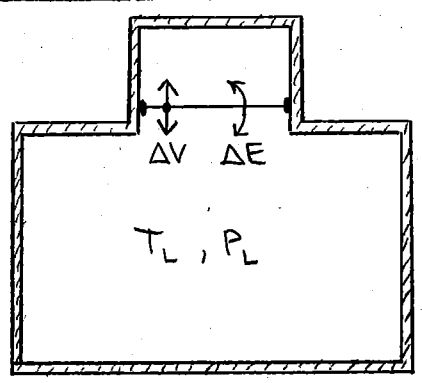
$$\xrightarrow{\Delta E = Q + W} \Delta S - \frac{\Delta E - W}{T_L} \geq 0$$

$$W = -P_L \Delta V$$

↑ KYLVYN KANNALTA REV

$$\Rightarrow \boxed{\Delta S - \frac{\Delta E + P_L \Delta V}{T_L} \geq 0} \quad (3.5)$$

CLAUSIUKSEN EPÄYHTÄLÖ



Sis vakioämpötilassa T ja vakioaineessa P pidettävälle

$$\text{järjestelmälle } \Delta(E - TS + PV) \leq 0 \quad \therefore \quad \boxed{G_{TDTP} = G_{MIN}} \quad (3.6)$$

Huom.

- * Myös (T, P, N)-systemike voidaan johtaa (T, V, N)-systemin partitiofunktion Z vastine (ei tarpeen tällä kurssilla).
- * Osoittautuu, että G liittyy läheisesti kemialliseen potentiaaliin μ .
- * Muitakin potentiaaleja voidaan määritellä legendren muunnoksilla, kemiassa paljon käytetty on

$$\boxed{H = E + PV} \quad \text{ENTALPIA} \quad (3.7)$$

jolloin tilanteessa $dQ = 0, dP = 0$ on $S = S(H, P, N)$ ja tasapainoehdoksi tulee $S_{TDTP} = S_{MAX}$.

3.5. MAXWELLIN RELAATIO

Hyödyllisiä, aina voimassa olevia TD relaatioita voidaan johtaa ristien derivoimalla:

$$dE = Tds - PdV + \mu dN$$

$$\left. \begin{aligned} dV=0, dN=0 &\Rightarrow dE = Tds \Rightarrow T = \left(\frac{\partial E}{\partial s}\right)_{V,N} \\ ds=0, dN=0 &\Rightarrow dE = -PdV \Rightarrow P = -\left(\frac{\partial E}{\partial V}\right)_{S,N} \end{aligned} \right\} \Rightarrow$$

$$\left\{ \begin{aligned} \left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_{S,N} &= \left(\frac{\partial}{\partial V}\right)_{S,N} \left(\frac{\partial}{\partial s}\right)_{V,N} E \\ \left(\frac{\partial P}{\partial s}\right)_{V,N} &= -\left(\frac{\partial}{\partial s}\right)_{V,N} \left(\frac{\partial}{\partial V}\right)_{S,N} E \end{aligned} \right\} \text{SAMAT!} \Rightarrow \boxed{\left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_{S,N} = -\left(\frac{\partial P}{\partial s}\right)_{V,N}}$$

1. MAXWELLIN RELAATIO

$$dF = -SdT - PdV + \mu dN$$

$$\left. \begin{aligned} dV=0, dN=0 &\Rightarrow dF = -SdT \Rightarrow S = -\left(\frac{\partial F}{\partial T}\right)_{V,N} \\ dT=0, dN=0 &\Rightarrow dF = -PdV \Rightarrow P = -\left(\frac{\partial F}{\partial V}\right)_{T,N} \end{aligned} \right\} \Rightarrow$$

$$\left\{ \begin{aligned} \left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_{T,N} &= -\left(\frac{\partial}{\partial V}\right)_{T,N} \left(\frac{\partial}{\partial T}\right)_{V,N} F \\ \left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_{V,N} &= -\left(\frac{\partial}{\partial T}\right)_{V,N} \left(\frac{\partial}{\partial V}\right)_{T,N} F \end{aligned} \right\} \Rightarrow \boxed{\left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_{T,N} = \left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_{V,N}}$$

$$dG = \dots \Rightarrow \boxed{\left(\frac{\partial S}{\partial P}\right)_{T,N} = -\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_{P,N}} \quad dH = \dots \Rightarrow \boxed{\left(\frac{\partial T}{\partial P}\right)_{S,N} = \left(\frac{\partial V}{\partial S}\right)_{P,N}}$$

Huom.

- * Maxwellin relaatiot muotoa $\left(\frac{\partial a}{\partial b}\right)_{A,C} = \pm \left(\frac{\partial b}{\partial a}\right)_{B,C}$, missä (a,A) ja (b,B) konjugoituja pareja.
- * Nämä ja muita Maxwellin relaatioita on helppo johtaa tarpeen tullen \Rightarrow ei kannata opetella ulkoa.
- * Etumerkkejen \pm miettimisestä voi oppia jotain.
- * Maxwellin relaatiot ovat yleispäteviä, siinä niiden voima. Matemaattisessa mielessä ne ovat lähinnä TD teorian rakenteesta seuraavia triviaalisuuksia. :-)

Sovelluksia:

3(a) MAKSIMAALINEN TYÖ

Kuvan koneelle §3.4:stä

$$\Delta S - \frac{Q}{T_L} \geq 0$$

(suuret ilman alaindeksiä viittaavat järjestelmään)

Järjestelmä (kaasu männän alla) tekee työtä kylpyyn (=ympäristöön T_L, P_L)

$$W_L = P_L \Delta V$$

ja lisäksi mekaanista työtä punnuksen nostoon

$$W_M = mg \Delta h$$

Sits etumerkit huomioiden

$$-W = W_L + W_M$$

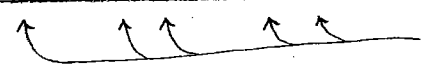
joten

$$T_L \Delta S \geq Q = \Delta E - W \Rightarrow T_L \Delta S \geq \Delta E + W_L + W_M$$

$$\Rightarrow W_M \leq -\Delta(E - T_L S + P_L V)$$

Määritelläänkö suure A ("availability")

$A := E - T_L S + P_L V$



MUKANA SEKÄ JÄRJESTELMÄN (E, S, V) ETTÄ KYLVYN (T_L, P_L) OMINAISUUKSIA

voimme kirjoittaa $W_M \leq -\Delta A \Rightarrow (W_M)_{max} = -\Delta A$

eli maksimimäärä "hyödyllistä työtä" on $-\Delta A$.

Huom.

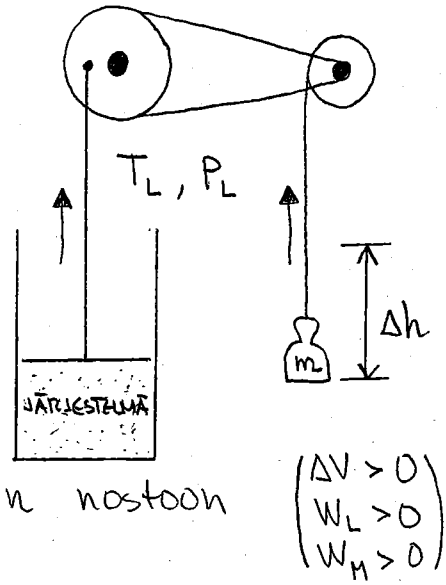
* Erikoistapaukset: §3.3 ($T \equiv T_L$): $(W_M)_{max} = -\Delta F$

§3.4 ($T \equiv T_L, P \equiv P_L$): $(W_M)_{max} = -\Delta G$

\Rightarrow Nimitys "vapaa energia" ("potentiaali")

* Esim. §3.3:n tapauksessa $A = F = E - TS$, jolloin

$\left\{ \begin{array}{l} \text{isompi } E \Rightarrow \text{enemmän olehtavaa} \\ \text{isompi } S \Rightarrow \text{vähemmän olehtavaa} \end{array} \right. \therefore "S \leftrightarrow \text{hyödyttömyys}"$



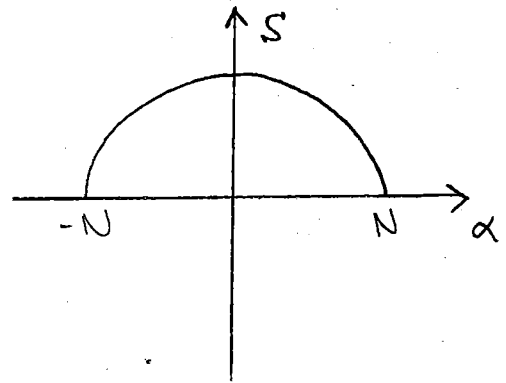
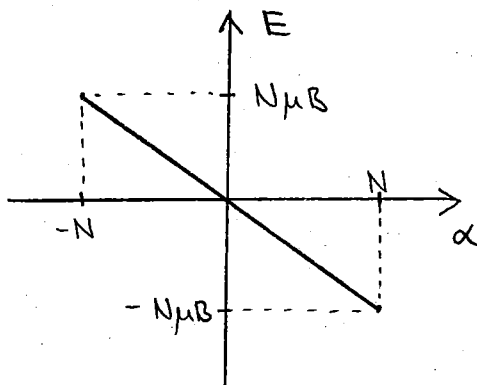
3(b) PARAMAGNEETTI UODELLEEN

Sovellus 2(b): ideaalinen paramagneetti: lämpökylvyssä \Rightarrow relevantti termodynaaminen potentiaali on $F = E - TS$

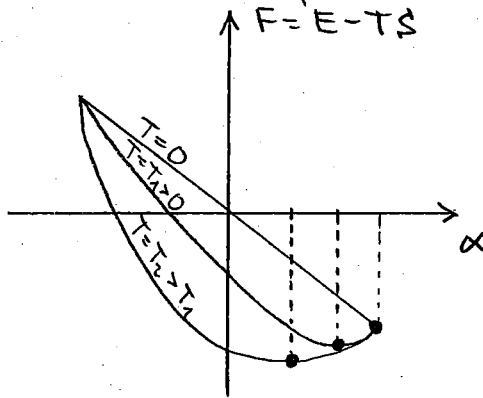
$$\begin{cases} N_{\uparrow} := \text{"spin-ylös"-dipolien luk} \\ N_{\downarrow} := \text{"spin-alas"-dipolien luk} \\ \alpha := N_{\uparrow} - N_{\downarrow} \quad (\alpha \propto M) \end{cases} \quad (N_{\uparrow} + N_{\downarrow} = N = \text{vakio})$$

$$E(\alpha) = -N_{\uparrow} \mu B + N_{\downarrow} \mu B = -\alpha \mu B$$

$$S(\alpha) = k_B \ln \Omega(\alpha) = k_B \ln \left(\binom{N}{\frac{1}{2}(\alpha+N)} \right) \equiv k_B \ln \binom{N}{N_{\uparrow}}$$



Tästä F eri lämpötiloissa käänteillä $B > 0$:



Lämpötilan kasvaessa F in minimi (eli TDTP-tila) siirtyy kuvassa vasemmalle (jolloin spin-systeemi epäjärjesty).

Epätasapainotilassa α :lla voi olla mikä tahansa arvo.

Tasapainotilassa α saa arvon, jolle $F = F_{\text{min}}$ eli

$$M \equiv (N_{\uparrow} - N_{\downarrow}) \mu = \alpha \mu \stackrel{\text{TDTP}}{=} N \underbrace{(\mu)}_{\leftarrow \text{laskettu 2(b):issa}}$$

Huom.

* Tämnäkaltaisen lähestymistapa on erityisen tehokas tarkasteltaessa monimutkaisia vuorovaikuttavia systeemejä, joille Z in "ratkaiseminen" ei useinkaan onnistu.

3(c) KOKOONPURISTUVUUS JA LÄMPÖKAPASITEETTI

Käytännön sovelluksissa tarvitaan mitä erilaisimpia TD relaatioita. Yksi sellainen, $C_p/C_v = \alpha_T/\alpha_S$, johdetaan tässä ensin malliksi ja sitten käyletään sitä.

Olkoon $N = \text{VAKIO}$ $\xrightarrow{\S 1.4} C_v = T \left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_V$ $C_p = T \left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_P$
 $\alpha_T = -\frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_T$ $\alpha_S = -\frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_S$

Laskun idea: $C \leftrightarrow dS$ ja $\alpha \leftrightarrow dV$. Tutkitaan mitä:

(1) $dS = \left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_V dT + \left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T dV \Rightarrow$

$$\underbrace{\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_P}_{C_p/T} = \underbrace{\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_V}_{C_v/T} \cdot 1 + \underbrace{\left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T}_{\text{Maxw. } \left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V} \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P$$

derivointisääntö sivun (18) alareunasta

$$\left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V = - \underbrace{\left(\frac{\partial P}{\partial V}\right)_T}_{1/V\alpha_T} \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P$$

(2) $dV = \left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_T dP + \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P dT \Rightarrow$

$$\underbrace{\left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_S}_{-V\alpha_S} = \underbrace{\left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_T}_{-V\alpha_T} \cdot 1 + \underbrace{\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P}_{\left(\frac{\partial T}{\partial S}\right)_P} \left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_S$$

Maxw. $\frac{T}{C_p} \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P$

Enää tarvitsee yhdistää nämä tulokset:

(1) $\Rightarrow \frac{1}{T} (C_p - C_v) = \frac{1}{V\alpha_T} \left[\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P \right]^2$

(2) $\Rightarrow V(\alpha_T - \alpha_S) = \frac{T}{C_p} \left[\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P \right]^2$

Jaetaan puolittain

$(C_p - C_v)\alpha_T = (\alpha_T - \alpha_S)C_p$

$\Rightarrow \boxed{\frac{\alpha_T}{\alpha_S} = \frac{C_p}{C_v}} \quad (\star)$

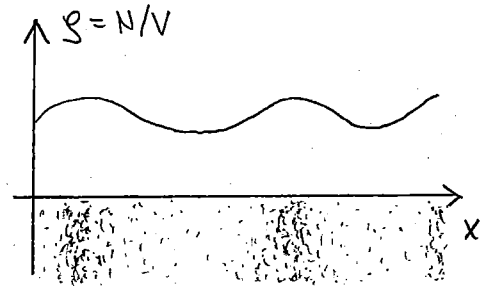
Huom.

Muita vastaavia relaatioita vastefunktioiden välille saadaan samaan tapaan Maxwellin relaatioita käyttäen.

Tulos (*) on tarpeen mm. ymmärtäessä ymmärtää mikä määrää äänen nopeuden v fluidissa: Peruskurssilta aaltoyhtälö

$$\frac{\partial^2 \xi}{\partial t^2} = v^2 \frac{\partial^2 \xi}{\partial x^2} \quad " v^2 \sim \frac{\text{VOIMAVAKIO}}{\text{HITAUS}} "$$

Kaasumaisessa aineessa voimme olettaa, ettei ääniaaltoihin liity lämmön siirtymistä ($dQ=0$) eli prosessi on adiabaattinen ($\beta = \text{vakio}$)



$$\therefore v^2 = \frac{1}{\rho_m} \cdot \left(\frac{\partial P}{\partial V} \right)_{\beta, N} \cdot (-V) \quad \rho_m = \frac{Nm}{V} \quad (\text{massatiheys})$$

\uparrow adiab \uparrow yksitetun

eli v riippuu adiabaattisesta kokoonpuristuvuudesta $\beta_s = -\frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial P} \right)_{\beta}$ joka on vaikeahko arvioida. Avuksi johtamme tulos:

$$v^2 = -\frac{V}{Nm} \left(-\frac{1}{\beta_s} \right) \stackrel{(*)}{=} \frac{1}{\rho_m} \frac{C_P}{C_V} \frac{1}{\beta_T}$$

Esim.

Arvioidaan karkeasti äänen nopeus ilmassa:

Ajajellaan, että ("malli") ilma on klassista ideaalikaasua \Rightarrow

$$C_V = \frac{3}{2} Nk_B T \quad C_P = \frac{5}{2} Nk_B T$$

$$\beta_T = -\frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial P} \right)_{T, N} = -\frac{1}{V} \frac{\partial}{\partial P} \left(\frac{Nk_B T}{P} \right)_{T, N} = \frac{1}{P}$$

$$\Rightarrow v^2 = \frac{5}{3} \frac{k_B T}{m}$$

$$\left. \begin{array}{l} \text{Ilma} \approx N_2 \Rightarrow m \approx 2(7m_p + 7m_n) \\ \text{Huoneenlämpötila } T \approx 300 \text{ K} \end{array} \right\} \Rightarrow v \approx 380 \text{ m/s} \approx \text{O.K.}$$

Huomi.

Ilma sen paremmin kuin typpikaasun ei ole, joka suhteissa klassista ideaalikaasua (vaikka $PV = Nk_B T$ pätee hyvin)

$$\text{vaan } E = \frac{3}{2} Nk_B T + \text{KORJAUKSIA.}$$

\uparrow molekyylien sisäiset vapausasteet

3(d) LABRATYÖ: TERMODYNAAMINEN TUTKIMUS

Tutkimuskohde: metallilanka, jota

* ensin venytetään (ja annetaan sitten palautua)

* sitten lämmitetään

Keskeinen parametri on pituuden lämpölaajenemiskerroin

$$\tilde{\alpha} := \frac{1}{L} \left(\frac{\partial L}{\partial T} \right)_P$$

Adiabaattinen venytys (lämpö ei ehdi siirtyä)

Käynnöstyksen kohtana vaihe 1→2, jolle $dS=0$.

Miten venyttävä voima $f \rightarrow dT$?

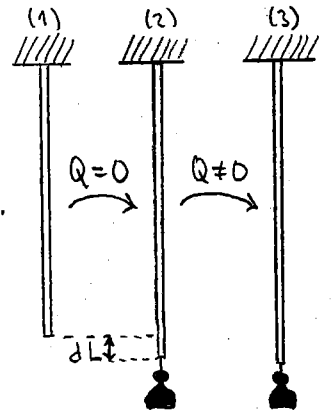
Venytys \Rightarrow paineen muutos: $\left(\frac{\partial T}{\partial P} \right)_S = ?$

Derivointisääntö s. (18) \Rightarrow

$$\left(\frac{\partial T}{\partial P} \right)_S \underbrace{\left(\frac{\partial P}{\partial S} \right)_T}_{\parallel \text{MAXW.}} \underbrace{\left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_P}_{\ll c_p/T} = -1$$

$$- \left(\frac{\partial T}{\partial V} \right)_P$$

$$\therefore \left(\frac{\partial T}{\partial P} \right)_S = \frac{c_p}{T} \left(\frac{\partial T}{\partial V} \right)_P$$



Jos S pysyy vakiona, tämä voidaan "purkaa":

$$dP = \frac{c_p}{T} \left(\frac{\partial T}{\partial V} \right)_P dT$$

$$\Rightarrow df = - \frac{c_p}{T} \left(\frac{\partial T}{\partial L} \right)_f dT$$

$$\begin{cases} dV = A dL \\ dP = - \frac{df}{A} \quad (\text{venytys} \Rightarrow P \text{ pienenee}) \end{cases}$$

Jos alussa ei voimaa ja sitten "voima päälle" $f > 0$, se aiheuttaa mitattavan lämpötilamuutoksen ΔT . Korvaamme df (lineaarisuus olettaen) $df \rightarrow f$ ja $dT \rightarrow \Delta T$:

$$\boxed{\Delta T = - TL \frac{\tilde{\alpha}}{c_p} f}$$

Langan lämpötila siis pienenee adiabaattisessa vaiheessa 1→2. Vaiheessa 2→3 lanka palaa hitaasti ympäristön lämpötilaan.

Tulos lienee yllättävä, etenkin kun (TDI) \Rightarrow langalle

$$\Delta E = W_M - W_I + Q$$

missä $W_M =$ langaan tehty työ > 0

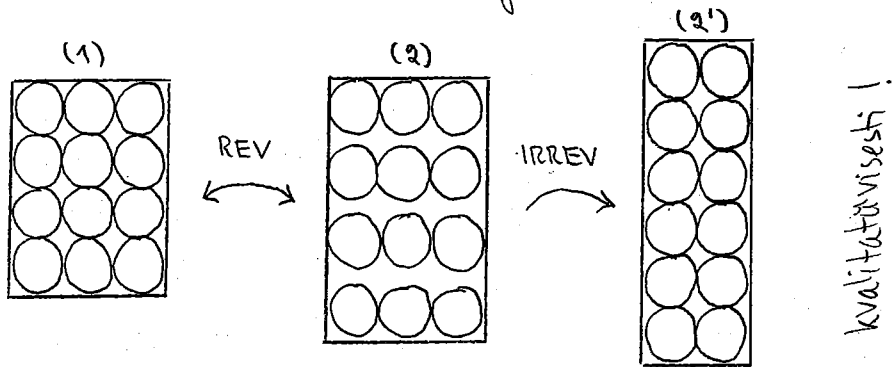
$-W_I =$ ilmakehään laajenemisen tekemä työ < 0

$Q = 0$ (adiabattisuus)

josta arvaten, että $|W_I| \ll |W_M|$, saamme $\Delta E > 0$.

Langka siis viilenee vaikka sen energia kasvaa!

Mikrotasolla:



Lämpötila T alenee $\xleftrightarrow{(2,2)}$ $\frac{\partial S}{\partial E}$ kasvaa (S in pysyessä vakiona),

mikä johtuu lisääntyneestä tilavuudesta $V_2 > V_1$ ($\frac{\partial U}{\partial E}$ kasvaa).

Huom.

* Langalle ei päde ideaalikaasun $E = E(T)$. Siksi T :n muutoksen etumerkkiä ei saa suoraan ΔE :sta.

* Langan tilanyhtälö vaiheessa $1 \leftrightarrow 2$ voi olla

$$L = L_0 (1 + \alpha T + \underbrace{\tilde{\eta} f}_{\substack{\uparrow \text{dominoi tässä kokeessa}}})$$

Lämpölaajeneminen

Tässä kokeessa tilanyhtälön relevantti muoto on

$$L = L_0 (1 + \alpha T)$$

Huom.

* Nämä kokeet tehdään vakioilmanpaineessa, jolloin sitä ei tarvitse kirjoittaa mukaan (vrt. esm. (4) sivulla 9).

4. OLOMUODONMUUTOKSET

Määritelmä

Faasimuutoksella eli faasitransitiolla tarkoitamme terävää muutosta makroskooppisen ainemäärän ominaisuuksia kuvaavissa tilanfunktioissa muuttaessa jonkin TDTP-tilan määräävän tilamuuttujan arvoa. Teknisempi määritelmä voisi olla: Faasimuutospisteessä järjestelmän TD potentiaalilla on singulariteetti (tyypillisesti jonkin derivaatan epäjatkuvuus). Arkipäiväisempi (esim kurssikirjassa tarkastelluissa tapauksissa sopiva) ilmaus on olomuodonmuutos.

Esimerkkejä

$\sim 10^{10}$ K	faasimuutoksia varhaisessa maailmankäilykäsessä
5933 K	volframi höyrystyy
3683 K	volframi sulaa
3023 K	rauta höyrystyy
1808 K	rauta sulaa
1100 K	kuparin (110)-pinta karhenee termisesti (?)
1043 K	raudan ferromagnetismi katoaa
710 K	happikalvo W(110)-pinnalla epäjärjestyy
373 K	vesi höyrystyy
273 K	jää sulaa
90 K	happi nesteytyy
7 K	lyijy suprajohteeksi
2.17 K	^4He suprajohteevaksi

Huom.

* Useat faasimuutokset ovat luonteeltaan järjestyksen epäjärjestys (ja päinvastoin) -transitioita.

4.1. OLOMUOTOJEN TASAPAINO

Olkoon konkretisisuuden vuoksi

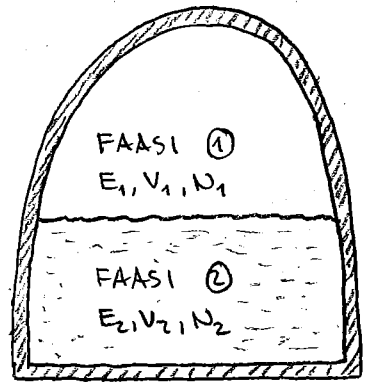
FAASI ① = kaasu

FAASI ② = neste

$$\begin{cases} E_1 + E_2 = \text{VAKIO} \\ V_1 + V_2 = \text{VAKIO} \\ N_1 + N_2 = \text{VAKIO} \end{cases}$$

Faasit ovat tasapainossa keskenään, kun §2.2:ssa johdetut ehdot voimassa:

$$\begin{cases} T_1 = T_2 & \frac{1}{T_i} = \left(\frac{\partial S_i}{\partial E_i} \right)_{V_i, N_i} \\ P_1 = P_2 & P_i = T_i \left(\frac{\partial S_i}{\partial V_i} \right)_{E_i, N_i} \\ \mu_1 = \mu_2 & \mu_i = -T_i \left(\frac{\partial S_i}{\partial N_i} \right)_{E_i, V_i} \end{cases}$$



Kummallekin faasille $i=1,2$ on $S_i = S_i(E_i, V_i, N_i)$ eli

$$dS_i = \left(\frac{\partial S_i}{\partial E_i} \right)_{V_i, N_i} dE_i + \left(\frac{\partial S_i}{\partial V_i} \right)_{E_i, N_i} dV_i + \left(\frac{\partial S_i}{\partial N_i} \right)_{E_i, V_i} dN_i$$

$$\Leftrightarrow dE_i = T_i dS_i - P_i dV_i + \mu_i dN_i \quad (4.13)$$

Kaasun ja nesteen tapauksessa luonnollisin valinta TD muuttujiksi on (T, P, N) , jolloin kummallekin faasille

$$G_i = E_i - T_i S_i + P_i V_i$$

jonka ekstensivisyydestä seuraa

$$G_i(T_i, P_i, N_i) = N_i g_i(T_i, P_i) \quad \Rightarrow \quad g_i = \left(\frac{\partial G_i}{\partial N_i} \right)_{T_i, P_i}$$

Toisaalta sivu 41 \Rightarrow TDTP:ssä on

$$dg_i = -S_i dT_i + V_i dP_i + \mu_i dN_i \quad \Rightarrow \quad \mu_i = \left(\frac{\partial g_i}{\partial N_i} \right)_{T_i, P_i}$$

Siten tasapainoehto kahden faasin koeksistenssille olosuhteissa (T, P) eli ehto $\mu_1 = \mu_2$ voidaan kirjoittaa muotoon

$$g_1(T, P) = g_2(T, P) \quad (4.1)$$

Tarkastelusta seuraa myös, että yleisemminkin

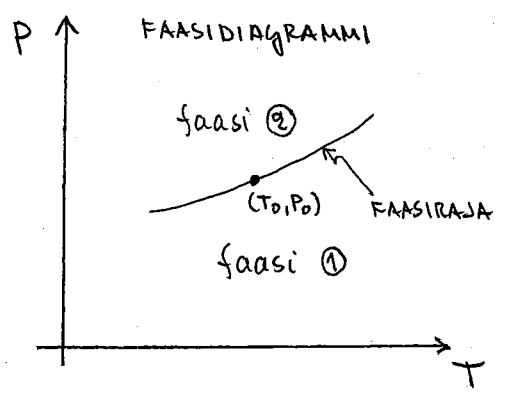
$$G = \mu N \quad \stackrel{(3.4)}{\Rightarrow} \quad \boxed{E - TS + PV = \mu N} \quad \text{TOTP} \quad (4.2)$$

mitä kutsumme Gibbsin-Duhemin yhtälöksi.

4.2. FAASIDIAGRAMMI

Olkoon edelleen ① = KAASU
② = NESTE

ja kokonaisesti kuten kuvassa:



Kokemus osoittaa, että

- * faasiraja on "terävä"
- * faasirajalla tasapainossa kaksi faasia, joilla eri tiheydet $\rho_1 < \rho_2$ (ei mitään "siltä väliltä")

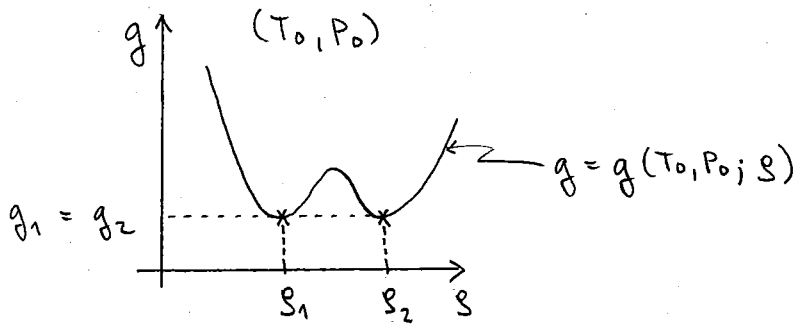
Selitetään tämä §3.1:n ideoiden pohjalta:

TDTP:ssä $G = G(T, P, N) \Rightarrow g = g(T, P)$

Yleisesti (ETP:ssäkin) taas on $g = g(T, P, \rho)$

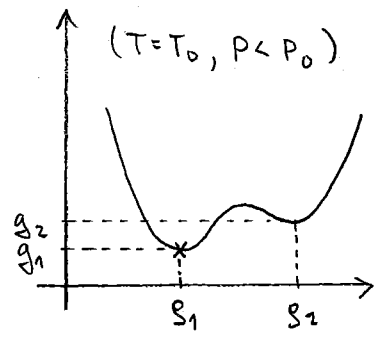
Jos ① ja ② tasapainossa, niin kvalitatiivisesti

↑ kuten "a" sivulla 19



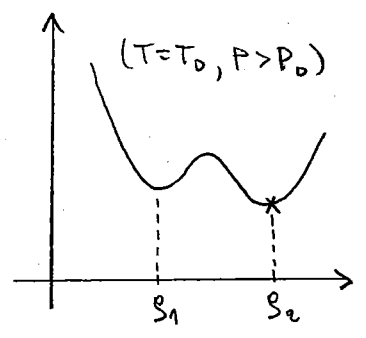
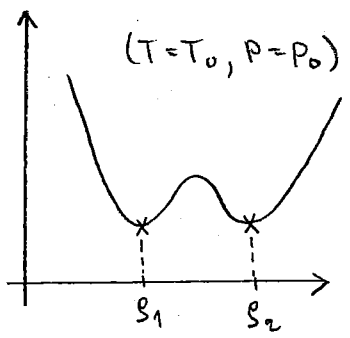
jolloin kun TDTP:ssä $g = g_{min}$, ovat x:llä merkityt makrotilat ja niihin liittyvät tiheydet ρ_1 ja ρ_2 mahdollisia.

(A) Pidetään silm. $T = T_0$ vakiona ja muutetaan painetta:



$g_1 < g_2$
 $g_{TDTP} = g_{MIN} = g_1$

$\Rightarrow \rho = \rho_1$ TDTP:ssä
 ↑ höyry!

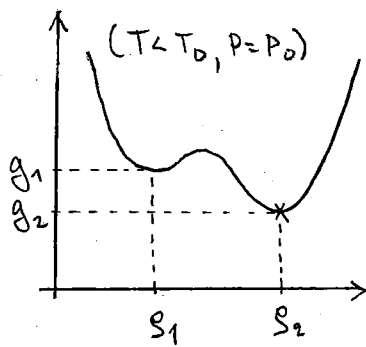


$g_2 < g_1$
 $g_{TDTP} = g_{MIN} = g_2$

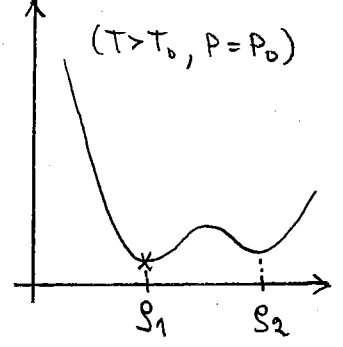
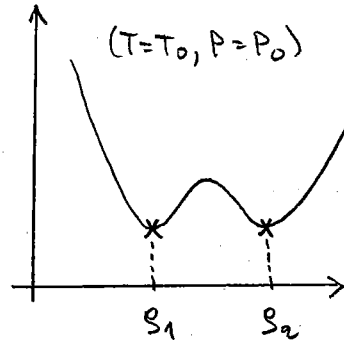
$\Rightarrow \rho = \rho_2$ TDTP:ssä
 ↑ neste!

59

(B) pidetään sitten $P = P_0$ ja muutetaan lämpötilaa:

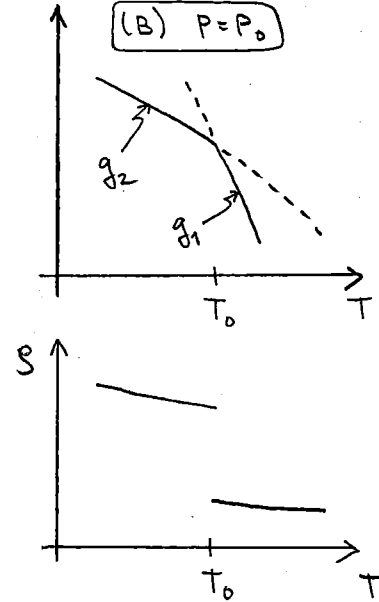
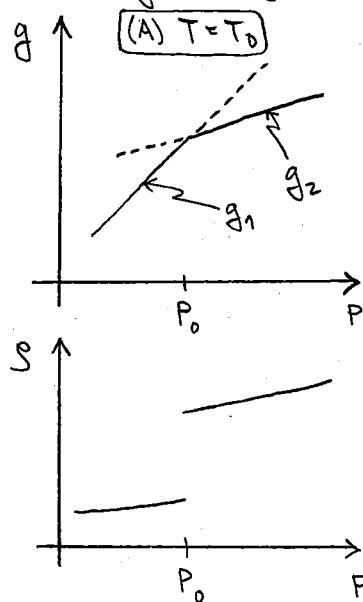


$g_{MIN} = g_2$
 \Rightarrow TDTP:ssä $S = S_2$



$g_{MIN} = g_1$
 \Rightarrow TDTP:ssä $S = S_1$

Purjetaan sitten yltä $g_1(T, P)$ ja $g_2(T, P)$:

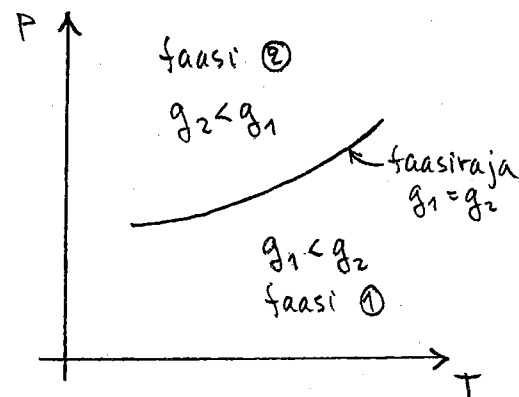


Havainnot:

- * faasimuutospisteessä vapaa energia singulaarinen, yllä $\frac{\partial g}{\partial P}$ ja $\frac{\partial g}{\partial T}$ epäjatkuvia = 1. kertaluvin faasimuutos
- * tiheys ρ muuttuu epäjatkuvasti
- * faasidiagrammin tulkinta:

* yhdistetty systeemi ($N = N_1 + N_2$)
 minimoi kussakin pisteessä funktion
 $G(T, P) = N_1 g_1(T, P) + N_2 g_2(T, P)$

joten vain faasirajalla sekä N_1 että N_2 voivat olla $\neq 0$ samanaikaisesti.



4.3. CLAUSIUKSEN - CLAPEYRONIN YHTÄLÖ

Faasimuutoksen latentti lämpö

Tarkastellaan kahta faasia (1 & 2): Yhtä molekyyliä kohti

$$\varepsilon_1 := E_1/N_1 \quad v_1 := V_1/N_1 \quad s_1 := S_1/N_1$$

$$\varepsilon_2 := E_2/N_2 \quad v_2 := V_2/N_2 \quad s_2 := S_2/N_2$$

Sirretään yksi molekyyli faasista 1 faasiin 2 niiden ollessa tasapainossa lämpötilassa T ja paineessa P , jolloin

{ sisäenergiaa tarvitaan määrä $\varepsilon_2 - \varepsilon_1$
 on tehtävä työtä painetta vastaan määrä $(v_2 - v_1)P$

yhteismäärää merkitään: $\underline{\lambda_{12} := \varepsilon_2 - \varepsilon_1 + (v_2 - v_1)P}$

Vapaan energian ekstensiivisyys \Rightarrow

$$g_1(T, P) = \varepsilon_1 - Ts_1 + Pv_1$$

$$g_2(T, P) = \varepsilon_2 - Ts_2 + Pv_2$$

ja faasien ollessa tasapainossa (4.1): $g_1(T, P) = g_2(T, P)$ \Rightarrow

$$\Rightarrow \varepsilon_1 - Ts_1 + Pv_1 = \varepsilon_2 - Ts_2 + Pv_2$$

$$\Rightarrow (\varepsilon_2 - \varepsilon_1) + P(v_2 - v_1) - T(s_2 - s_1) = 0$$

josta saamme yhden molekyylin siirtämiselle

$$\lambda_{12} = T(s_2 - s_1)$$

Makroskooppisen aine määrän siirtämiselle

$$\boxed{L_{12} := T(S_2 - S_1) = T\Delta S} \quad (4.3)$$

Muistaen nyt, että $\delta Q = TdS$ eli reversibelille muutokselle vakiolämpötilassa $Q = T\Delta S$, voimme kutsua L_{12} :ta nimellä latentti lämpö.

Huom.

* Siirrettävä lämpö suoraan mitattavissa (ΔS mitattavissa).

* Esim. höyrystyslämpö.

Faasirajan yhtälö

Faasirajalla pätee $g_1(T, P) = g_2(T, P) \Rightarrow$

faasirajaa pitkin liikuttaessa $dg_1 = dg_2$. Edelleen

$$\begin{cases} G_i = N_i g_i \Rightarrow dG_i = N_i dg_i + g_i dN_i \\ \text{§3.4: sta: } dg_i = -S_i dT + V_i dP + \underbrace{\mu_i}_{g_i} dN_i \end{cases} \quad (i=1,2)$$

joista vähentämällä puolittain

$$N_i dg_i = -S_i dT + V_i dP$$

$$\Rightarrow dg_i = -s_i dT + v_i dP$$

joten jos (dT, dP) faasirajalla pysyen (jolloin $dg_1 = dg_2$) niin

$$-s_1 dT + v_1 dP = -s_2 dT + v_2 dP$$

$$(v_2 - v_1) dP = (s_2 - s_1) dT$$

$$\frac{dP}{dT} = \frac{s_2 - s_1}{v_2 - v_1}$$

Kirjoitetaan tämä makroskooppiselle määrälle molekyylejä:

$$\boxed{\begin{aligned} \left(\frac{dP}{dT}\right)_{cx} &= \frac{\Delta S'}{\Delta V} \\ \left(\frac{dP}{dT}\right)_{cx} &= \frac{L_{12}}{T \Delta V} \end{aligned}}$$

CLAUSIUKSEN-CLAPEYRONIN YHTÄLÖ
(CCY)

(4.4)

(4.5)

↑ FAASIRAJALLA (KOGESISTENSSIVIIVALLA)

Huom.

* (4.5):ssa kaikki mitattavia suureita: P, T, V, L_{12}

* Muista sovelluksista: $\Delta S', \Delta V, L_{12}$ koskevat samaa

ainemäärää, joka (juuri ja juuri)

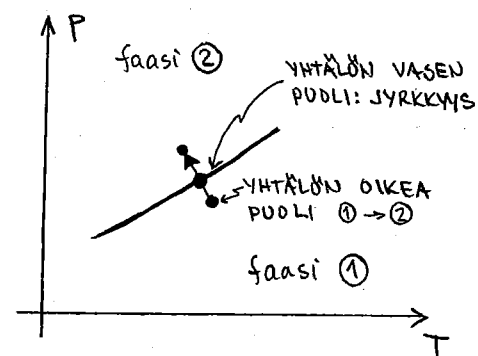
viedään faasirajan yli, kun taas

$\frac{dP}{dT}$ on faasirajan kulmakertoin.

* Kirjoittamalla $f(P, T) = \frac{S_2(P, T) - S_1(P, T)}{V_2(P, T) - V_1(P, T)}$

saamme $\frac{dP}{dT} = f(P, T)$ eli CCY on

faasirajan eli käyrän $P = P(T)$ differentiaaliyhtälö.



Sovelluksia:

4(a) VESI

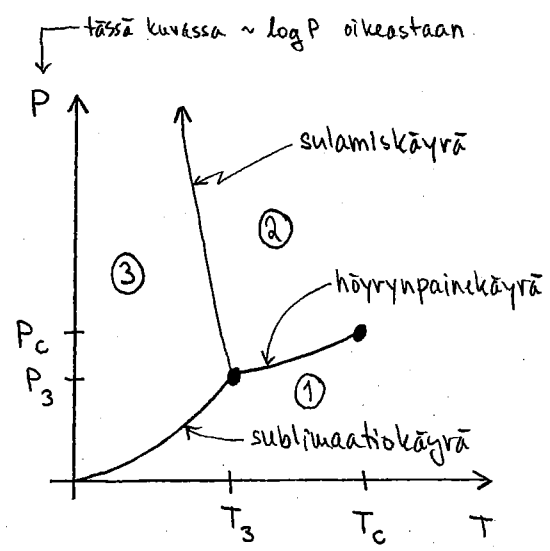
Kokeellisesti veden faasidiagrammi...

Kolme tärkeintä faasia:

- ① kaasu (usein höyry)
- ② neste ("vesi")
- ③ kiinteä ("jää", oikeammin jää I)

Faasidiagrammin erikoispisteet:

$(T_3, P_3) = (0.01 \text{ } ^\circ\text{C}, 0.006 \text{ atm})$
 $(T_c, P_c) = (374.15 \text{ } ^\circ\text{C}, 218 \text{ atm})$



kolmoispiste
 kriittinen piste

Höyrynpainekäyrä

$dC_V \Rightarrow$ käyrän denivaatta $\left. \begin{matrix} \frac{dP}{dT} = \frac{\Delta S}{\Delta V} \\ \text{Höyrystyminen: aina } \Delta S > 0 \text{ ja } \Delta V > 0 \end{matrix} \right\} \Rightarrow \frac{dP}{dT} > 0 \text{ o.k.}$

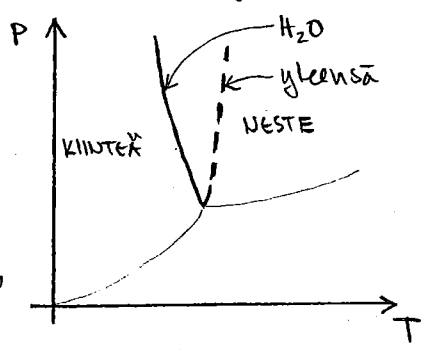
Sulamiskäyrä

Sulamminen = epäjärjestyminen eli $\Delta S > 0$
 H_2O :n sulaminen: $\Delta V < 0$ (jää kelluu) $\left. \right\} \Rightarrow \frac{dP}{dT} < 0 \text{ o.k.}$

Kiinteä \rightarrow neste: $|\Delta V|$ pieni \Rightarrow $|\frac{dP}{dT}|$ suuri (sulamiskäyrä jyrkkä)

Huom.

- * Useimmille materiaaleille niiden sulassa on $\Delta V > 0$, jolloin $\frac{dP}{dT} > 0$.
- H_2O (ja esim NH_3) siis poikkeuksellinen, mikä johtuu jään avoimesta kiderakenteesta.



- * Muilla veden kiinteillä faaseilla (~20 kpl, korkeassa paineessa) sulamiskäyrällä $\frac{dP}{dT} > 0$.

↑ Huom: Epätasapaino-"faaseja" vieläkin enemmän.

Kolmoispiste

Kolmoispisteen määntelämä on $g_1(T, P) = g_2(T, P) = g_3(T, P)$.

Yksi piste \Rightarrow tästä lämpötilastandardi $T_3^{H_2O} \approx 273.16 \text{ K}$.

Kriittinen piste

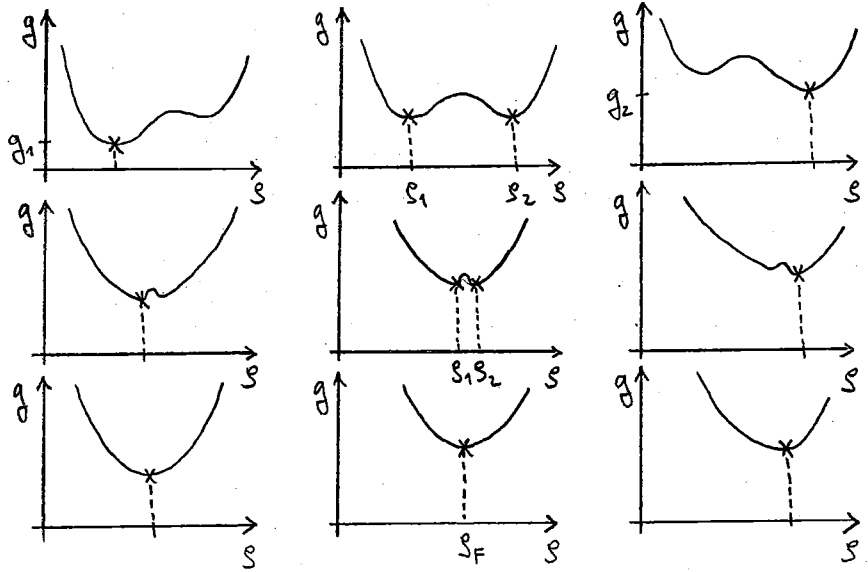
Vrt. §4.2 tapaus (A):

PAINE KASVAA →

$T < T_c$

$T \approx T_c$

$T \geq T_c$



Kriittisen lämpötilan yläpuolella g :llä vain yksi minimi ja siis vain yksi "fluidi-faasi", jonka tiheys =: ρ_F .

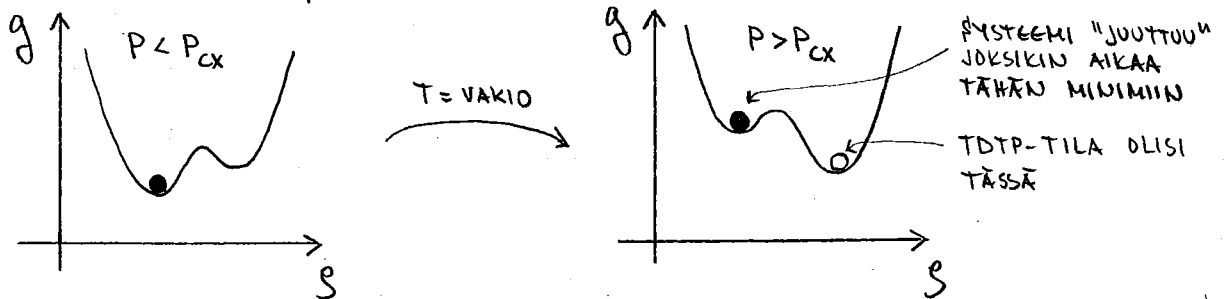
Kiertämällä T_c :n yläpuolelta voidaan sirtyä kaasufaasista nestefaasiin ilman tarvittaessa faasimuutosta.

Huom.

* Kiteisen aineen sulamiskäyrällä ei ole kriittistä pistettä johtuen kiteen ja nesteen symmetriaerosta.

Metastabiilit tilat

Esim. vieraalla höyry nopeasti korkeampaan ulk. paineeseen:



Samanlainen tulos pudottamalla äkkiä lämpötilaa: alijäähtyminen.

Tila voi olla suht. pitkäikäinenkin, jos mekanismit minimistä toiseen sirtymiseksi on hidas (rajapintailmiöt, ...).

Vastavaan tapaan: Ylikuumeneminen

4(b) LABRATYÖ: HÖYRYNPAIN E JA HÖYRYSTYMISLÄMPÖ

Arkisissa oloissa (T ~ 300K, P ~ 1 atm) on vedelle

$$S_H \ll S_N \Rightarrow \text{CCY:ssä } V_H \gg V_N \Rightarrow \Delta V = V_H - V_N \approx V_H$$

$\begin{matrix} \uparrow & \uparrow \\ \text{HÖYRY} & \text{NESTE} \end{matrix}$

Kun S_H on pieni, pätee höyrylle approksimatiivisesti

$$PV_H = N_H k_B T \quad \text{olosuhteissa } (T, P)$$

Sirretään nyt N molekyyliä nesteestä höyryyn \Rightarrow

$$\Delta V \approx \frac{Nk_B T}{P}$$

$$\Rightarrow \text{CCY:sta tulee } \frac{dP}{dT} = \frac{L_{12}}{Nk_B} \frac{P}{T^2}$$

$$\Rightarrow \frac{1}{P} \frac{dP}{dT} = \frac{L_{12}}{Nk_B} \frac{1}{T^2} \quad \therefore \boxed{\frac{d}{dT} \ln P = \frac{L_{12}}{Nk_B} \frac{1}{T^2}} \quad (i)$$

Olkoon (T_n, P_n) jokin tunnettu referenssipiste. Tällöin saamme höyrynpainekäyrän toiselle pisteelle (T, P) (i):sta

$$\ln P - \ln P_n = \ln \frac{P}{P_n} = \frac{L_{12}}{Nk_B} \left(\frac{1}{T_n} - \frac{1}{T} \right) \quad (ii)$$

Jos arvioidaan $L_{12}(T) \approx \tilde{\alpha} + \tilde{\beta}/T$, niin saamme muodon

$$\ln \frac{P}{P_n} \approx \frac{1}{Nk_B} \left[\frac{\tilde{\alpha}}{T_n} + \left(\frac{\tilde{\beta}}{T_n} - \tilde{\alpha} \right) \frac{1}{T} - \frac{\tilde{\beta}}{T^2} \right] = a + \frac{b}{T} + \frac{c}{T^2} \quad (iii)$$

mikä on työssä "johdettu" vähän ...

Parametrit a, b, c määrätään kokeellisesta mittauksesta, jolloin (iii) on empirinen höyrynpainekäyrän yhtälö.

Jos kolmannelle pisteelle (T_0, P_0) on $T \approx T_0$, niin

$$(ii) \Rightarrow \frac{L_{12}}{Nk_B} = \frac{TT_0}{T-T_0} \ln \frac{P}{P_0} \approx \frac{TT_0}{T-T_0} \left(\ln \frac{P}{P_n} + \ln \frac{P_n}{P_0} \right)$$

$$\stackrel{(iii)}{=} \dots \stackrel{T \approx T_0}{\approx} -b - 2c/T, \quad ,$$

joten fitatusta käyrästä (iii) saa myös $L_{12}(T)$:n parametrit $\tilde{\alpha}$ ja $\tilde{\beta}$.

4(c) FERROMAGNEETTI

Yleisletään luvun 2(b) ideaalisen paramagneetin mallia siten, että sallitaan dipolien välille vuorovaikutus:

$$E_r = E_J^{(r)} + E_B^{(r)} \quad (\text{mikrotilassa } r)$$

missä

$$E_J^{(r)} = \sum_{\text{PARIT}} (\pm J) \quad \left\{ \begin{array}{l} \boxed{\uparrow\uparrow} \text{ tai } \boxed{\downarrow\downarrow} \Rightarrow -J \\ \boxed{\uparrow\downarrow} \text{ tai } \boxed{\downarrow\uparrow} \Rightarrow +J \end{array} \right.$$

$$E_B^{(r)} = \sum_{\text{DIPOLIT}} (\pm \mu B) \quad \left\{ \begin{array}{l} \uparrow \Rightarrow -\mu B \\ \downarrow \Rightarrow +\mu B \end{array} \right.$$

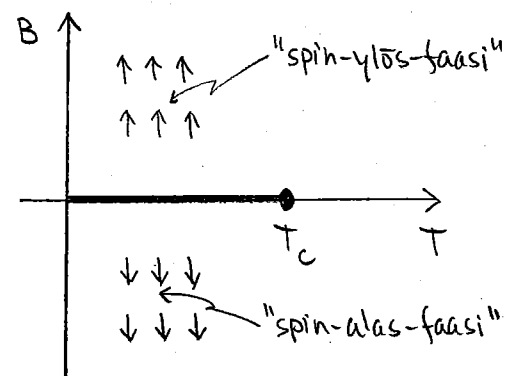
Ferromagneetille $J > 0 \Rightarrow$ edullista kääntää vuorovaikuttavat dipolit samansuuntaisiksi

Vuorovaikutuksella on tyypillisesti lyhyehkö kantama.

Faasidiagrammi

Systemi voi järjestyä silloinkin, kun $B = 0$, kunhan $T < T_c$.

Ferromagneetin kriittistä lämpötilaa T_c kutsutaan myös Curie-lämpötilaksi.



$T < T_c \Rightarrow$ terävä faasimuutos \uparrow - ja \downarrow -faasien välillä (saadaan aikaan kääntämällä B:n suunta)

$T > T_c \Rightarrow \uparrow$ -makrotalasta \downarrow :aan pehmeästi (\approx paramagn!)

Magneetti - fluidi - analogia

Faasidiagrammien samankaltaisuus:

$$T \leftrightarrow T$$

$$B \leftrightarrow P$$

$$|M| \leftrightarrow |S_N - S_H|$$

$$\text{spin-ylös-faasi} \leftrightarrow \text{neste}$$

$$\text{spin-alas-faasi} \leftrightarrow \text{höyry}$$

Termodynaaminen potentiaali

Magneettiselle systeemille $F = E - TS$. Koska tilavuus ei ole nyt tärkeä suure, on

TDTP:ssä $F = F(T, B, N) \Rightarrow f = \frac{F}{N} = f(T, B)$

ETP:ssä $f = f(T, B; m)$

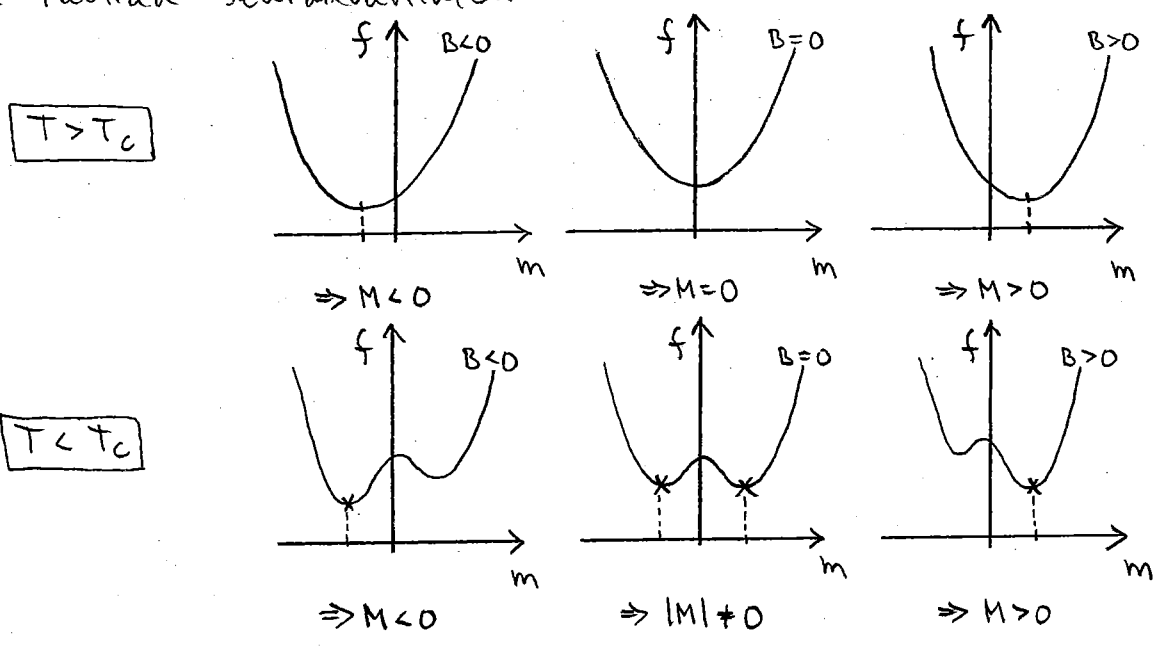
↑ MAGNEETTINEN MOMENTTI / DIPOLI

Päätellään nyt f in muoto: Symmetria $\Rightarrow f(T, 0; m) = f(T, 0; -m)$
ja lisäksi kenttä B tuo energitermin $-Bm$ eli

$$f(T, B; m) \approx a_0 + a_2(T - T_c)m^2 + a_4m^4 - Bm \quad \begin{matrix} a_0 > 0 \\ a_2 > 0 \\ a_4 > 0 \end{matrix}$$

↑ tällä "tuplakuoppa" kun $T < T_c$ symmetria \Rightarrow parilliset potenssit

mikä tuottaa seuraavaanlaista



Nyt voimme laskeakin jotakin:

$T \gg T_c$
 $B/T \ll 1$
 $|m|$ pieni

TDTP:ssä $f \rightarrow f_{min}$ eli $\frac{\partial f}{\partial m} = 0 \Rightarrow 2a_2 T m = B$

$f \approx a_0 + a_2 T m^2 - B m$

$\Rightarrow m = \frac{a_1}{2a_2} \frac{B}{T}$

$\Rightarrow \chi \propto \frac{\partial m}{\partial B} \propto \frac{1}{T}$

vrt. sivu 33 Curren laki
 \therefore tällä rajalla paramagneettinen

(60)

Toinen erikoistapaus:

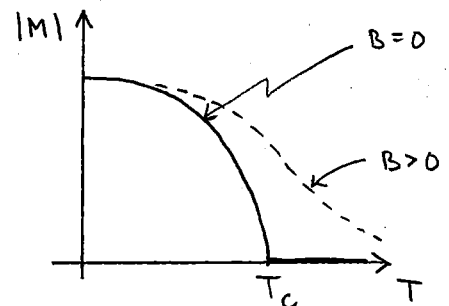
$$\boxed{B=0} \quad \frac{\partial F}{\partial m} = 2a_2(T-T_c)m + 4a_4m^3 = 0$$

$$\Leftrightarrow [a_2(T-T_c) + 2a_4m^2]m = 0$$

$$\therefore \text{TDTP:ssä} \quad m = \begin{cases} \pm \sqrt{\frac{a_2}{2a_4}} (T_c - T)^{1/2}, & T < T_c \\ 0 & \text{minimi kun } T > T_c \end{cases}$$

Järjestyksen mittari:

$$(M \propto m_{\text{TDTP}})$$



Huom.

* Tämän tyyppistä fin päätelmissä oleviin symmetrioihin perustuvaa sarjakehitystä kutsutaan faasimuutosten Landaun teoriaksi.

* Kriittisen pisteen lähellä havaitaan universaalista käyttäytymistä hyvin eri tyyppisissä systeemeissä, esim

$$\text{MAGNETTI: } m \sim (T_c - T)^{0.33} \quad \chi \sim |T - T_c|^{-1.24} \quad (D=3)$$

$$\text{FLUIDI: } S_N - S_H \sim (T_c - T)^{0.33} \quad \kappa \sim |T - T_c|^{-1.23} \quad (D=3)$$

Yksinkertainen Landaun teoria antoi yllä $m \sim (T_c - T)^{1/2}$, mikä pätee tietyissä erikoistapauksissa.

* Edellä esitetty faasimuutosten TD teoriaa. Tämän aiheen SM teoria on vaikea (jatkokurssi: Moka), mutta todetaan siitä että vapaalla energialla $f = -\frac{k_B T}{N} \ln Z$ voi olla singulariteetteja vain ns. termodynaamisella rajalla $N \rightarrow \infty$, koska muuten Z on vain äärellinen summa "süstejä" $e^{-E_i/k_B T}$ -termejä. Kokeellisesti singulariteetit (terävät transiitit) ja niiden seuraukset havaitaan, koska tyypillisesti $N \sim 10^{20} = \text{PALJON}$.

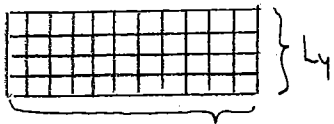
4(d) LABRATYÖ: ISING-MALLIN MONTE CARLO -SIMULAATIO

Ising-malli

Olkoon N kpl spin- $\frac{1}{2}$ -dipoleja, joiden tilaa kuvaamme klassistyyppisillä muuttujilla $S_i = \pm 1$ ($i=1,2,\dots,N$), joiden muodostaman systeemin mikrotilan $r = (S_1^{(r)}, S_2^{(r)}, \dots, S_N^{(r)})$ energia on muotoa

$$E_r = - \underbrace{\sum_{i=1}^N \sum_{j=i+1}^N J_{ij}}_{\text{kukin pari kerran}} S_i^{(r)} S_j^{(r)} - \mu B \sum_{i=1}^N S_i^{(r)} \quad \text{ISING-MALLI}$$

Olettamalla, että kukin "spin" i asuu yhdessä kaksiulotteisen neliöhilan pisteessä ja että kukin spin vuorovaikuttaa vain lähinaapurinsa kanssa:



$$E_r = -J \sum_{x=1}^{L_x} \sum_{y=1}^{L_y} [S_{x,y}^{(r)} S_{x,y+1}^{(r)} + S_{x,y}^{(r)} S_{x+1,y}^{(r)}] - \mu B \sum_{x=1}^{L_x} \sum_{y=1}^{L_y} S_{x,y}^{(r)}$$

$$= -J \sum_{\langle i,j \rangle} S_i^{(r)} S_j^{(r)} - \mu B \sum_{i=1}^N S_i^{(r)}$$

↑ merkintä: summa yli lähinaapuriparien

Tämä on kaksiulotteinen Ising-malli neliöhilassa.

Ferromagneettisessa tapauksessa ($J > 0$) sen faasidiagrammi on kuten kuvassa 4(c) ja $\sinh \frac{2J}{k_B T_c} = 1 \Rightarrow T_c \approx 2.2692 J/k_B$.

Monte Carlo -simulointi

Ising-mallin ja muiden voimakkaasti vuorovaikuttavien systeemin partitiofunktion Z ja vapaan energian $F = -k_B T \ln Z$ laskeminen on vaikeaa. Tällä kurssilla asia jätetäänkin

Hetokoneohjelman tehtäväksi. Toistetaan seuraavaa algoritmia:

- (0) JOKIN ALKUTILA
- (1) VALITAAN SATUNNAISESTI JOKIN SPIN
- (2) KÄYNNETÄÄN SITÄ TODENNÄKÖISYDELLÄ $w = \min\{1, e^{-\Delta E/k_B T}\}$
- (3) PALATAAN KOHTAAN (1)

missä ΔE on spinin käännöstä aiheutuva energian muutos.

(62)

Algoritmin perustelu:

Olkoon suuri joukko systeemin kopioita. Kullakin ketkellä on

v_r kopiota tilassa r

μ_{rs} kopiota yrittävässä tilasta r tilaan s

$\mu_{rs} w_{rs}$ kopiota onnistuneessa yrityksessään

Olkoon valittu sättyvätodennäköisyydet

$$w_{rs} = \begin{cases} 1 & \text{, kun } E_r \geq E_s \\ e^{-\beta(E_s - E_r)} & \text{, kun } E_r < E_s \end{cases} \quad (*)$$

Luonnollisesti on $\mu_{rs} = c v_r$ ($c = \text{vakio}$)

Aika kuluu \Rightarrow pysyvä tila, jossa $\mu_{rs} w_{rs} = \mu_{sr} w_{sr}$

$$c v_r w_{rs} = c v_s w_{sr} \quad (*) \Rightarrow \frac{v_r}{v_s} = \frac{e^{-\beta E_r}}{e^{-\beta E_s}}$$

\therefore Algoritmi vie kohti Boltzmann-jakaumaa.

Huom.

* Algoritmin perustelu yllä ei ole aukoton, mutta sisältää osan matemaattisen todistuksen perusideoista.

4(e) MUITA FAASIMUUTOKSIA (jos aikaa jää)

Esimerkkejä luvun 84 periaatteista: sivulla (49) mainittuja

ja muita (mm. perkolatio ja dynaamiset kriittiset ilmiöt)

faasimuutoksia TDTP:ssä ja ETP:ssä.

Huom.

* Ising-mallika voidaan kuvata muutenkin kuin magneettista järjestymistä (esim. pinta-fysiikka).

1. välikoe

KOKEESSA EI KYSYLLÄ SELLAISIDUUN SOVELLUKSIA
1(d), 2(d), 3(b-d), 4(b-e)

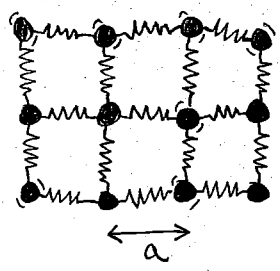
MUITA KANNATTAA KUITENKIN ULLKAISTA, KOSKA NE
VALOTTAVAT SM:IN JA TD:IN KESKEISIÄ PERIAATTEITA
JA NIIDEN SOVELTAMISTA.

5. YKSI SOVELLOS TARKEMMIN: KIDEVÄRÄHTELYT

5.1. SELITETTÄVÄT KOKKEELLISET HAVAINNOT

Kiinteän aineen lämpökapasiteetti $C = C(T)$.

Kokeellisesti:



(i) Dulongin - Petit'n laki (1819):

Tyypillisesti $T \approx 300 \text{ K}$:ssa $\frac{c}{\text{atomi}} \approx 3k_B$

eli yksiatomiseen kiteelle $C \approx 3R/\text{mol} \approx \underline{\underline{24.9 \text{ J/Kmol}}}$

<u>Esim:</u>	Al	Au	Cu	S	C_{DIA}
	24.4	25.4	24.5	22.7	6.1

(ii) Matalassa lämpötilassa $C_V \propto T^3$

(iii) Hyvän matalassa lämpötilassa johteille $C_V \propto T$

Esim: Kulta (Au):

$$\left[\begin{aligned} \frac{C_V}{N} &= \gamma T + \alpha T^3 \quad (T \ll \Theta_D = 165 \text{ K}) \\ \gamma &\approx 8.2 \times 10^{-5} \text{ k}_B/\text{K} \\ \alpha &\approx 4.6 \times 10^{-5} \text{ k}_B/\text{K}^3 \end{aligned} \right.$$

MATERIAALIKOHTAISIA PARAMETREJA

Huom.

* Dulongin - Petit'n laki ei voi päteä $T=0$:aan saakka:

$$\begin{cases} S(T=0) \stackrel{(\text{TDIII})}{=} 0 \\ S(T) - S(0) = \int_0^T C_V(T) \frac{dT}{T} \end{cases}$$

\Rightarrow On oltava $\boxed{\lim_{T \rightarrow 0} C_V(T) = 0}$ (vieläpä näk nopeasti että integraali suppenee)

Samaan tapaan $\lim_{T \rightarrow 0} C_P(T) = 0$.

* SM:ssä kolmas pääsääntö liittyy tilojen diskreettiin luonteeseen ($g(E_1) = 1$) \longleftrightarrow kvanttimekaniikka

* Eristeille $\gamma = 0$
 Johteille $\gamma > 0$ } \Rightarrow TERMI $C_V \propto T$ johtavuuselektroneista
 $C_V \propto T^3$ kidevärähtelyistä

* Teoriat: Einstein (1907) & Debye (1912) ...

(64)

5.2. EINSTEININ MALLI

Oletus: Kukin kiteen atomi värähtelee muista riippumatta.

Pienille värähtelyille potentiaali \approx harmoninen

$$U(\vec{x}) = u_0 + \frac{1}{2}u_2x_1^2 + \dots$$

Kullakin atomilla 3 värähtelysuuntaa (3D kite)

lisaoletus: kullekin suunnalle sama u_2

\therefore 3N riippumatonta harmonista värähtelijää
kunkin kulmataajuus $=: \omega_E$ "Einsteinin malli"

Kvanttimekaniikka \Rightarrow kullakin diskreetit energiatilat (0.2)

$$\boxed{\varepsilon_r = (r + \frac{1}{2})\hbar\omega_E, \quad r = 0, 1, 2, \dots}$$

Riippumattomuus \Rightarrow voidaan tarkastella yhtä värähtelijää

lämpötehtävyyssä (muut kiteen vapausasteet):

$$Z_1 = \sum_{r=0}^{\infty} e^{-\beta\varepsilon_r} = \sum_{r=0}^{\infty} \exp\left[-(r + \frac{1}{2})\beta\hbar\omega_E\right] \quad \left(\beta = \frac{1}{k_B T}\right)$$

$$= e^{-x/2} \sum_{r=0}^{\infty} e^{-rx} = e^{-x/2} \sum_{r=0}^{\infty} (e^{-x})^r = \frac{e^{-x/2}}{1 - e^{-x}}$$

$$\boxed{x := \beta\hbar\omega_E}$$

geometrisen sarjan:

$$\sum_{r=0}^{\infty} t^r = (1-t)^{-1}, \text{ kun } |t| < 1$$

Yhden värähtelijän energia on Allen (2.11):sta

$$\langle \varepsilon \rangle = -\frac{\partial}{\partial \beta} \ln Z_1 = -\frac{dx}{d\beta} \frac{\partial}{\partial x} \ln Z_1 = \hbar\omega_E \left[\frac{1}{2} + \frac{1}{e^x - 1} \right]$$

josta koko kiteelle

$$E = \langle E \rangle = 3N \langle \varepsilon \rangle = 3N\hbar\omega_E \left[\frac{1}{2} + \frac{1}{e^{\beta\hbar\omega_E} - 1} \right]$$

$$C_V = \left(\frac{\partial E}{\partial T} \right)_V = \frac{d\beta}{dT} \frac{\partial E}{\partial \beta} = \frac{d\beta}{dT} \frac{dx}{d\beta} \frac{\partial E}{\partial x} = \dots$$

Tulos on tapana esittää muodossa

$$C_V(T) = 3Nk_B \frac{x^2 e^x}{(e^x - 1)^2}, \quad x = \frac{\Theta_E}{T}$$

missä $\Theta_E \equiv h\nu_E/k_B$ on ns. Einsteinin lämpötilä.

Sit's: $C_V =$ funktio, jossa yksi sovitusparametri Θ_E .

Rajat:

(i) $T \gg \Theta_E$ $\Rightarrow x \ll 1 \Rightarrow e^x \approx 1 + x$

$\Rightarrow C_V \approx 3Nk_B \frac{x^2(1+x)}{(1-x-1)^2} = 3Nk_B(1+x) \stackrel{x \ll 1}{\approx} 3Nk_B$

\therefore Dulong-Petit o.k.

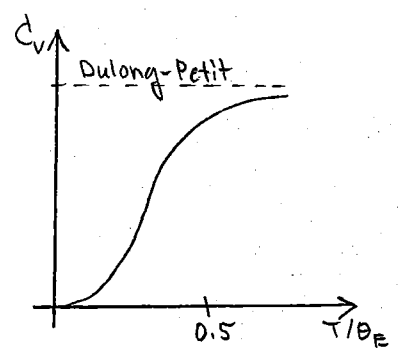
(ii) $T \ll \Theta_E$ \Rightarrow nimittäjässä $e^x \gg 1$

$\Rightarrow C_V \approx 3Nk_B \frac{x^2 e^x}{e^{2x}} = 3Nk_B \left(\frac{\Theta_E}{T}\right)^2 e^{-\Theta_E/T} \xrightarrow{T \rightarrow 0} 0$

\therefore TDIII o.k. mutta $C_V \propto T^3$ ei ∇

Esim.

Einstein 1907: Timantille $\Theta_E = 1325$ K, joten timantti ei vielä huoneenlämmössä toteuta Dulongin-Petit'n lakia.



Huom.

* Todellisudessa värähtelyt eivät ole riippumattomia vaan kytkettyjä \Rightarrow normaalimoodit ω_α (mekaniikan kurssi ∇).

Normaalimooditkin voidaan kvantittaa (materiaalifysiikan kurssi)

$\epsilon_\alpha = (n_\alpha + \frac{1}{2}) h\nu_\alpha ; \alpha = 1, 2, \dots, 3N ; n = 0, 1, 2, \dots$

ja soveltaa SM:ää kukunkin moodin \Rightarrow

$E = \sum_{\alpha=1}^{3N} \langle \epsilon_\alpha \rangle = \dots$ (KOTEN YLLÄ)

Normaalitaajuuksien ω_α määrittäminen on työlästä; yritetään toista kautta ...

66

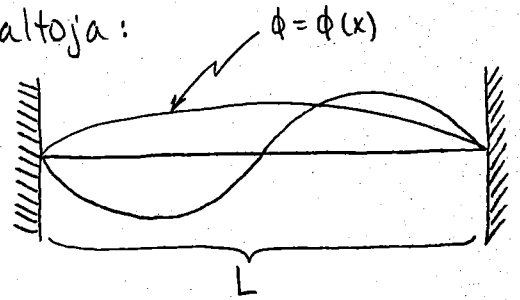
5.3. TILOJEN TIHEYS

Tarkastellaan (elastisia) seisovia aaltoja:

1-dim värähtelevä kieli

$$\frac{d^2}{dx^2} \phi(x) + k^2 \phi(x) = 0$$

$$\left. \begin{array}{l} \phi(0) = 0 \\ \phi(L) = 0 \end{array} \right\} \Rightarrow \phi(x) = A \sin kx, \quad k = \frac{\pi}{L} n \quad (n \in \mathbb{Z})$$



\Rightarrow diskreetti värähtelyspektri

($n=0$ ei värähtelyä)

$n=+1$ o.k.

($n=-1$ sama kuin $n=+1$)

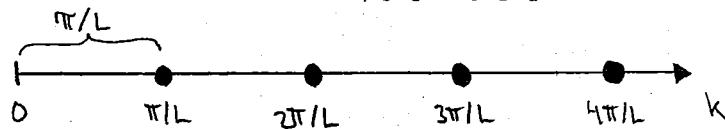
$n=+2$ o.k.

\vdots

$$\rightarrow k = \frac{\pi}{L}$$

$$\rightarrow k = \frac{2\pi}{L}$$

\therefore Eri k in arvot pisteinä k -avaruudessa:



$$\text{TILOJEN TIHEYS} = \frac{1 \text{ TILA}}{\pi/L} = \frac{L}{\pi}$$

3-dim laatikkomainen kappale $V=L^3$ ja $\nabla^2 \phi + k^2 \phi = 0$

$$\phi(x_1, x_2, x_3) = A \sin k_1 x_1 \sin k_2 x_2 \sin k_3 x_3$$

$$\text{kuten edellä: } k_1 = \frac{\pi}{L} n_1, \quad k_2 = \frac{\pi}{L} n_2, \quad k_3 = \frac{\pi}{L} n_3$$

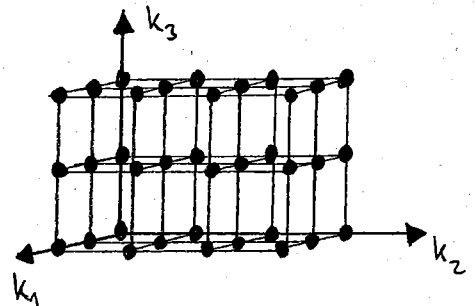
missä torsisteen rippumatta $k_1, k_2, k_3 = (0,) 1, 2, 3, \dots$

\therefore Pisteinä \vec{k} -avaruudessa:

$$\vec{k} = (k_1, k_2, k_3)$$

Rajoittuminen arvoihin $k_i > 0$:

"1. oktantti"



$$\text{Tilojen tiheys } \vec{k}\text{-avaruudessa} = \frac{1 \text{ TILA}}{(\pi/L)^3} = \frac{V}{\pi^3}$$

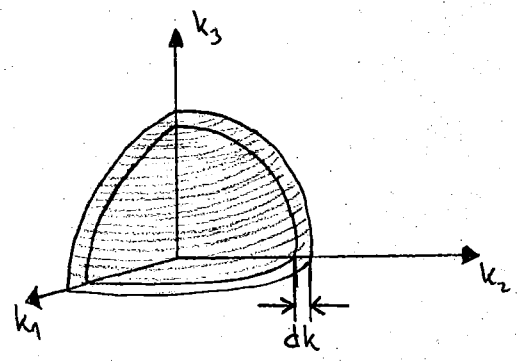
Oletukset: Elastiset (kimmo) aallot, joille $v = \frac{d\omega}{dk} = \omega/|k|$ ja suuntariippuvuus muutenkin "unohdettavissa" eli esim $\epsilon = \epsilon(|k|)$.

Siten meitä kiinnostaa k :in pituus $|k| = \sqrt{k_1^2 + k_2^2 + k_3^2}$

Kysymys: Paljonko k -avaruudessa on k -tiloja, joille k :in pituus on välillä $[k, k+dk]$?

Ohuen pallokuoren tilavuus on

$$\begin{aligned} & \frac{4}{3}\pi(k+dk)^3 - \frac{4}{3}\pi k^3 = \\ & = \frac{4}{3}\pi [k^3 + 3k^2dk + 3k(\cancel{dk^2}^{\approx 0}) + (\cancel{dk^3}^{\approx 0}) - k^3] \\ & = \underbrace{4\pi k^2}_{\text{ala}} \underbrace{dk}_{\text{paksuus}} \end{aligned}$$



Tästä 1. oktantti : $\frac{1}{8} \times 4\pi k^2 dk = \underbrace{\frac{\pi}{2} k^2 dk}_{\text{1. oktantin kuoren tilavuus}}$

Siten sellaisia pisteitä $k = (\frac{\pi}{L}n_1, \frac{\pi}{L}n_2, \frac{\pi}{L}n_3)$, joille $|k| \in [k, k+dk]$, on kaikkiaan

TILAVUUS x TIHEYS = $\frac{\pi}{2} k^2 dk \times \frac{V}{\pi^3}$ kappaletta;

merkitään $f(k) dk = \frac{V}{2\pi^2} k^2 dk$ (5.1)

ja välillä $[\omega, \omega+d\omega]$ taajuuksien lukumäärä on siten

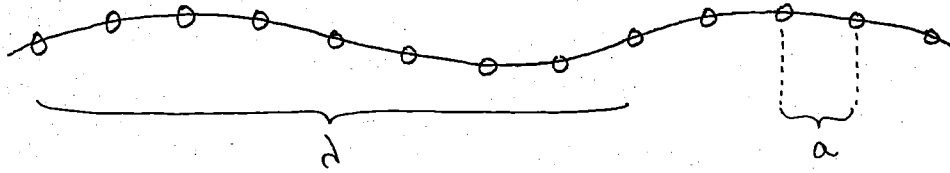
$$f(\omega) d\omega = \frac{V}{2\pi^2 v^3} \omega^2 d\omega$$
 (5.2)

Huom. \uparrow siitä että $k^2 dk = (\frac{\omega}{v})^2 \frac{d\omega}{dv} dv$

- * Diskreetit $k \Rightarrow$ (5.1) pätee vain kun $|k| \gg \frac{\pi}{L}$.
- * Funktio f yhtälöissä (5.1) ja (5.2) on siis eri funktio. Kyseessä on vain standardi merkintä.
- * Tulosta (5.1) tarvitaan usein - sekä tällä että monilla muilla kursseilla.
- * Vrt. myös diskretoituminen (0.1).

5.4. DEBYEN MALLI

Tässä mallissa korvataan normaalimoodit §5.3:n krumoilla, minkä tulisi toimivan ainakin kun $\lambda \gg a$ (eli $|\vec{k}| \ll \frac{\pi}{a}$):



Toisaalta on ilmeistä, että $\lambda_{\min} = 2a \Rightarrow$ taajuuksilla jokin yläraja $=: \omega_D$. Määritellään se ehdolla

$$\text{TAAJUUKSIEN LKM} = \int_0^{\omega_D} f(\omega) d\omega = 3N \quad (*)$$

Kaksi poikittaista ja yksi pitkittäinen moodi \Rightarrow määritellään

$$\frac{3}{v^3} := \frac{2}{v^3} + \frac{1}{v^2}$$

ja oletetaan, että v ei riipu ω :sta (ei dispersiota) \Rightarrow

$$f(\omega) d\omega = 3 \frac{V \omega^2 d\omega}{2\pi^2 v^3} \quad (**) \quad (\text{SIIS MOODEJA ON } 3 \times \text{TIHEÄMMÄSSÄ!})$$

Yhtälöt (*) ja (**) perusteluineen = "Debyen malli".

Syötetään nyt tämä malli SM:n koneistoon...

$$\left. \begin{array}{l} (*) \\ (**) \end{array} \right\} \Rightarrow \frac{3V}{2\pi^2 v^3} \int_0^{\omega_D} \omega^2 d\omega = 3N \Rightarrow 6\pi^2 \frac{N}{V} v^3 = \omega_D^3$$

$$(**) \Rightarrow f(\omega) = \frac{9N}{\omega_D^3} \omega^2 \quad (***)$$

Kiteen energia

$$E = \langle E \rangle = \sum_{\alpha} \langle \varepsilon_{\alpha} \rangle = \sum_{\alpha} \hbar \omega_{\alpha} \left[\frac{1}{2} + \frac{1}{e^{\beta \hbar \omega_{\alpha}} - 1} \right]$$

↑ partitiofunktio ja $\langle \varepsilon \rangle$ kullekin värähtelijälle laskettiin jo §5.2:ssä

$$\xrightarrow[\text{INTEGROALIKSI}]{\text{SUMMA}} \int_0^{\omega_D} f(\omega) \hbar \omega \left[\frac{1}{2} + \frac{1}{e^{\beta \hbar \omega} - 1} \right] d\omega \quad (****)$$

Integraalia (****) emme osaa laskea, mutta pääsemme silti eteenpäin

$$E = \frac{9N}{\omega_D^3} \frac{\hbar}{2} \frac{1}{4} \omega_D^4 + \frac{9N}{\omega_D^3} \hbar \int_0^{\omega_D} \frac{\omega^3 d\omega}{e^{\beta\hbar\omega} - 1}$$

$$\frac{1}{\beta^3 \hbar^3} \cdot \frac{1}{\beta \hbar} \int_0^{x_D} \frac{x^3 dx}{e^x - 1}$$

Merkitsemällä $x_D = \frac{\hbar\omega_D}{k_B T} = \frac{\Theta_D}{T}$, missä $\Theta_D = \text{Debye-lämpötila}$

$$E = \frac{9}{8} N k_B \Theta_D + \frac{9 N k_B T^4}{\Theta_D^3} \int_0^{\Theta_D/T} \frac{x^3 dx}{e^x - 1}$$

Rajat:

(i) Korkeassa lämpötilassa Dulong-Petit, koska $\langle E \rangle$ oli summa yli taajuuksien ω_x , josta kukin antaa tällä rajalla k_B :n $\therefore C_V \approx 3Nk_B$ kun $T \gg \Theta_D$.

(ii) Matalassa lämpötilassa $T \ll \Theta_D \Rightarrow$ korvataan

$$\int_0^{\Theta_D/T} \approx \int_0^{\infty} \frac{x^3 dx}{e^x - 1} = \frac{\pi^4}{15}$$

Mande Appendix A

$$\Rightarrow E \approx \text{VAKIO}_1 + \text{VAKIO}_2 \times T^4 \quad \therefore C_V = \left(\frac{\partial E}{\partial T} \right)_{V,N} \propto T^3$$

TÄTÄ HAINNEKIN!

Huom.

* Debyen mallin "fysiikka" tulee siitä, että $f(\omega) \propto \omega^2$.

* Malli näyttöisi toimivan. Syy:

(i) Korkeassa T:ssä Dulong-Petit tulee väkisinlein

(ii) Matalassa T:ssä vain kermitt, joiille ω_x on pieni, ovat merkittäviä. Näille taas λ on suuri, jolloin kimmoaaltoapproksimaatio on OK. \Rightarrow

Rajoilla (i) & (ii) eksakti, muualla interpolatio.

Reunahuomautuksia

* Debyen mallin rajat C_V ille voi katsoa eksaktimminkin:

$$C_V = \left(\frac{\partial E}{\partial T}\right)_V = \dots = 3Nk_B \frac{3}{x_D^3} \int_0^{x_D} \frac{x^4 e^x dx}{(e^x - 1)^2} \quad \text{jne.}$$

* Debye-lämpötiloja:

	Al	Cu	CDIA
	380 K	310 K	1950 K

* $\Theta_D \leftrightarrow$ kimmoaaltojen nopeus \bar{v}

fittaamalla koetuloksen $C_V(T)$ ille

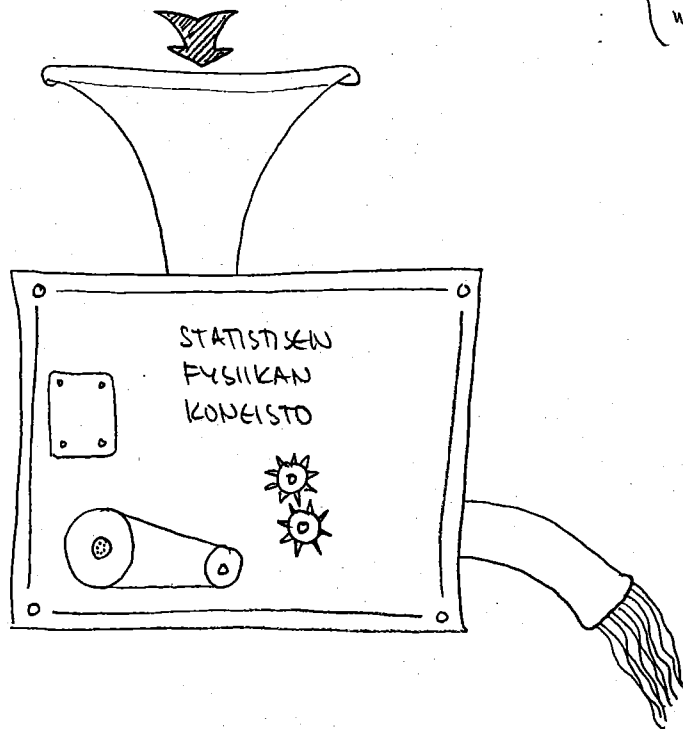
myös kokeellisesti mitattavissa

\Rightarrow parametrisoiti $6\pi^2 \frac{N}{V} \bar{v}^3 = \omega_D^3$ kokeellisesti kestävyyden ja osoittautuu metalleilla vartin tarkaksi ∇

* Einsteinin ja Debyen mallit ovat tyypillisiä esimerkkejä statistisen mekaniikan soveltamisesta:

SIMPLELI MIELIKOVA ILMIÖSTÄ MIKROTASOLLA
FYSIKAALINEN INTUITIO: MIKÄ OLEELLISTA?

"jokin värähtelee"
"jokin pyörii"
"nuoli kääntyy"



MITÄ TAPAHTUU KUN $N \rightarrow \infty$ (FYSIIKKAA)

Vaikei kvanttimekaniikan formaali koneisto tässä näykään, tarvitaan sitä malleja rakennettaessa (esim. harun värähtelijä).

6. KLASSINEN IDEALIKAASU

Kokeellisesti:

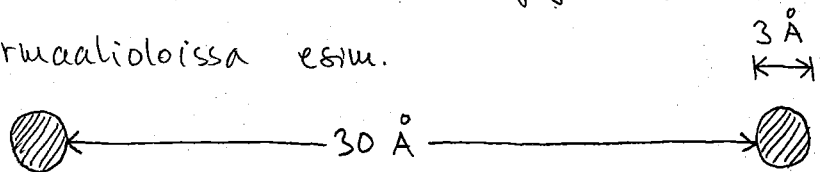
Harva ja kuuma klassinen kaasu $\Rightarrow PV = Nk_B T$

HELPOSTI MITATTAVIA
(vrt. klass. mekaniikka)

\downarrow
T tulee määrättyksi (ideaalikaasun)
(lämpötilaskaala)

"Ideaalikaasu": lähes pistemäisiä hiukkasia
vv-potentiaalin kantama "lyhyt"

"Harva" kaasu: normaalioloissa esim.



$$\Rightarrow \frac{v}{V} \sim \frac{(3\text{Å})^3}{(30\text{Å})^3} \sim 1/1000$$

muissa kuin normaalioloissa harva = ?

"Kuuma" ja "klassinen": selitys myöhemmin

6.1. KINEETTINEN KAASUTEORIA (alkeet tultuja peruskurssilta)

kysy: mitä kaasussa tapahtuu?

* molekyylien liike-energia

$$E_{tr} = \sum_{i=1}^N \frac{1}{2} m v_i^2 =: \frac{1}{2} N m v_{rms}^2$$

* paine \leftarrow törmäily astian seinään

$$P = F/A$$

jolloin astialle, jonka tilavuus on V , saadaan

$$PV = \dots = \frac{1}{3} N m v_{rms}^2 = \frac{2}{3} E_{tr} \quad \begin{matrix} PV = Nk_B T \\ \Rightarrow \end{matrix}$$

tulkinta: ideaalikaasulle lämpötila \longleftrightarrow $\frac{\text{keskim. liike-energia}}{\text{atomi}}$

$$E_{tr}(T) = N \cdot \frac{3}{2} k_B T$$

* törmäykset \longrightarrow kuljetuskertoimet (ei tätä kurssilla)

72

6.2. PARTITIOFUNKTIO

Ideaaliikaasun P ja T \longleftrightarrow muiden systeemien P ja T .
 Haluamme teorian, joka perustuu yleisille lämpötilan ja muiden TD suureiden määntelmille (§2.1-2.2) \Rightarrow oletaan lähtökohdaksi niistä johdettu Boltzmann-jakauma (§2.3).

Valmistelua: Riippumattomat osasysteemit

Koostukoon järjestelmä kahdesta toisistaan riippumattomasta ja tunnistettavissa olevasta osasta (1) ja (2), jolloin

$$E_r = E_r^{(1)} + E_r^{(2)} \quad \text{yhdistetyn systeemin mikrotilalle } r$$

$$Z = \sum_r e^{-\beta E_r} = \sum_r e^{-\beta E_r^{(1)}} e^{-\beta E_r^{(2)}}$$

Jos nyt $r = (s_1(r), s_2(r))$, niin riippumattomuudesta seuraa

$$E_r = E_{s_1(r)}^{(1)} + E_{s_2(r)}^{(2)}$$

$$\Rightarrow Z = \sum_{s_1} \sum_{s_2} e^{-\beta E_{s_1}^{(1)}} e^{-\beta E_{s_2}^{(2)}} = \underbrace{\left[\sum_{s_1} e^{-\beta E_{s_1}^{(1)}} \right]}_{Z^{(1)}} \underbrace{\left[\sum_{s_2} e^{-\beta E_{s_2}^{(2)}} \right]}_{Z^{(2)}}$$

$$\therefore \langle E \rangle = -\frac{\partial}{\partial \beta} \ln Z = -\frac{\partial}{\partial \beta} \ln Z^{(1)} - \frac{\partial}{\partial \beta} \ln Z^{(2)}$$

$$= \langle E^{(1)} \rangle + \langle E^{(2)} \rangle \quad (\text{ei liene yllätys})$$

Vastaavasti M riippumattomasta osasysteemistä muodostavalle järjestelmälle

$$Z = \prod_{m=1}^M Z^{(m)} \quad \text{ja} \quad E = \langle E \rangle = \sum_{m=1}^M \langle E^{(m)} \rangle$$

Jos osasysteemit (1), (2), ..., (M) ovat samanlaisia eli jos niillä on samantlaiset mikrotilat, niin

$$Z = [Z^{(1)}]^M \quad \text{ja} \quad E = M \langle E^{(1)} \rangle$$

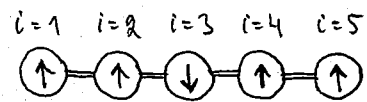
Esim.

Paramagneettinen kide (§3.1): Olkoon kiteessä N kpl toisistaan rippumattomia spinejä lämpökylvyssä \Rightarrow

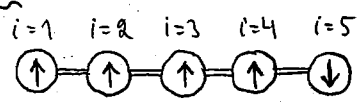
$Z(T, B, N) = [Z(T, B, 1)]^N$ (6.1)
N samanlaista osajärjestelmää
Kukin tunnistettavissa

Olkoon kullakin spinillä $i = 1, 2, \dots, N$ tilat $s_i = \uparrow, \downarrow$.

Kiteen, jolle $N=5$, mikrotila



on eri kuin mikrotila

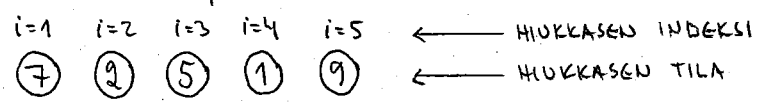


koska kullakin spinillä on "oma paikka" kiteessä ("nimilappu") eli spinit ovat lokalisoituneet.

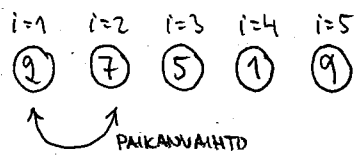
Identtisten hiukkasten klassinen ideaalikaasu

Olkoon kullakin hiukkasella $i = 1, 2, \dots, N$ tilat $s_i = 1, 2, 3, \dots$

Kaasun, jolle $N=5$, mikrotila



on sama kuin mikrotila



koska ei ole keinoa erottaa hiukkasia toisistaan vaan ne ovat ei-lokalisoituneita, siis täysin identtisiä.

Tämä vähentää eri mikrotilojen lukumäärää, joten nyt

$Z(T, V, N) < [Z(T, V, 1)]^N$

(koska $Z = \sum_{\text{mikrotilat}}$)

tarkasteltavissa osuhteissa (makrotilassa) tyypillisessä koko kaasun mikrotilassa

Kuinka paljon vähemmän?

⊛ Jos hyväksi approksimaationa kaikki $s_i: t$ ($i=1, 2, \dots, N$) ovat eri tiloja (eli $s_1 \neq s_2, s_1 \neq s_3, \dots$), on jokaisesta lukujoukosta $\{s_1, s_2, \dots, s_N\}$ kaikkiaan $N!$ permutaatiota eli

$\left\{ \begin{array}{l} Z \text{ summa yli kaikkien tilojen} \\ \text{tiloista } N! \text{ identtistä versiota} \end{array} \right.$

$\Rightarrow Z(T, V, N) = \frac{1}{N!} [Z(T, V, 1)]^N$ N identtistä osasysteemiä, keskenään vaihdettavissa lisäksi ⊛ oltava voimassa. (6.2)

Mitä ehto ⊛ tarkoittaa / edellyttää?

olkoot yhden hiukkasen tilat $\epsilon_1 \leq \epsilon_2 \leq \epsilon_3 \leq \dots$

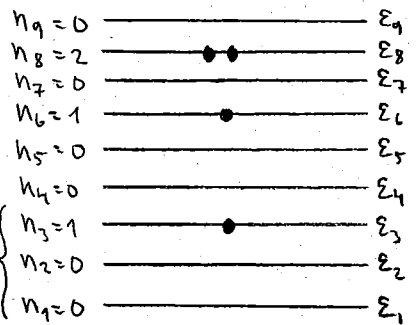
Koko kaasun tila \longleftrightarrow miehitysluvut n_1, n_2, n_3, \dots

"kuuma" ja "klassinen":

$n_s = 0$ useimmille tiloille

$n_s = 1$ näitä jonkin verran

$n_s \geq 2$ merkityksettömän vähän



⊛ JA

alhinkin tilojen miehitys pieni

vrt. $p_r \propto e^{-\epsilon_r/k_B T}$

Huom.

* Muoto

$Z = \frac{1}{N!} Z^{(N)}$

$Z^{(1)}$

riippumattomat hiukkaset

samanlaiset hiukkaset

identtiset hiukkaset ja harva miehitys

Ideaalikaasun tilanghtäto on johdettavissa tästäkin.

* Identtiset hiukkaset \Rightarrow miehitysluvut täydellinen kuvaus kaasun tilasta

(vrt. kvanttumekaniikan miehityslukuesitys ∇)

6.3. KAASUMOLEKYYLIEN TRANSLAATIOLIKE

Ei-ideaalisten hiukkasten sisäiset vapausasteet

Edelleen yksihiukkastilat: $r = (s, \alpha)$ missä

$$\epsilon_r = \epsilon_s^{tr} + \epsilon_\alpha^{int}$$

\uparrow molekyylin MKP-läike
 \uparrow molekyylin sisäinen "läike"

{ rotaatiot
 vibraatiot
 elektronitilat

Vrt. klassinen mekaniikka: ϵ^{tr} ja ϵ^{int} riippumattomia

sivu (72) $\Rightarrow Z_1 = Z_1^{tr} Z_1^{int}$

N identtistä tällaista hiukkasta + harva miehitys

(6.2) $\Rightarrow Z = \frac{1}{N!} Z_1^N$

$$\therefore Z(T, V, N) = \frac{1}{N!} [Z_1^{tr}(T, V) Z_1^{int}(T)]^N \tag{6.3}$$

\uparrow molekyylin "sisäinen asia" ei riipu V:stä

$$\begin{aligned} \langle E \rangle &= -\frac{\partial}{\partial \beta} \ln Z = \langle E^{tr} \rangle + \langle E^{int} \rangle - \underbrace{\frac{\partial}{\partial \beta} \ln \frac{1}{N!}}_0 \\ &= N (\langle E^{tr} \rangle + \langle E^{int} \rangle) \end{aligned}$$

Mahdolliset sisäiset vapausasteet siis käsiteltävissä erikseen (myöhemmin).

Translaatioliikkeen partitiofunktio

Yhtälö (0.1): Kvanttimekaniikasta vapalle hiukkaselle

laatikossa $V = L^3$ energiatilat ovat

$$\epsilon^{tr} = \frac{p^2}{2m} = \frac{\hbar^2 k^2}{2m}, \quad \vec{p} = \hbar \vec{k} \tag{6.4}$$

missä $\vec{k} = \frac{\pi}{L} (n_1, n_2, n_3); \quad n_i = 1, 2, 3, \dots$

mutta nämä tilat ovat analogiset seisovien elastisten aaltojen (§5.3) kanssa \Rightarrow yhtälö (5.1) pätee sellaisenaan...

Vapaalle hiukkaselle siis

$$f(k) dk = \frac{V}{2\pi^2} k^2 dk \xrightarrow{(6.4)} \boxed{f(p) dp = \frac{V}{2\pi^2} \frac{p^2 dp}{\hbar^3}} \quad (6.5)$$

Näissä muunnoksissa muista $f(k)$ kin merkitys \Rightarrow tässä on huomioitava välin pituuden muutos

$$Z_1^{tr} = \sum_s e^{-\beta \epsilon_s^{tr}} \xrightarrow{(6.5)} \int_0^\infty dp f(p) e^{-\beta p^2/2m}$$

Tuttu integraali:

$$I_n := \int_0^\infty dx x^n e^{-ax^2} \quad (a > 0)$$

$$I_0 = \frac{\sqrt{\pi}}{2} a^{-1/2} \quad I_1 = \frac{1}{2} a^{-1} \quad I_2 = \frac{\sqrt{\pi}}{4} a^{-3/2} \quad \text{jne.}$$

$$\therefore \boxed{Z_1^{tr}(T, V) = \dots = V \left(\frac{mk_B T}{2\pi \hbar^2} \right)^{3/2}} \quad (6.6)$$

Tuloksen voimassaolo: "klassisuusehto" (tiheä = ??)

Pisteäisten hiukasten etärsyydelle sopiva "mittatikka" $\tilde{\lambda}$:

$$[L] = \underbrace{[m]^{x_1} [\hbar]^{x_2} [k_B]^{x_3} [T]^{x_4}}_{\text{mahdolliset suureet}}$$

Panemalla sisään yksiköt (tai luhemalla suoraan (6.6):sta)

$$\tilde{\lambda} = \hbar / \sqrt{mk_B T}$$

Tavallisesti valitaan $\boxed{\lambda_{dB} = \sqrt{\frac{2\pi}{3}} \sqrt{\frac{2\pi \hbar^2}{mk_B T}}}$, joka on

molekyylien keskimääräistä liike-energiaa ($E/N = \frac{3}{2} k_B T$)

vastaava kvanttimekaaninen de Broglie - aallonpituus.

Harva miehitys ($n_s \ll 1 \forall s$) toteutuu, kun

$$\boxed{\lambda_{dB}^3 \ll l^3 \equiv \frac{V}{N}} \iff 1 \gg \langle n_s \rangle = N p_s \rightarrow N \frac{1}{Z_1} e^{-\beta p^2/2m} \in [0,1]$$

"HARVA, KUUMA, KLASINEN"

Yhteys termodynamiikkaan

TDTP:ssä (3.3):

$$F(T, V, N) = -k_B T \ln Z(T, V, N)$$

$$\stackrel{(6.3)}{=} -k_B T \ln \left\{ \frac{1}{N!} [Z_1^{tr}(T, V)]^N [Z_1^{int}(T)]^N \right\}$$

$$= -N k_B T \ln \left\{ \frac{e}{N} Z_1^{tr}(T, V) Z_1^{int}(T) \right\}$$

$$\uparrow \quad \boxed{(6.4): \ln N! \sim N(\ln N - 1) = N \ln \frac{N}{e}}$$

$$\stackrel{(6.6)}{=} -N k_B T \ln \left\{ \underbrace{e \frac{V}{N} (\alpha T)^{3/2}}_{\uparrow F_{tr}} \underbrace{Z_1^{int}(T)}_{\uparrow F_{int}} \right\}$$

$$\boxed{\alpha := \frac{m k_B}{2\pi \hbar^2}}$$

Edelleen, §3.3:stä

$$dF = -SdT - PdV + \mu dN$$

$$P = - \left(\frac{\partial F}{\partial V} \right)_{T, N} = - \left(\frac{\partial F_{tr}}{\partial V} \right)_{T, N} = - \frac{\partial}{\partial V} \left(-N k_B T \ln V + \dots \right)$$

$$= N k_B T / V \quad \therefore \boxed{PV = N k_B T} \quad (\text{aiemmin 1.1})$$

$$\boxed{E_{tr} = - \frac{\partial}{\partial \beta} \ln Z_{tr} = -N \frac{\partial}{\partial \beta} \ln Z_1^{tr} = \dots = \frac{3}{2} N k_B T} \quad (1.2)$$

Huom.

* Olemme lopultakin johtaneet ideaalikaasun tilanyhtälön lähtien ideaalikaasun oletuksista. Aiemmin (1.1) oli vain ehkehty lähinnä kokeellisena havaintona. Nyt tiedämme, että (1.1):n T on (2.2):n T .

* Kuitenkin

$$S_{tr} = - \left(\frac{\partial F_{tr}}{\partial T} \right)_{V, N} = \dots = N k_B \left[\ln \frac{V}{N} + \frac{3}{2} \ln T + \frac{3}{2} \ln \alpha + \frac{5}{2} \right]$$

$$\xrightarrow{T \rightarrow 0} -\infty \quad \leftarrow \text{TDIII}$$

koska tällä rajalla pettävät: harvan miehityksen oletus summan korvaus integraalilla

6.4. MAXWELLIN NOPEUSJAKAUMA

Translaation yksihuukkastilojen miehitys:

$$n(\mathbf{p}) = N \frac{1}{Z_{tr}} e^{-\beta p^2/2m} \quad \text{s\u00e4s yhden tilan } \vec{p}, \text{ jolle } |\vec{p}| = p$$

$P(p) dp$:= todenn\u00e4k\u00f6isyys, ett\u00e4 tietyn molekyylin l\u00fckem\u00e4r\u00e4 (ilman suuntaa) $\in [p, p+dp]$

$$\Rightarrow P(p) dp = \frac{1}{N} n(\mathbf{p}) f(p) dp$$

T\u00e4st\u00e4 saamme nopeusjakauman $P(v)$ helpoiten seuraavasti:

$$(6.5) \Rightarrow f(p) \propto p^2 \xrightarrow{p=mv} f(v) \propto v^2$$

$$n(\mathbf{p}) \propto e^{-\beta p^2/2m} \Rightarrow n(v) \propto e^{-\beta \frac{1}{2} m v^2}$$

$$P(v) \propto f(v) n(v)$$

$$\int_0^{\infty} P(v) dv = 1$$

+ sivun 76
integraali I_2

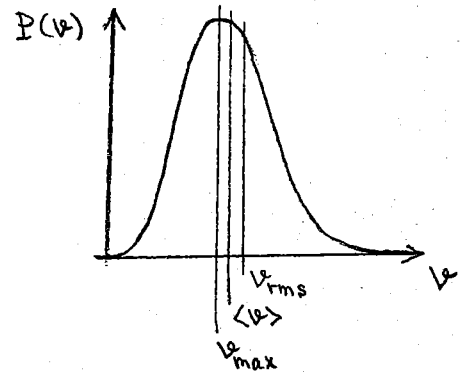
$$\Rightarrow P(v) dv = \sqrt{\frac{2}{\pi}} \left(\frac{m}{k_B T} \right)^{3/2} v^2 e^{-\frac{1}{2} m v^2 / k_B T} dv \quad (6.7)$$

Huom.

* Helposti n\u00e4hd\u00e4\u00e4n, ett\u00e4 $v_{\max} = \sqrt{\frac{2k_B T}{m}}$

ja $\langle v \rangle = \frac{2}{\sqrt{\pi}} v_{\max}$ sek\u00e4 $v_{\text{rms}} = \sqrt{\frac{3}{2}} v_{\max}$

$$\therefore v_{\max} < \langle v \rangle < v_{\text{rms}}$$



* Nopeusjakaumasta (6.7) p\u00e4st\u00e4\u00e4n helposti (Harj. 7) energiajakaumaan

$$E = \frac{p^2}{2m} = \frac{1}{2} m v^2 \Rightarrow P(E) dE = \frac{2}{\sqrt{\pi}} \frac{\sqrt{E}}{(k_B T)^{3/2}} e^{-E/k_B T} dE$$

↑ T\u00c4SS\u00c4 YHDEN HUUKASEN ENERGIA (MERKINT\u00c4)

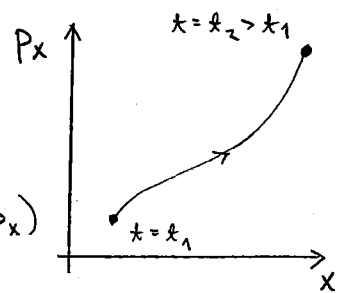
* Yll\u00e4 s\u00e4s kaasusta valitun yhden hiukkasen jakaumat; koko kaasu (N makrosk) E rajusti p\u00f6rkittynyt (§ 2.4).

6.5. (VÄHÄSEN) KLASSISTA STATISTISTA MEKANIikkaA

Faasiavaruus ($N=1, D=1$) ← avaruuden dimensio

Yksi hiukkanen 1-dim avaruudessa

$$\begin{cases} x = x(t) \\ p_x = p_x(t) \end{cases} \Rightarrow 2\text{-dim faasiavaruus } (x, p_x)$$



Klassiset liikeyhtälöt: $\dot{x} = \frac{\partial \mathcal{H}}{\partial p_x}$ $\dot{p}_x = -\frac{\partial \mathcal{H}}{\partial x} \Rightarrow$ trajektorii

Jokainen faasiavaruuden piste \longleftrightarrow tietty liiketila

Faasiavaruus ($N=1, D=3$)

Yksi hiukkanen 3-dim avaruudessa

$$(x, y, z; p_x, p_y, p_z) \quad \therefore 6\text{-dim faasiavaruus}$$

Haluamme laskea tilojen lukumäärää \Rightarrow klassisesti ainoa järjevä lähtökohhta on, että tilojen lkm alueessa

$$\begin{cases} (x, y, z) \in [x, x+dx] \times [y, y+dy] \times [z, z+dz] \\ (p_x, p_y, p_z) \in [p_x, p_x+dp_x] \times [p_y, p_y+dp_y] \times [p_z, p_z+dp_z] \end{cases}$$

on verrannollinen faasiavaruuden tilavuuselementtiin

$$dx dy dz dp_x dp_y dp_z = d^3\vec{r} d^3\vec{p}$$

Hiukkanen, jolle $|\vec{p}| \in [p, p+dp]$, tilavuudessa $V \Rightarrow$ faasiavaruuden tätä vastaavan osan tilavuus on

$$d\Gamma = \int_V dx dy dz \int_{|\vec{p}| \in [p, p+dp]} dp_x dp_y dp_z = V \cdot \underbrace{4\pi p^2}_{\substack{\uparrow \text{pallon pinnan pinta-ala} \\ \uparrow \text{pallon pinnan pinta-ala}}} \cdot dp$$

Tilojen lukumäärä siten = ?? koska klassinen mekaniikka ei anna verrannollisuuskertoimta. Sovitaan, että kukin tila vie faasiavaruudesta tilavuuden h^3 , jolloin yhden hiukkasen tiloja alueessa $d^3\vec{r} d^3\vec{p}$ on

$$\boxed{\frac{1}{h^3} d^3\vec{r} d^3\vec{p} \text{ kappaletta}}$$

Klassinen mekaniikka ei kiinnitä verrannollisuuskertoimen h arvoa. Kvanttimekaaniset ilmiöt $\Rightarrow h \approx 6.6256 \times 10^{-34}$ Js (esim. vertaamalla yhtälöihin (6.4) ja (6.5) muistaen että $\hbar = h/2\pi$). Parametri h tulkinalla ei kuitenkaan ole väliä, kun johdamme tarkkaan, täysin klassisen tuloksen:

Energian ekvipartitioperiaate

Olkoon ensin partikkelin $D=1$ issa potentiaalissa $U(x) = \frac{1}{2} kx^2$, jolloin (6.8)ista tilojen yli "summaamalla"

$$\begin{aligned} Z_1 &= \frac{1}{h} \int_{-\infty}^{\infty} dx \int_{-\infty}^{\infty} dp_x \exp \left[-\beta \left(\frac{p_x^2}{2m} + \frac{kx^2}{2} \right) \right] \\ &= \frac{1}{h} \left\{ \int_{-\infty}^{\infty} dx e^{-\beta kx^2/2} \right\} \left\{ \int_{-\infty}^{\infty} dp_x e^{-\beta p_x^2/2m} \right\} \\ &= \frac{1}{h} \sqrt{\frac{2\pi}{\beta k}} \sqrt{\frac{2\pi}{\beta/m}} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \Rightarrow \langle E_1 \rangle &= -\frac{\partial}{\partial \beta} \ln Z_1 = -\frac{\partial}{\partial \beta} \left(\ln \frac{1}{\sqrt{\beta}} + \ln \frac{1}{\sqrt{\beta}} + \underbrace{\ln \frac{2\pi}{h\sqrt{k/m}}}_{\text{VAKIO}} \right) \\ &= \underbrace{\frac{1}{2} k_B T}_{E_1^{\text{pot}} = \frac{1}{2} kx^2} + \underbrace{\frac{1}{2} k_B T}_{E_1^{\text{kin}} = \frac{p_x^2}{2m}} \end{aligned}$$

\therefore Energian tasanjakauma eli ekvipartitio:

Kukin kvadraattinen energitermi ($\sim x^2, p_x^2, \dots$) antaa hiukkasen keskimääräiseen energiaan määrän $\frac{1}{2} k_B T$. (6.9)

Huom.

- * Tulos ei riipu lainkaan esim. "jousivakion" k arvosta eikä partikkelin massasta m ∇
- * Tästä seuraa penkalosääntö: Partikkelin energia lämpötilassa T tyypillisesti suuruusluokkaa $\sim k_B T$.

Tulos yleistyy välittömästi: N hiukkasta $D=3$:ssa \Rightarrow

$$Z = \frac{1}{h^{3N}} \underbrace{\int \dots \int d^3\vec{r}_1 \dots d^3\vec{r}_N d^3\vec{p}_1 \dots d^3\vec{p}_N}_{6N \text{ integraalia (faasiavaruuden tilavuus)}} e^{-\beta E(x_1, y_1, \dots, p_{2N})}$$

Jos E :ssä vain kvadraattisia termejä eli

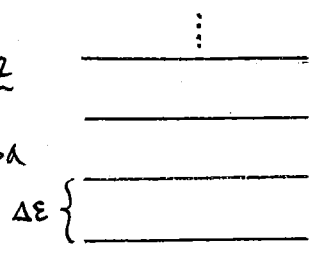
$$E(x_1, y_1, \dots, p_{2N}) = \alpha_1 x_1^2 + \beta_1 y_1^2 + \dots + \nu_N p_{2N}^2$$

ja kaikki $\alpha_1, \beta_1, \dots, \nu_N \neq 0$, niin integrointi tuottaa

$$\langle E \rangle = -\frac{\partial}{\partial \beta} \ln Z = 6N \cdot \frac{1}{2} k_B T$$

Milloin tämä toimii?

On oltava klassisella rajalla, jolloin summa Z voidaan korvata integraaleilla. Matalassa T :ssä tilojen diskreetti luonne muuttaa asian.



Sis oltava $k_B T \gg \Delta E$, missä ΔE :n määrää kvanttimekaniikka.

Esim.

* Ideaalikaasulla ei potentiaalienergiaa:

$$E = \frac{1}{2m} (p_{x1}^2 + p_{y1}^2 + p_{z1}^2 + \dots + p_{2N}^2)$$

$$\langle E \rangle = 3N \times \frac{1}{2} k_B T = \frac{3}{2} N k_B T \quad \therefore \text{Joulen laki}$$

* Kidevärähtelyt: $3N$ harmonista värähtelijää

$$\langle E \rangle = 6N \times \frac{1}{2} k_B T = 3N k_B T$$

$$\Rightarrow C_V = \left(\frac{\partial E}{\partial T}\right)_{V,N} = 3N k_B = 3k_B / \text{atomi} \quad \therefore \text{Dulong-Petit}$$

* Kaksiatominen molekyyli: $E^{vib} = E_{pot}^{vib} + E_{kin}^{vib}$

$$\Rightarrow \langle E^{vib} \rangle = \left(\frac{1}{2} + \frac{1}{2}\right) k_B T \quad \text{korkeassa } T \text{:ssä}$$

Huom.

* Ekvipartitiotheoreema soveltuu sellaisenaan myös klass mekaniikan "yleislettöihin" koordinaatteihin.

(82)

Reunahuomautus: Sackur-Tetrode-yhtälö

Myös näistä klassisista lähtökohdista voidaan johtaa sivulla (77) annettu tulos

$$S = Nk_B \left[\ln \frac{V}{N} + \frac{3}{2} \ln T + \frac{3}{2} \ln \frac{2\pi m k_B}{h^2} + \frac{5}{2} \right] \quad (*)$$

$$=: S_g$$

Tarkastellaan nyt kaasun (g) ja nesteen (l) koeksistenssiä olettaen, että kaasu \approx klassinen ideaalikaasu.

$$\left\{ \begin{array}{l} L_{12} = T(S_2 - S_1) \Rightarrow S_2 = S_1 + L_{12}/T \\ PV = Nk_B T \Rightarrow \ln \frac{V}{N} = \ln T + \ln k_B - \ln P \\ \Rightarrow \ln P = -\frac{S_2}{Nk_B} + \frac{5}{2} \ln T + \frac{5}{2} + \ln \left[k_B \left(\frac{2\pi m k_B}{h^2} \right)^{3/2} \right] \end{array} \right.$$

joten höyrynpainekäyrällä on voimassa

$$\ln P = -\frac{S_1}{Nk_B} - \frac{L_{12}}{Nk_B T} + \frac{5}{2} \ln T + \ln \left[k_B \left(\frac{2\pi m k_B}{h^2} \right)^{3/2} \right] \quad (STY)$$

Matalassa lämpötilassa $S_1 \ll L_{12}/T$ jolloin ensimmäinen termi oikealla voidaan unohtaa \Rightarrow mittaamalla $L_{12}(T)$ ja höyrynpainekäyrän muoto saadaan määrättyä viimeisen, vakiotermin arvo $\Rightarrow h$:n arvo mitattavissa

\Rightarrow arvio "klassiselle" h :lle

kokeet: arvo = Planckin vakio o.k.

Toinen reunahuomautus

Nyt voimme "ymmärtää" tuloksen (6.6) muodon

$$Z_1 = V \left(\frac{mk_B T}{2\pi \hbar^2} \right)^{3/2}$$

klassisen S M:n kautta ... miten näin?

Huom. myös tilojen lkm $d^3 \vec{r} d^3 \vec{p}$:ssa \leftrightarrow Heisenbergin epätarkkuusperiaate (Kvanttumekaniikka I)

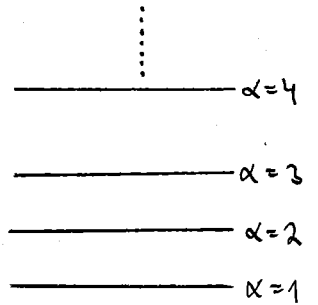
Sovelluksia:

6(a) KLASSISEN KAASUN LÄMPÖKAPASITEETTI

Edellä on osoitettu, että klassisella (translaation osalta) alueella kaasulle pätee

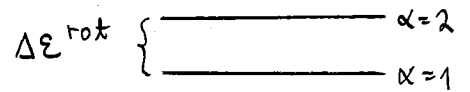
$$E = E^{tr} + E^{int}$$

$$= \frac{3}{2} N k_B T + E^{rot}(T) + E^{vib}(T) + E^{ele}(T)$$



Sisäisistä vapausasteista esim. rotaatioille

$$P_{\alpha}^{rot} = \frac{1}{Z^{rot}} e^{-\epsilon_{\alpha}^{rot}/k_B T}$$

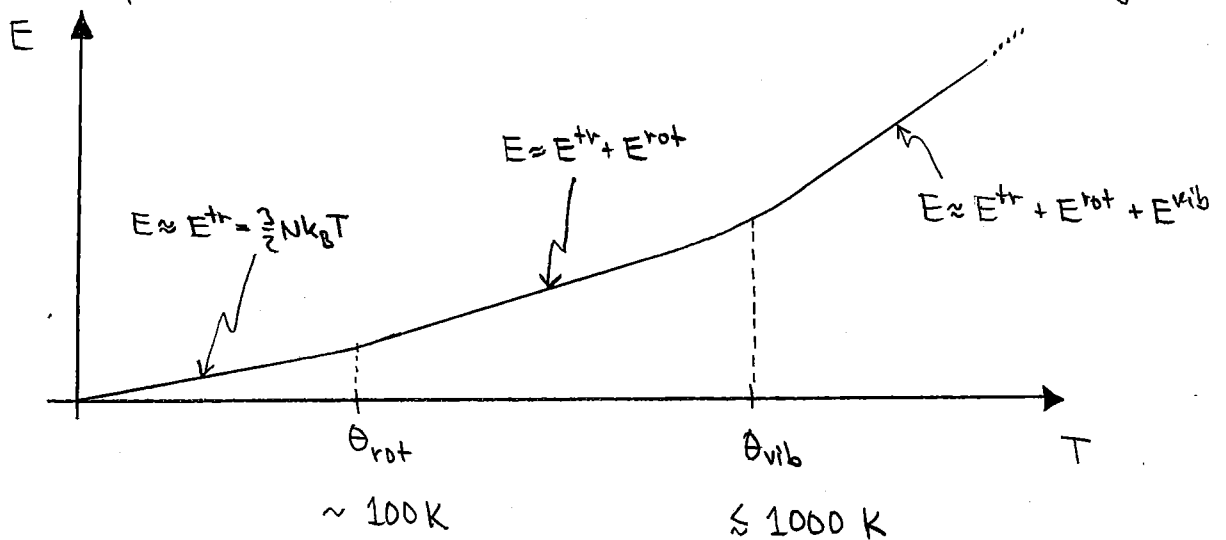


Jos nyt $k_B T \ll \Delta \epsilon^{rot}$, niin $\frac{P_2^{rot}}{P_1^{rot}} \ll 1$, jolloin perustila dominoi \Rightarrow rotaatiovapausasteet eivät virity \Rightarrow niihin ei sitoudu (juurikaan) energiaa

Tyypillisesti kaasumolekyyleille

$$\begin{cases} \Delta \epsilon^{rot} < 10^{-2} \text{ eV} \approx k_B \cdot 100 \text{ K} \\ \Delta \epsilon^{vib} \lesssim 10^{-1} \text{ eV} \approx k_B \cdot 1000 \text{ K} \\ \Delta \epsilon^{ele} \sim 1 \text{ eV} \approx k_B \cdot 10000 \text{ K} \end{cases}$$

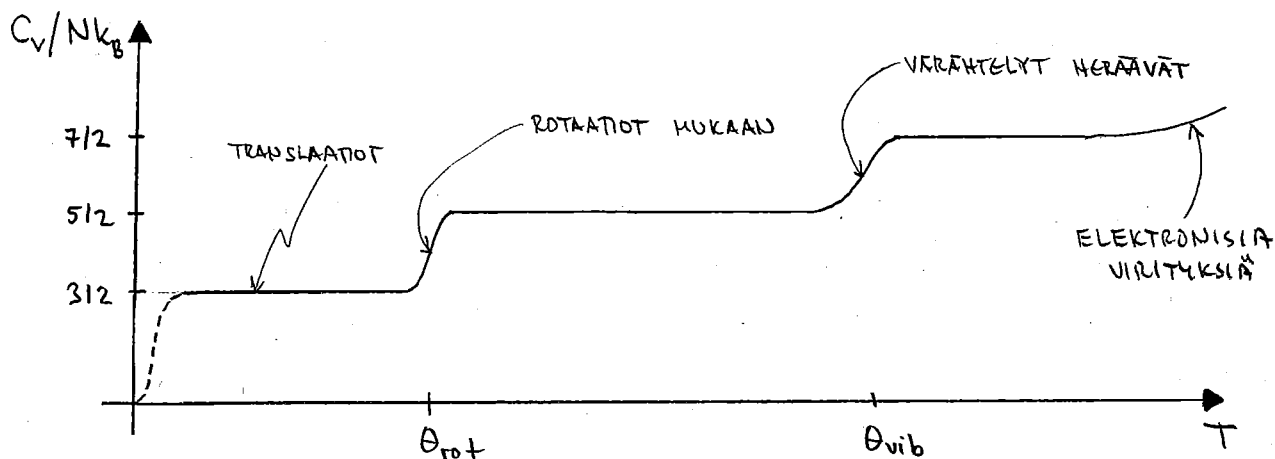
On käytännöllistä määritellä kullekin vapausasteelle karakteristiset lämpötilat, esim. Θ_{rot} ja Θ_{vib} , joissa kysyvät vapausasteet alkavat merkittävässä määrin viritellä:



Olkoon kyseessä 2-atominen molekyyli, jolloin

$$\begin{cases} T \gg \Theta_{\text{rot}} \Rightarrow E^{\text{rot}} \approx \frac{1}{2} k_B T + \frac{1}{2} k_B T & \Rightarrow C_V^{\text{rot}} = k_B \quad (\text{Harj. 7.2}) \\ T \gg \Theta_{\text{vib}} \Rightarrow E^{\text{vib}} \approx \frac{1}{2} k_B T + \frac{1}{2} k_B T & \Rightarrow C_V^{\text{vib}} = k_B \quad (\text{sivu } \textcircled{81}) \end{cases}$$

$$C_V = C_V^{\text{tr}} + C_V^{\text{rot}} + C_V^{\text{vib}} + C_V^{\text{ele}}$$

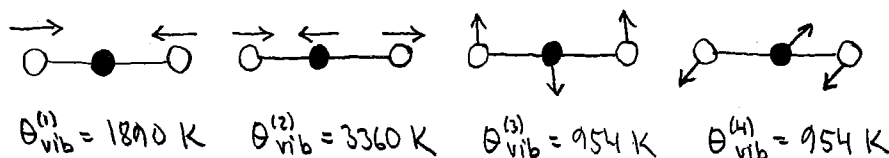


Huom.

- * Rajalla $T \rightarrow 0$ myös $C_V^{\text{tr}} \rightarrow 0$ tilojen diskreettisuuden vuoksi (katkoviiva): ei-klassinen ilmiö (luentojen §8).
- * Käytännöllinen lämpötilojen Θ_{rot} ja Θ_{vib} läheltä määritys rotaatio- ja vibraatiotilojen diskreettisuudesta: ei-klass.

Esim.

Hilidioksidilla CO_2 on värähtelymoodit



Kullekin moodille $a=1,2,3,4$ matalassa lämpötilassa $T \ll \Theta_{\text{vib}}^{(a)}$ on

sivu $\textcircled{65} \Rightarrow C_V^{(a)} \approx N k_B \left(\frac{\Theta_{\text{vib}}^{(a)}}{T} \right)^2 e^{-\Theta_{\text{vib}}^{(a)}/T}$

josta esim huoneenlämpötilassa ($T=300 \text{ K}$)

$$\left. \begin{aligned} C_V^{(1)} &\approx N k_B \times 0.07 \\ C_V^{(2)} &\approx N k_B \times 0.002 \\ C_V^{(3)} = C_V^{(4)} &\approx N k_B \times 0.42 \end{aligned} \right\} \Rightarrow C_V^{\text{vib}}(300 \text{ K}) = \sum_{a=1}^4 C_V^{(a)} \approx 0.9 N k_B$$

$$\therefore \frac{C_V}{N k_B} \approx \frac{3}{2} + 1 + 0.9 = 3.4$$

Huom.

* Se, että $\langle E^{tr} \rangle = \frac{3}{2} k_B T$, pätee yleisemminkin, sillä jos

$$E(\{\vec{r}_i\}, \{\vec{p}_i\}) = \sum_{i=1}^N \frac{p_i^2}{2m_i} + U(\{\vec{r}_i\})$$

KUN EI NOPEUDESTA RIIPPUVIA VOIMIA

missä potentiaalienergia U sisältää esim. hiukkasten väliset vuorovaikutukset, niin

$$Z = \frac{1}{h^{3N}} \int d\vec{r}_1 \dots \int d\vec{r}_N \int d\vec{p}_1 \dots \int d\vec{p}_N e^{-\beta E(\{\vec{r}_i\}, \{\vec{p}_i\})}$$

$$= \frac{1}{h^{3N}} \left[\int d\vec{r}_1 \dots \int d\vec{r}_N e^{-\beta U(\{\vec{r}_i\})} \right] \underbrace{\left[\int d\vec{p}_1 e^{-\beta p_1^2/2m_1} \dots \int d\vec{p}_N e^{-\beta p_N^2/2m_N} \right]}_{\text{Gaussisia integraaleja}}$$

$$\Rightarrow \langle E \rangle = -\frac{\partial}{\partial \beta} \ln Z = \dots = \langle E_{vv} \rangle + \frac{3}{2} N k_B T$$

↑
lukumääräosa
vuorovaikutuksista $U = U(\{\vec{r}_i\})$

luonnollisesti edellyttäen translaatioiden klassisuusehto.

* Yo. tuloksen avulla voidaan tehdä tietokoneessa mikroskooppista vakio-tilasimulaatioita ratkaisemalla numeerisesti hiukkasjoukon lämpötiloita, $T = \frac{1}{k_B} \frac{2}{3} \frac{\langle E^{kin} \rangle}{N}$.

6(b) MUITA IDEALIKAASUN KALTAISIA JÄRJESTELMIÄ

Harva hilakaasu

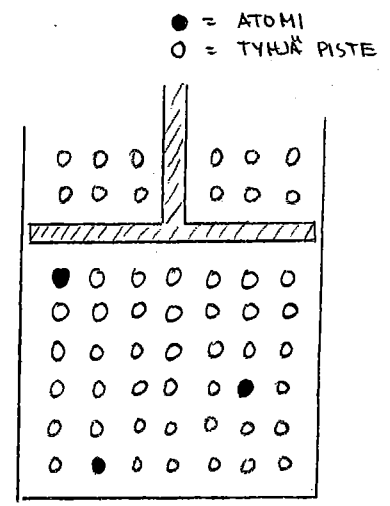
SM mielessä

Lähtökohdat: männän alla $\left\{ \begin{array}{l} N \text{ atomia} = \text{VAKIO} \\ M \text{ hilapistettä} \end{array} \right.$

$$(2.3) \Rightarrow P = T \left(\frac{\partial S}{\partial V} \right)_{E, N} \quad \left. \begin{array}{l} V = v_0 M \\ S = k_B \ln \Omega \quad \Omega = \frac{M!}{(M-N)! N!} \end{array} \right\} \xrightarrow{\text{HARVA! } 1 \ll N \ll M}$$

$$\Rightarrow P = T \frac{dM}{dV} \frac{\partial S}{\partial M} \stackrel{(0.4)}{=} \dots = \frac{k_B T}{v_0} \frac{N}{M}$$

$\therefore \underline{PV = N k_B T}$ ILMAN ATOMIEN LIKETTÄ
ILMAN TÖRMÄLYJÄ MÄNTÄÄN



Vrt. Atomit kiinteän aineen pinnalla 2(d):ssä.

Laimen liuos

Olkoon esim. pieni määrä sokerimolekyylejä (liuennut aine) vedessä (liuotin), jolloin sokerimolekyyleiden voidaan olettaa olevan oleellisesti toisistaan rippumattomia. Edellä olevan perusteella arvoamme, että sokerimolekyyleiden muodostamaa systeemiä kuvaa approksimatiivisesti tilanyhtälö

$$PV = N k_B T$$

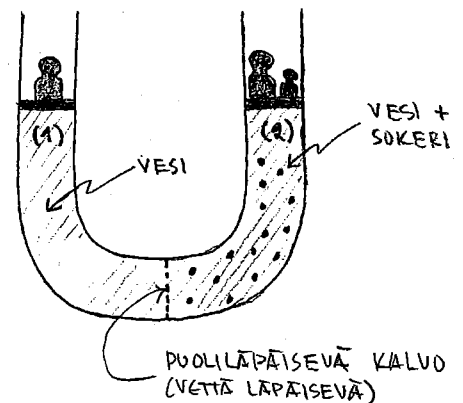
↑ ↑ ↑
KOKO LIUOS SOKERI

ja kuvan mukaisessa kokeessa

syntyy paine-ero $P_2 - P_1 = P = \rho k_B T$

↑
OSMOOTTINEN PAINEN

Van't Hoffin kaava



Tämäkin "paine" on luonteeltaan enemmän statistinen (§2.2) kuin kineettinen (§6.1). Paine-ero ei riipu lainkaan liuottimen ja liuotettavan aineen mikroskooppisista ominaisuuksista tai niiden vuorovaikutuksista - kumman liuos on laimea (= "harva").

Spin- $\frac{1}{2}$ -paramagneetti

Vuorovaikutuksettomat dipolit \Rightarrow tilanyhtälö sivulta (32)

$$M = \frac{N}{V} \mu \tanh \frac{\mu B}{k_B T} \quad (*)$$

≈ $\frac{\mu B}{k_B T}$ korkeassa lämpötilassa

Koska μ ja $\frac{N}{V}$ ovat kiteelle vakioita, merkitään

$$\tilde{M} := \frac{V}{N\mu} M \quad \text{ja} \quad \tilde{B} := \mu B$$

jolloin korkeassa lämpötilassa (*) saa muodon

$$\tilde{B} = \tilde{M} k_B T$$

Vrt. intensiivimuuttujan kirjoitettu ideaalikaasun

$$P = \rho k_B T \quad (\rho = N/V).$$

7. MUUTTUVA HIUKKASLUKU

7.1. ENSEMBLET ELI JOUKOT

Termodynamiikassa, tarkasteltaessa ympäristöön eri tavoilla kontaktissa olevia järjestelmiä, oli kätevää määritellä termodynaamisia potentiaaleja, joiden luonnolliset muuttujat määräävät kytkennän ympäristöön. Jatkossa tarkastellaan E, V, N -systemejä. Näille TDTP:ssä oli

$$\mathcal{S} = \mathcal{S}(E, V, N) \quad F = F(T, V, N) \quad G = G(T, P, N);$$

termodynaamisia potentiaaleja tilanteissa, joissa N kunnitettyy.

Uusi Legendren muunnos tästä rajoitteesta pääsemiseksi:

Määritellään suuri potentiaali

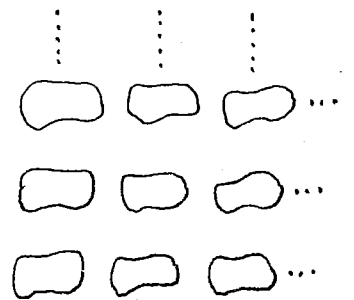
$$\boxed{\Omega_G = E - TS - \mu N} \quad (7.1)$$

$$d\Omega_G \stackrel{(1.13)}{=} \dots = -\mathcal{S}dT - PdV - Nd\mu \quad \therefore \boxed{\Omega_G = \Omega_G(T, V, \mu)}_{\text{TDTP}}$$

Statistisessa mekaniikassa kannattaa ottaa käyttöön seuraavanlainen "ajatuskoe" eli gedanken experiment:

Ensemble

eli joukko koostuu suuresta määrästä tarkasteltavan järjestelmän kopioita, jotka voivat kullakin hetkellä olla missä tahansa



järjestelmän mikrotilassa $r=1, 2, \dots, r_{\max}$.

Jos kopioita on V kpl, missä $V \gg r_{\max}$, on kullakin hetkellä

v_1 kopiota tilassa $r=1$

v_2 kopiota tilassa $r=2$ jne.

ja rajalla $V \rightarrow \infty$ on $P_r = v_r/V$.

Gibbsin entropia

Jatkossa tarvitsemme aiempaa yleisemmän statistisen entropia-käsitteen. Perustellaan nyt Gibbsin lauseke (2.14) yleiselle todennäköisyysjakaumalle tavalla, joka lähtee Boltzmannin määritelmästä (2.1).

Oletetaan yleiset mikrotilat $s=1, 2, \dots, s_{\max}$ ja v kopion muodostama suuri ensemble, jossa siis $P_s = v_s/v$. (*)

Jos esim. $s_{\max} = 2$, voidaan tietty (v_1, v_2) toteuttaa

$$\Omega_v = \binom{v}{v_1} = \binom{v}{v_2} = \frac{v!}{v_1!(v-v_1)!} = \frac{v!}{v_1!v_2!} \text{ tavalla.}$$

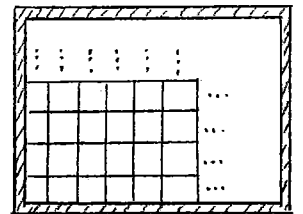
\uparrow
 $v_1 + v_2 = v$

Yleiselle s_{\max} on vastaavasti $\Omega_v = \frac{v!}{v_1!v_2! \dots v_{s_{\max}}!}$ tapaa toteuttaa tietty $(v_1, v_2, \dots, v_{s_{\max}})$.

Jos nyt koko ensemble on eristetty muusta maailmasta, on sen tiettyä tilannetta $(v_1, v_2, \dots, v_{s_{\max}})$ vastaava entropia

$$S_v^{(2.1)} = k_B \ln \Omega_v = k_B \ln \frac{v!}{v_1!v_2! \dots v_{s_{\max}}!}$$

$$= k_B \ln(v!) - k_B \sum_s \ln(v_s!)$$



Suuri ensemble \Rightarrow kopioita paljon \Rightarrow Stirling (0.4) puree

$$S_v \approx k_B \left[v \ln v - v - \sum_s v_s \ln v_s + \sum_s v_s \right]$$

$$= \sum_s v_s (\ln v + \ln p_s)$$

$$\stackrel{(*)}{=} \left(\sum_s v_s \right) \ln v + v \sum_s p_s \ln p_s$$

$$= k_B v \sum_s p_s \ln p_s$$

josta yhden kopion entropia on $S = \frac{1}{v} S_v$ eli

$$S = -k_B \sum_s p_s \ln p_s \quad (\text{aiemmin 2.14})$$

yleiselle diskreetille todennäköisyysjakaumalle p_s .

Huom. "Yksi kopio muiden muodostamassa lämpö- tms. kylvyssä."

Huom.

- * Ensemble-käsite helpottaa monia muuten vaikeita tarkasteluja (vrt. MC-algoritmin perustelu s. 62).
- * Mikrotilojen lukun rajaaminen äärelliseen r_{max} :iin on epäoleellista - säästää meidät tässä eräiden ehtojen kirjoittelulta. Haluamme keskittyä "fysiikkaan".
- * $P_r = U_r/V$ edellyttää ergodisuushypoteesin (s. 29).

Erilaiset kytkennät ympäristöön \Rightarrow eri ensemblit:

Mikrokanoninen joukko (= eristetty)

E, V, N kiinteitä

$$P_r = \frac{1}{\Omega(E_r)} \delta(E - E_r) = \begin{cases} 1/\Omega(E), & \text{kun } E = E_r \\ 0 & \text{muutoin} \end{cases}$$

$$S(E, V, N) = k_B \ln \Omega(E, V, N)$$

Kanoninen joukko (lämpöä siirtyy)

T, V, N kiinteitä ja E fluktuoi

$$P_r = \frac{1}{Z} e^{-E_r/k_B T}$$

$$F(T, V, N) = -k_B T \ln Z(T, V, N)$$

Suurkanoninen joukko (lämpöä ja hiukkasia siirtyy)

T, V, μ kiinteitä ja E, N fluktuoivat

$$P_{Nr} = \frac{1}{\Xi} e^{(\mu N - E_{Nr})/k_B T}$$

$$\Omega_G(T, V, \mu) = -k_B T \ln \Xi(T, V, \mu)$$

OSOITETAAN
 LUVUSSA §7.2
 LUVUSSA §7.3

(Huom: Mandlissa)
 merkintä $\Omega_G \rightarrow \Omega$)

T, P, N -joukko

T, P, N kiinteitä ja E, V fluktuoivat

$$P_{Vr} = \frac{1}{Y} e^{-(PV + E_{Vr})/k_B T} \quad (V \text{ ei diskreetti!})$$

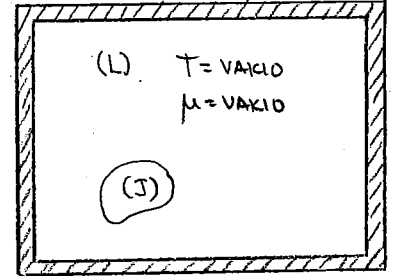
$$G(T, P, N) = -k_B T \ln Y(T, P, N)$$

HARVON KÄYTETTY
 HANKALA KÄSITELÄ
 (EI TÄLLÄ KURSSILLA)

7.2. SUURKANONINEN PARTITIOFUNKTIO

Yleistetään luvun §2.3 tarkastelu järjestelmälle (J), joka on TDTP:ssä lämpö- ja hiukkaskylvyyn (L) kanssa. Olkoon yhdistetty systeemi eristetty ympäristöstä:

$$\begin{cases} E_Y = E_J + E_L \equiv E + E_L = \text{KIINTEÄ} \\ N_Y = N_J + N_L \equiv N + N_L = \text{KIINTEÄ} \\ V_J \equiv V \text{ ja } V_L \text{ KIINTEITÄ} \end{cases}$$



Järjestelmän (J) mikrotilat riippuvat N ista (ja V istä);

olkoon tietyllä N

$$E_{N1} \leq E_{N2} \leq \dots \leq E_{Nr} \leq \dots$$

Yhdistetyn systeemin tiloja, joissa $E = E_{Nr}$, on

$$\Omega_Y(E_Y, N_Y, E_{Nr}, N) = \underbrace{\Omega_J(E_{Nr}, N)}_{g_N(E_{Nr})} \Omega_L(E_Y - E_{Nr}, N_Y - N)$$

Yhdistetyn systeemin kaikki mikrotilat ovat sivun (19)

postulaatin 1 mukaan yhtä todennäköisiä \Rightarrow

$$\frac{P(E_{Nr}, N)}{P(E_{Ms}, M)} = \frac{g_N(E_{Nr}) \Omega_L(E_Y - E_{Nr}, N_Y - N)}{g_M(E_{Ms}) \Omega_L(E_Y - E_{Ms}, N_Y - M)} \quad (*)$$

Kehitetään sarjaksi $S_L = k_B \ln \Omega_L$:

$$S_L(E_Y - E_{Nr}, N_Y - N) \approx \text{VAKIO} - E_{Nr} \underbrace{\left. \frac{\partial S_L}{\partial E} \right|_{E=E_Y \approx E_L}}_{1/T} - N \underbrace{\left. \frac{\partial S_L}{\partial N} \right|_{N=N_Y \approx N}}_{-\mu/T}$$

N_L, V_L kiinteitä
 E_L, V_L kiinteitä

Sijoitus (*)-een antaa ($\Omega_L = e^{S_L/k_B}$):

$$\frac{P(E_{Nr}, N)}{P(E_{Ms}, M)} = \frac{g_N(E_{Nr}) e^{+\beta(\mu N - E_{Nr})}}{g_M(E_{Ms}) e^{+\beta(\mu M - E_{Ms})}}$$

ja viimeisen tarvittavan ehdon antaa normitus

$$\sum_N \sum_{E_{Nr}} P(E_{Nr}, N) = 1$$

Saamme siis

$$P(E_{Nr}, N) = \frac{1}{\mathcal{Z}} g_N(E_{Nr}) e^{\beta(\mu N - E_{Nr})}$$

$$\mathcal{Z} = \sum_N \sum_{E_{Nr}} g_N(E_{Nr}) e^{\beta(\mu N - E_{Nr})},$$

yksittäisille mikrotiloille kirjoitettuna:

$$P_{Nr} = \frac{1}{\mathcal{Z}} e^{\beta(\mu N - E_{Nr})} \quad (7.2)$$

$$\mathcal{Z} = \sum_{N=0}^{\infty} \sum_r e^{\beta(\mu N - E_{Nr})} \quad (7.3)$$

Olemme johtaneet Gibbsin jakauman (7.2) ja määritelleet suurkanonisen partitiofunktion (7.3).

Huom.

- * Kontakti hypoteesiin, ideaalisesti äärettömän kokoiseen lämpö- ja hiukkaskylpyyn \Rightarrow summaus $N \in [0, \infty]$ o.k.
- Äärellinen vakiotilavuus $V \Rightarrow$ hyvin suunnilla N pieni paino. (koska E_{Nr} :t kasvavat)
- * \mathcal{Z} voidaan kirjoittaa Z :in avulla:

$$\mathcal{Z} = \sum_{N=0}^{\infty} \left\{ e^{\beta \mu N} \sum_r e^{-\beta E_{Nr}} \right\} \equiv \sum_{N=0}^{\infty} e^{\beta \mu N} Z(T, V, N) \quad (7.4)$$

Nin yli summataan $\Rightarrow \mathcal{Z} = \mathcal{Z}(T, V, \mu)$

- * Kirjankin käyttämä tavallinen merkintä:

$$\sum_{Nr} \equiv \sum_N \sum_r \quad E_{Nr} \equiv E_{N,r} \quad P_{Nr} \equiv P_{N,r}$$

Keskisarvojen laskeminen sujuu tavalliseen tapaan, esim.

$$\langle E \rangle = \sum_{Nr} E_{Nr} P_{Nr} = \frac{1}{\mathcal{Z}} \sum_{N=0}^{\infty} e^{\beta \mu N} \sum_r E_{Nr} e^{-\beta E_{Nr}}$$

$$\begin{aligned} \langle N \rangle &= \sum_{Nr} N P_{Nr} = \frac{1}{\mathcal{Z}} \sum_{N=0}^{\infty} N e^{\beta \mu N} \sum_r e^{-\beta E_{Nr}} \\ &\equiv \frac{1}{\mathcal{Z}} \sum_{N=0}^{\infty} N e^{\beta \mu N} Z(T, V, N) \end{aligned}$$

Hiukkaslukumäärän fluktuatiot

Kuten kanonisen joukon tapauksessa, termodynaamisten suureiden fluktuatiot niiden keskiarvojen ympärillä ovat yleensä pieniä kun N on makroskooppinen. Kuten §2.4:ssä:

$$\left\{ \begin{aligned} \langle N \rangle &= \frac{1}{\mathcal{Z}} \sum_{Nr} N e^{\beta(\mu N - E_{Nr})} = \frac{1}{\beta} \frac{1}{\mathcal{Z}} \frac{\partial \mathcal{Z}}{\partial \mu} = \frac{1}{\beta} \frac{\partial}{\partial \mu} \ln \mathcal{Z} \\ \frac{\partial^2}{\partial \mu^2} \ln \mathcal{Z} &= \beta^2 \sum_{Nr} N^2 e^{\beta(\mu N - E_{Nr})} = \beta^2 \mathcal{Z} \langle N^2 \rangle \end{aligned} \right.$$

$$\frac{\partial^2}{\partial \mu^2} \ln \mathcal{Z} = \frac{\partial}{\partial \mu} \left[\frac{1}{\mathcal{Z}} \frac{\partial \mathcal{Z}}{\partial \mu} \right] = \underbrace{\frac{1}{\mathcal{Z}} \frac{\partial^2 \mathcal{Z}}{\partial \mu^2}}_{\beta^2 \langle N^2 \rangle} - \underbrace{\frac{1}{\mathcal{Z}^2} \left(\frac{\partial \mathcal{Z}}{\partial \mu} \right)^2}_{\left[\frac{\partial}{\partial \mu} \ln \mathcal{Z} \right]^2} = [\beta \langle N \rangle]^2$$

$$\Rightarrow (\Delta N)^2 = \langle N^2 \rangle - \langle N \rangle^2 = \frac{1}{\beta^2} \frac{\partial^2}{\partial \mu^2} \ln \mathcal{Z} \propto \langle N \rangle$$

↑ EKSTENSIIVINEN (vrt. §7.3)
↑ INTENSIIVIMUUTTUSIA

$$\therefore \frac{\Delta N}{\langle N \rangle} \propto \frac{1}{\sqrt{\langle N \rangle}} \text{ mikä yleensä kirjoitetaan } \boxed{\frac{\Delta N}{N} \propto \frac{1}{\sqrt{N}}} \quad (7.5)$$

Fluktuatiot pieniä \Rightarrow perusteltua samaistaa: $N = \langle N \rangle$

TD ↑ ↑ SM

Terminologiasta

Puhuttaessa "suurkanonisesta joukosta" (SKJ) yleensä tarkoitetaan yhtä järjestelmää SKJ:a vastaavissa olosuhteissa eli kanteilla T, V, μ . Järjestelmän kopiot luvussa 7.1 ovat vain joskus tarvittava ajattelun apuneuvo.

Nimi "partitiofunktio" on muuten osuva, esim

$$\begin{aligned} P(N_a \leq N \leq N_b) &= \sum_{N=N_a}^{N_b} \sum_{r} \frac{1}{\mathcal{Z}} e^{\beta(\mu N - E_{Nr})} \\ &= \frac{1}{\mathcal{Z}} \left\{ e^{\beta N_a \mu} Z(T, V, N_a) + \dots + e^{\beta N_b \mu} Z(T, V, N_b) \right\} \end{aligned}$$

$$P(N = \tilde{N}, E_k \leq E \leq E_l) = \frac{1}{Z(T, V, \tilde{N})} \left\{ e^{-\beta E_{k, \tilde{N}}} + e^{-\beta E_{l, \tilde{N}}} + \dots + e^{-\beta E_{l, \tilde{N}}} \right\}$$

7.3. SUURKANONISEN JOUKON TERMODYNAMIIKAA

Yhteys TD \leftrightarrow SM saadaan (2.14):n kautta (kts. myös s. (88)):

Termodynaamisissa tasapainossa (TDTP)

$$E = \langle E \rangle = \sum_{Nr} E_{Nr} P_{Nr}$$

$$N = \langle N \rangle = \sum_{Nr} N P_{Nr}$$

$$S = -k_B \sum_{Nr} P_{Nr} \ln P_{Nr} = -k_B \sum_{Nr} P_{Nr} \ln \left\{ \frac{1}{Z} e^{\beta(\mu N - E_{Nr})} \right\}$$

$$= -k_B \sum_{Nr} P_{Nr} \beta \mu N + k_B \sum_{Nr} P_{Nr} \beta E_{Nr} + k_B \ln Z \underbrace{\sum_{Nr} P_{Nr}}_1$$

$$= -\frac{\mu}{T} \underbrace{\langle N \rangle}_N + \frac{1}{T} \underbrace{\langle E \rangle}_E + k_B \ln Z$$

$$\therefore E - TS - \mu N = -k_B T \ln Z$$

Toisaalta (7.1):ssa oli määritelty

$$E - TS - \mu N \equiv \Omega_G$$

joten TDTP:ssa on

$$\Omega_G(T, V, \mu) = -k_B T \ln Z(T, V, \mu)$$

TDTP

(7.6)

\uparrow TD

\uparrow SM

Lisäksi TDTP:ssa pätee Gibbsin-Duhemin yhtälö (4.2)

$$E - TS + PV = \mu N \Rightarrow E - TS - \mu N = -PV$$

(EDLLEEN EVN-SYSTEEMI)

$$\therefore \Omega_G = -PV$$

TDTP

(7.7)

Huom.

* Relation (7.7) sukulaisia ovat myös (4.2):sta seuraavat

$$G \equiv E - TS + PV \stackrel{(4.2)}{\Rightarrow} G = \mu N \text{ TDTP}$$

$$F \equiv E - TS \stackrel{(4.2)}{\Rightarrow} F = \mu N - PV \text{ TDTP}$$

* Epätasapainossakin $\Omega_G = E - TS - \mu N$ mutta (7.7) ei päde.

Suurkanonisessa tapauksessa TDTP-tilan määrää ehto

$$(\Omega_G)_{\text{TDTP}} = (\Omega_G)_{\text{MIN}}$$

vrt. (3.2) ja (3.6) muille ensembleille.

94

Koko tuttu koneisto pelaa:

$$d\Omega_g = \dots = -SdT - PdV - Nd\mu$$

$$\Rightarrow \beta = - \left(\frac{\partial \Omega_g}{\partial T} \right)_{V,\mu} \quad P = - \left(\frac{\partial \Omega_g}{\partial V} \right)_{T,\mu} \quad N = - \left(\frac{\partial \Omega_g}{\partial \mu} \right)_{T,V}$$

Sivun (92) tarkastelujen jatkoksi voidaan osoittaa, että

$$\beta \frac{(\Delta N)^2}{\langle N \rangle} = \dots = \left(\frac{\partial^2 \Omega_g}{\partial \mu^2} \right)_{T,V} / \left(\frac{\partial \Omega_g}{\partial \mu} \right)_{T,V}$$

$$\chi_T = - \frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial P} \right)_{T,N} \stackrel{\text{(hiik.)}}{=} \dots = \frac{V}{N} \left(\frac{\partial^2 \Omega_g}{\partial \mu^2} \right)_{T,V} / \left(\frac{\partial \Omega_g}{\partial \mu} \right)_{T,V}$$

↑ koska $P = P(T, V, N) = P(T, \frac{N}{V})$

↑ TILAVUUS

↑ AINOA MAHD

↑ VÄHÄ RIITTÄVÄT KILNITTÄMÄN PRINSEIN EVN-SYSTEEMISSÄ TDTP:SSÄ

mistä seuraa että $\chi_T \propto (\Delta N)^2$

Sivulta (25) muistamme: $C_V \propto (\Delta E)^2$

Lisäksi on vastaavasti: $\chi_T \propto (\Delta M)^2$

∴ Responssifunktiot TDTP:ssä verrannollisia fluktuatioihin.

(intuitiivisesti oh: fluktuatiot ↔ "herkkäluokisuus")

Mikä oikeastaan on μ ?

"Selitys" (1)

Määritelämä (2.4) sanoo että $\mu = -T \left(\frac{\partial S}{\partial N} \right)_{E,V}$

Edelleen $\mu = \left(\frac{\partial F}{\partial N} \right)_{T,V} = \left(\frac{\partial G}{\partial N} \right)_{T,P}$

Selitys (2)

Faasimuutosten yhteydestä:

$$\mu = g(T, P) \equiv \frac{1}{N} G(T, P, N)$$

Harj. 2:3 \Rightarrow Jos on $\mu_1 < \mu_2$, niin hiukkasvirta ② \rightarrow ①,

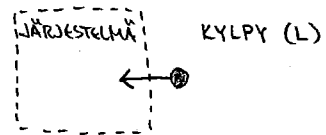
kunnes lopulta $\mu_1 = \mu_2$ (katso myös Harj. 9:1,2). Tässä

on ymmärrettävä (§4.2), että epätasapainotiloike $g = g(T, P; g)$

eli g :n arvo muuttuu haettaessa tasapainotilaa $g = g_{TDTP}$.

Selitys (3)

Havainnollistus: Idealisoitu hiukkaskylpy (L), jolle $S_L = \text{vakio}^{(*)}$ ja lisäksi $E_L = N_L \epsilon$. Sen kanssa kontaktissa olevalle järjestelmälle (E, V=vakio, N) on



$$dE = -dE_L = -\epsilon dN_L = \epsilon dN$$

Nyt luonnollisessa prosessissa

$$dS^{\text{tot}} = dS + dS_L \stackrel{(*)}{=} dS^{\text{(TOT)}} \geq 0$$

$$dS = \underbrace{\left(\frac{\partial S}{\partial E}\right)_{V,N}}_{1/T} dE + \underbrace{\left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_{E,N}}_0 dV + \underbrace{\left(\frac{\partial S}{\partial N}\right)_{E,V}}_{-\mu/T} dN$$

josta saamme $(\epsilon - \mu) dN \geq 0$:

$\mu < \epsilon \Rightarrow dN \geq 0 \Rightarrow$ partikkeleita järjestelmään kunnes $\mu = \epsilon$
 $\mu > \epsilon \Rightarrow dN \leq 0 \Rightarrow$ partikkeleita kylpyyn kunnes $\mu = \epsilon$

Tämä idealisaatio ei ole niin kaukana mahdollisesta kuin ennen näyttösi (kts. §8 jäljempänä).

Selitys (4)

Järjestelmät, jorssa $N \approx \text{vakio}$, missä $\langle N \rangle$ tunnetaan \Rightarrow

$$\langle N \rangle = \underbrace{\frac{1}{Z} \sum_{Nr} N e^{\beta(\mu N - E_{nr})}}_{\text{funktio } (T, V, \mu) \text{: sta}} \Rightarrow \mu = \mu(T, V, \langle N \rangle) = \mu(T, V, N)$$

Sin μ on nyt vain parametri, jonka arvo kinnittyy ehdosta $N = \langle N \rangle$. Tällöin suurkanoninen formalismi on käytössä ainastaan jordenkin laskujen helpottamiseksi.

(Samaa filosofiaa käyttäen myös lämpötila on vain parametri, joka kinnittyy ehdosta $E = \langle E \rangle$, esim kanonisen joukon tapauksessa

$$\langle E \rangle = \frac{1}{Z} \sum_r E_r e^{-\beta E_r} \Rightarrow T = T(V, N, E)$$

Lämpötila on kuitenkin universaalimpi otus kuin μ , joka on eri suure eri hiukkalajeille.

(96)

Selitys (5)

Kemiallinen potentiaali on "yleistetty voima":

$$dE = TdS - PdV + \mu dN + \sum dM + \dots$$

$$= TdS + \sum_j \vec{F}_j \cdot d\vec{X}_j$$

\swarrow yleistetty voima
 \nearrow yleistetty sirtymä

Tämä on erityisen kätevä näkökulma tarkasteltaessa

varattuja hiukkasia sähkökentässä, esim. elektroneille

voidaan määritellä $\tilde{\mu}(x,y,z) = \mu(x,y,z) + e\Phi(x,y,z)$, sähkö.potentiaali

jolloin sähkömotorinen kenttä $= -\frac{1}{e} \nabla \tilde{\mu}(x,y,z)$.

\uparrow hiukkasia ajava kokonaiskenttä

Sovelluksia:

7(a) KLASSINEN IDEALIKAASU VIELÄ KERRAN

Oletetaan (vain) identtiset vuorovaiikutuksettomat hiukkaset

$$Z(T, V, N) = \frac{1}{N!} [Z_1(T, V)]^N \quad (\star)$$

Tällöin (7.4) \Rightarrow

$$Z(T, V, \mu) = \sum_N e^{\beta \mu N} Z(T, V, N)$$

$$\stackrel{(\star)}{=} \sum_N (e^{\beta \mu})^N \frac{1}{N!} [Z_1(T, V)]^N$$

$$= \sum_N \frac{1}{N!} [e^{\beta \mu} Z_1(T, V)]^N$$

$$= \exp [e^{\beta \mu} Z_1(T, V)] \quad (\star\star)$$

mikä siis seuraa (\star) :sta riippumatta siitä, mitä yhden hiukkasen partiofunktio Z_1 pitää sisällään. Tästä saadaan tilanyhtälö $PV = Nk_B T$ suurkanonisen jaoksen formalismin avulla seuraavasti:

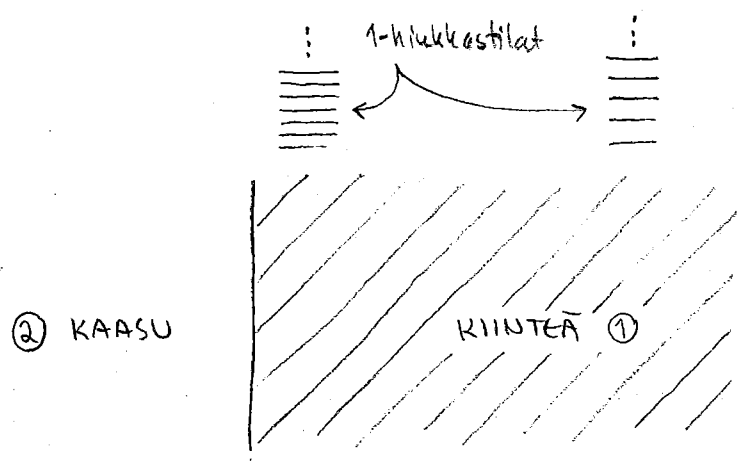
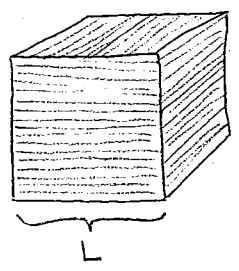
$$\begin{cases} \Omega_G^{(7.6)} = -k_B T \ln Z^{(\star\star)} = -k_B T e^{\beta\mu} Z_1(T, V) \\ N = -\left(\frac{\partial \Omega_G}{\partial \mu}\right)_{T, V} = -\frac{\partial}{\partial \mu} \left\{ -k_B T e^{\beta\mu} Z_1(T, V) \right\} = e^{\beta\mu} Z_1(T, V) \end{cases}$$

$$\begin{aligned} \Rightarrow \Omega_G = -Nk_B T \\ (7.7) \quad \Omega_G = -PV \end{aligned} \quad \Rightarrow \quad \boxed{PV = Nk_B T}$$

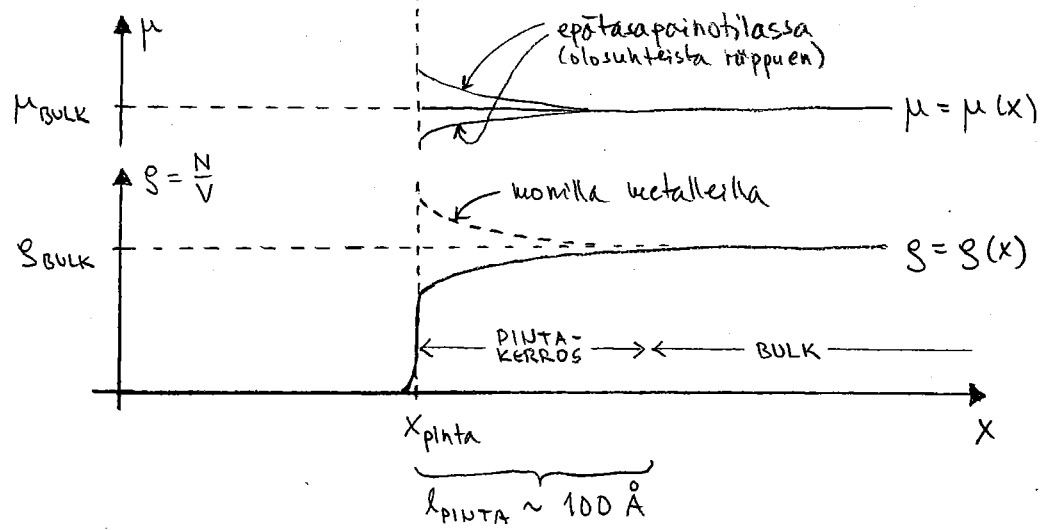
Tämä siis seurasi pelkästään (★):sta ilman että Z_1 laskettiin.
 Mutta esim tulos $e^{\mu/k_B T} = \frac{N}{V} \left(\frac{2\pi k^2}{mk_B T}\right)^{3/2}$ (Harj. 8:4) vaatii tiedon (6.6).

7(b) RAJAPINNOISTA

Olkoon esimerkkinä kärkeän kappaleen pinta:



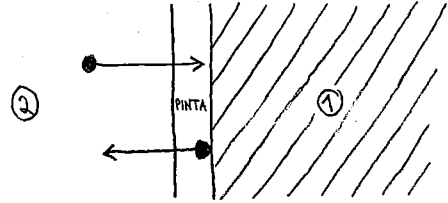
μ ja g atomeille:



Rajapinnan läheisyydessä alue, jossa "fysiikka erilaista" kuin syvällä materiaalin sisällä ("bulkissa"), missä aine on \approx homogeenista.

Tarkastellaan kahta faasia ja niiden rajapintaa TDTP:ssä:

$$\begin{cases} N = N_1 + N_2 + N_{\text{PINTA}} \\ V = V_1 + V_2 + V_{\text{PINTA}} \\ F = F_1 + F_2 + F_{\text{PINTA}} \quad (*) \end{cases}$$



Yritetään kasvattaa kappaletta \Rightarrow sen pinta-alakin kasvaa jolloin on tehtävä työtä:

$$dW = -PdV + \sigma dA \quad (\text{yhteistyö (1.5)})$$

$$dE = TdS - PdV + \sigma dA + \mu dN \quad (\text{yhteistyö (1.13)})$$

\downarrow ollaan TDTP:ssä \Rightarrow kaikille sama

$$E - TS + PV - \sigma A = \mu N \quad (\text{yhteistyö (4.2)})$$

$$\Rightarrow F = E - TS = -PV + \sigma A + \mu N \quad (**)$$

Tavallisesti $l_{\text{PINTA}} \ll L \Rightarrow V_{\text{PINTA}} \ll V$ ja $N_{\text{PINTA}} \ll N$

jolloin voidaan määritellä (sopivalla valinnalla) rajapinnalle makrosk näkökulmasta tarkka sijainti, jolloin (*) & (**):sta

$$F_s = \sigma A \quad \text{ja} \quad \sigma = F_s / A = \text{PINTAJÄNNITYS}$$

Huom.

Kaikessa tällä kurssilla tähän asti ja jatkossakin oletetaan, että pintailmiöt voidaan unohtaa. Usein tämä onkin hyvä approksimaatio, sillä makrosk ainemäärälle

$$N \sim 10^{20} \quad L \sim 10^7 a \quad (a = \text{atomien välimatka})$$

$$N_{\text{PINTA}} \sim \frac{L^3}{a^3} - \frac{(L - l_{\text{PINTA}})^3}{a^3} \sim \frac{L^2 l_{\text{PINTA}}}{a^3}$$

$$\therefore \frac{N_{\text{PINTA}}}{N} \propto N^{-1/3} \Rightarrow \frac{E_{\text{PINTA}}}{E} \sim 10^{-7} \text{ jne.}$$

eli pintailmiöistä tulevat korjaukset "bulk"-suureisiin, kuten esim C_v , ovat tyypillisesti hyvin pieniä.

Tietyissä sovelluksissa rajapintaefektit ovat kuitenkin ratkaisevan tärkeitä (mikroelektronikka: "pelkkää pintaa" yms.).

8. KVANTTIMEKAANINEN IDEALIKAASU

Huom.

Tässä(kään) ei edellytetä kvanttimekanikan formaalin koneiston hallintaa - kurssin FYS207 tiedot riittävät.

Luvussa §8.1 koneistoa vähän vilautetaan ikään kuin perusteluksi jatkossa tarvittavalle havainnolle, että on olemassa kahdella tavalla (SM kannalta) käyttäytyvä hiukkasia:

8.1. FERMIONIT JA BOSONIT

Monihiukkastilat

Luvussa §7 (ja myös esim §2) oli yleinen tarkastelu: monihiukkastilat, joiden energiat $E_{N,r}$

$$E_{1,1} \leq E_{1,2} \leq \dots \leq E_{1,r} \leq \dots$$

$$E_{2,1} \leq E_{2,2} \leq \dots \leq E_{2,r} \leq \dots$$

⋮

$$E_{N,1} \leq E_{N,2} \leq \dots \leq E_{N,r} \leq \dots$$

⋮

Kvanttimekanikan (QM) näkökulmasta:

monihiukkastilalle $|N,r\rangle$ on

$$\hat{H}|N,r\rangle = E_{N,r}|N,r\rangle$$

$$\hat{N}|N,r\rangle = N|N,r\rangle$$

ABSTRAKTI TILA
JOTA JOSSAIN
ESITYKSESSÄ
KUVAA FUNKTIO

Yksihiukkastilat

Jatkossa eli §8:ssa (kuten oli esim §6:ssa) vähemmän yleinen teoria: yksihiukkastilat, joiden energiat

$$\varepsilon_1 \leq \varepsilon_2 \leq \dots \leq \varepsilon_r \leq \dots$$

eivät riipu hiukkasluvusta N . Näille yksihiukkastiloille ladamme (kvanttimekaanisen) ideaalikaasun hiukkaset.

Yksihiukkastilojen tapauksessa N :n hiukkasen muodostaman kaasun mikrotilan (\sim kvanttitalan) määräävät miehitysluvut

$$n_1, n_2, \dots, n_r, \dots$$

$$\sum_r n_r = N$$

ja kaasun energia on tällöin $\sum_r n_r \varepsilon_r$.

Sis ei vuorovaikutuksia \therefore IDEAALIKAASU

Yhtä monen hiukkasen tilojen ominaisuutta emme voi kuitenkaan jättää huomiotta:

QM:n näkökulmasta yksihiukkastilat

$$|1\rangle, |2\rangle, \dots, |a\rangle, \dots, |b\rangle, \dots$$

$$\hat{H} = \sum_{j=1}^N \hat{h}_j \quad \hat{h} |r_j = a\rangle = \varepsilon_a |r_j = a\rangle$$

Jos esim $N=2$, niin koko kaasun tila on

$$|N=2, (r_1=a, r_2=b)\rangle =: |2, (a,b)\rangle$$

ja identtisille hiukkasille (vrt. aaltofunktion kn-tulkinta)

$$|2, (a,b)\rangle = e^{i\alpha} |2, (b,a)\rangle = e^{i\alpha} e^{i\alpha} |2, (a,b)\rangle$$

$$\Rightarrow e^{i\alpha} = \begin{cases} -1 & \text{eli } |2, (a,b)\rangle = -|2, (b,a)\rangle & (A) \\ +1 & \text{eli } |2, (a,b)\rangle = +|2, (b,a)\rangle & (S) \end{cases}$$

Toisaalta identtisille hiukkasille pätee

$$|2, \{n_a=1, n_b=1\}\rangle$$

jolloin antisymmetrisyys (A) ja symmetrisyys (S) toteutuvat valinnoilla

$$|2, \{n_a=1, n_b=1\}\rangle^{(A)} = \frac{1}{\sqrt{2}} (|a\rangle_1 |b\rangle_2 - |b\rangle_1 |a\rangle_1)$$

$$|2, \{n_a=1, n_b=1\}\rangle^{(S)} = |a\rangle_1 |b\rangle_2$$

Tila (A) on olemassa ($\neq 0$) vain jos $a \neq b$

\therefore PAULIN KIELTOSÄÄNTÖ

Tilalla (S) ei tällaista rajoitusta ole.

Empiirinen fakta & relativistinen kvanttimekaniikka:
 N hiukkasen tila on joko antisymmetrinen (A) tai symmetrinen (S) hiukkasvaihdon suhteen \leftrightarrow spin \Rightarrow kahdenlaisia hiukkasia ja kaksi statistiikkaa

ANTISYMMETRINEN	SYMMETRINEN
fermionit	bosonit
spin = $\frac{1}{2}, \frac{3}{2}, \frac{5}{2}, \dots$	spin = $0, 1, 2, \dots$
e, p, n, $^3\text{He}, \dots$	fotoni, pioni, $^4\text{He}, \dots$
$n_r = 0, 1$	$n_r = 0, 1, 2, 3, \dots$

\rightarrow Fermi-Dirac-statistiikka \rightarrow Bose-Einstein-statistiikka

Statistiikka + diskreettisyys: KVANTTMEKAANINEN IDEALIKAASU

8.2. KVANTTISTATISTIIKKA

Lähtökohdat tässä ja jatkossa:

- * taulukko yllä: FD & BE
- * $\langle N \rangle$ hiukkasta
- * vuorovaikutukseton "kaasu" \Rightarrow yksihiukkastilat ϵ_r
- * luovutaan luvun §6.3 klassisuusehdosta $\langle n_r \rangle \ll 1$

Tällöin suurkanoninen partitiofunktio (7.4) saa muodon

$$\begin{aligned}
 \mathcal{Z} &= \sum_{N=0}^{\infty} \sum_s e^{\beta(\mu N - E_{Ns})} \\
 &= \sum_{N=0}^{\infty} \underbrace{\sum_{n_1} \sum_{n_2} \dots}_{(*)} e^{\beta[\mu(n_1+n_2+\dots) - n_1\epsilon_1 - n_2\epsilon_2 - \dots]}
 \end{aligned}$$

Mutta (*)-issa käydään läpi kaikki mahdolliset (n_1, n_2, \dots)

$$\Rightarrow \mathcal{Z} = \sum_{n_1} \sum_{n_2} \dots e^{\beta[\mu(n_1+n_2+\dots) - n_1\epsilon_1 - n_2\epsilon_2 - \dots]}$$

mikä voidaan kirjoittaa luotoon

$$\mathcal{Z} = \prod_r \mathcal{Z}_r$$

$$\mathcal{Z}_r = \sum_{n_r} e^{\beta(\mu - \varepsilon_r)n_r}$$

$$P_r(n_r) = \frac{1}{\mathcal{Z}_r} e^{\beta(\mu - \varepsilon_r)n_r}$$

TULO YLI YKSIHIUKKASTILOJEN (8.1)

YHDELLE YKSIHIUKKASTILALLE r (8.2)

TODENPÄRJÖISYYS, ETTÄ TILALLA r ON n_r HIUKKASTA (8.3)

Tulos ei liene yllättävä: tilat ja hiukkaset näillä nyt toisistaan rippumattomia eli kukin tila erikseen kontaktissa lämpö- ja hiukkaskylyn kanssa.

Keskimääräiseksi miehitysluvuksi saamme

FERMIONEILLE

$$n_r = 0, 1 \Rightarrow \mathcal{Z}_r = \sum_{n_r=0}^1 e^{\beta(\mu - \varepsilon_r)n_r} = 1 + e^{\beta(\mu - \varepsilon_r)}$$

$$N = - \left(\frac{\partial \Omega}{\partial \mu} \right)_{T,V}$$

↕

↕

$$\langle N \rangle = - \left(\frac{\partial}{\partial \mu} [-k_B T \ln \mathcal{Z}] \right)_{T,V}$$

$$\stackrel{(8.1)}{=} k_B T \sum_r \left(\frac{\partial}{\partial \mu} \ln \mathcal{Z}_r \right)_{T,V} = k_B T \sum_r \frac{1}{\mathcal{Z}_r} \left(\frac{\partial \mathcal{Z}_r}{\partial \mu} \right)_{T,V}$$

$$= \sum_r \frac{1}{e^{\beta(\varepsilon_r - \mu)} + 1} \quad (*)$$

Eri tilat ja niiden miehitykset tietyillä (β, μ) toisistaan rippumattomat \Rightarrow on oltava $\langle N \rangle = \sum_r \langle n_r \rangle$, joten saamme (*)in termeille tulkinnan

$$\langle n_r \rangle = \frac{1}{e^{\beta(\varepsilon_r - \mu)} + 1}$$

FD

(8.4)

↖ YKSIHIUKKASTILAN r KESKIMÄÄRÄINEN MIEHITYSLUKU ($\in [0,1]$)

BOSONEILLE

$$n_r = 0, 1, 2, \dots \Rightarrow \mathcal{Z}_r = \sum_{n_r=0}^{\infty} e^{\beta(\mu - \epsilon_r)n_r} = \sum_{n_r=0}^{\infty} [e^{\beta(\mu - \epsilon_r)}]^{n_r}$$

Jos valitaan $\epsilon_1 = \min\{\epsilon_r\} > 0$ (ei vaaranna yleisyyttä),
 niin \mathcal{Z}_r on summattavissa jos $\mu \leq 0$ (jolloin $0 < e^{\beta(\mu - \epsilon_r)} < 1$)

$$\Rightarrow \mathcal{Z}_r = \frac{1}{1 - e^{\beta(\mu - \epsilon_r)}} \quad (\text{geometrisen sarja})$$

ja kullen edellä

$$\langle N \rangle = \dots = k_B T \sum_r \frac{1}{\mathcal{Z}_r} \left(\frac{\partial \mathcal{Z}_r}{\partial \mu} \right)_{T, V} = \sum_r \frac{1}{e^{\beta(\epsilon_r - \mu)} - 1}$$

$$\therefore \boxed{\langle n_r \rangle = \frac{1}{e^{\beta(\epsilon_r - \mu)} - 1}} \quad \text{BE} \quad (8.5)$$

8.3. STATISTUKKOJEN VERTAILUA

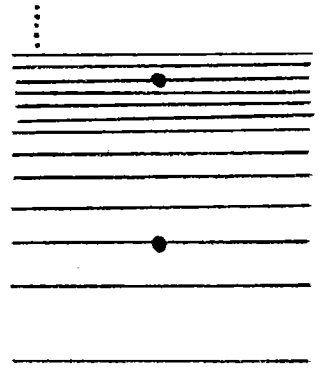
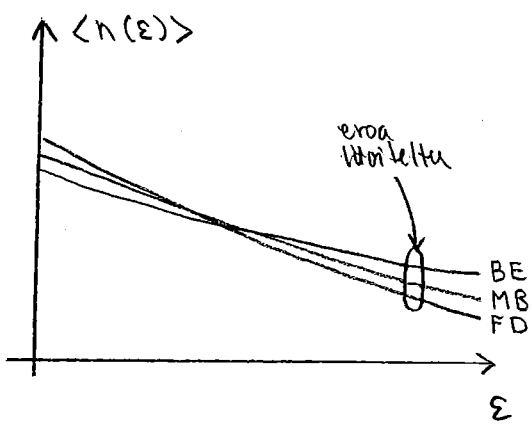
Klassiset olosuhteet

Korkea T, pieni N/V

$$\langle n_r \rangle \ll 1 \xrightarrow[(8.5)]{(8.4)} e^{\beta(\epsilon_r - \mu)} \gg 1$$

$$\Rightarrow \xrightarrow[(8.5)]{(8.4)} \langle n_r \rangle = \frac{1}{e^{\beta(\epsilon_r - \mu)} \pm 1} \approx \frac{1}{e^{\beta(\epsilon_r - \mu)}}$$

$$\therefore \boxed{\langle n_r \rangle = e^{\beta(\mu - \epsilon_r)}} \quad \text{MB = Maxwell-Boltzmann-Statistiikka} \quad (8.6)$$



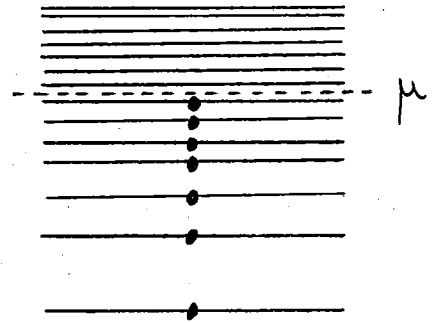
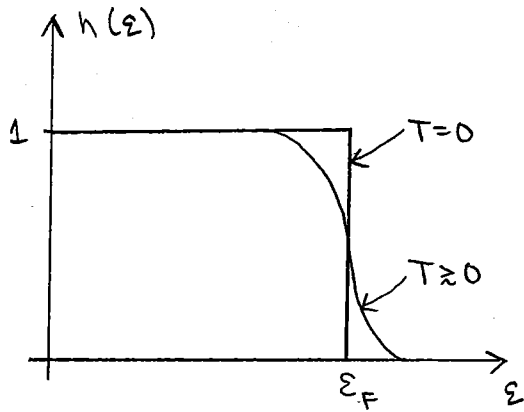
(käyrät samoilla ϵ_r ja N)
 risteyvät: $\sum \langle n_r \rangle = N$

Kvanttilosuhteet

Matala T, suuri N/V

FERMI-DIRAC:

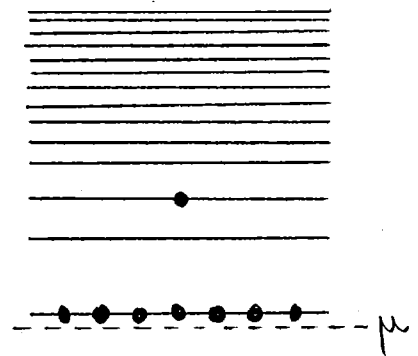
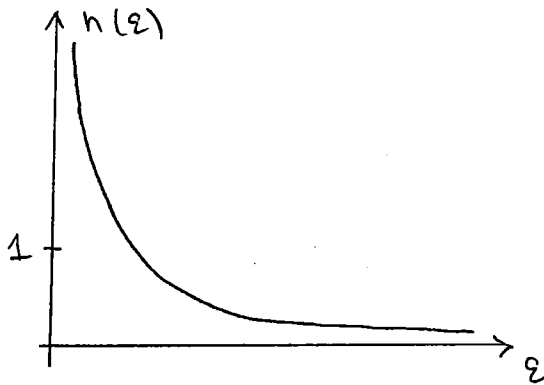
$$\langle n_r \rangle = \frac{1}{e^{\beta(\epsilon_r - \mu)} + 1} \xrightarrow{T \rightarrow 0 (\beta \rightarrow \infty)} \begin{cases} 0, & \text{kun } \epsilon_r > \mu \\ 1, & \text{kun } \epsilon_r < \mu \end{cases}$$



$$\sum_r \langle n_r \rangle = N \Rightarrow \mu = \mu(T, V, N) \quad \text{ja} \quad \epsilon_F := \mu(T=0) > 0$$

↑ FERMII-ENERGIA

BOSE-EINSTEIN:



Matalassa lämpötilassa on $\mu \approx \epsilon_1 \approx 0$

Huom.

* Kvanttilosuhteissa ei MB päde lainkaan.

* Tietylle aine määrälle (sits jos N = vakio) on TDTP:ssä

$$\sum_r \langle n_r \rangle = N \stackrel{(8.4-8.6)}{\Rightarrow} \mu = \mu(T, V, N)$$

$\left(\frac{\partial \mu}{\partial T}\right)_{V, N} < 0 \quad \therefore$ laskeva T:n funktio

Huom.

* Seuraavassa tarkastellaan teorian sovelluksina ilmiöitä, joita voidaan jossain määrin mallintaa/ymmärtää ideaalisia (sits vuorovaiikutuksettomia) kvanttimekaanisia monihiukkas-malleja käyttäen. Yksinkertaiskeuissa malleissa on vaan muutama parametri (luonnonvakioita ja esim tiheys $\rho = \frac{N}{V}$). Sen ymmärtämiseksi, miksi mikroskooppiset yhtätyiskohdat voi usein unohtaa, on kuitenkin periaatteessa tehtävä yhtätyiskoktainen teoria (enikoiskurssien asiaa).

* Vrt. aiemmin "fysiikan muuttuminen" kun

- $\mu B / k_B T \sim 1$
- $J / k_B T \sim 1$
- $\hbar \omega / k_B T \sim 1$
- $\frac{1}{2} m v^2 / k_B T \sim 1$
- $\lambda_{dB} / l \sim 1$

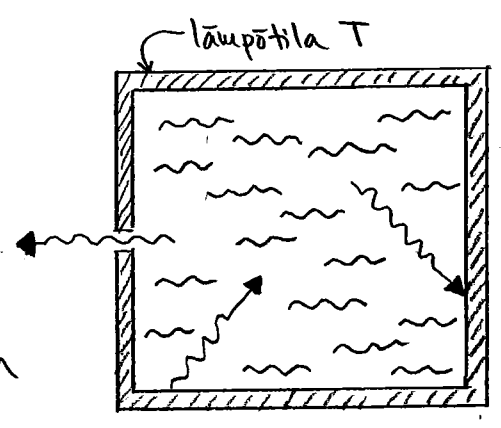
↑ DIMENSIOTTONIA KOMBINAATIOITA FYSIKAALISTA TILANUETTA KUVAAVISTA PARAMETREISTA

Sovelluksia:

8(a) MUSTAN KAPPALEEN SÄTEILY (BBR)

Ideaalinen "musta kappale" = pieni aukko ontelon seinässä :

- säteily ontelon sisällä TDTP:ssa ontelon seinien kanssa
- pieni aukko ei häiritse TDTP:a ontelon sisällä
- aukko absorboi (!) ulkoa tulevan säteilyn ja emittoi sisällä olevan säteilyn jakauman spektrin mukaan.



Kokeellisesti: Stefan-Boltzmannin laki (1879)

$u(T) = aT^4$	$=$ OBTLOSÄTEILYN KOKONAISENERGIATIHEYS	(8.7)
$a = \frac{\pi^2}{15k^3c^3} k_B^4$	$[u] = J/m^3$	
$I(T) = \sigma T^4$	$=$ INTENSITEETTI/PINTA-ALAYKSIKKÖ	
$\sigma = ac/4$	$[I] = J/m^2s$	

Malli: fotonit \approx keskenään vuorovaikutuksettomia
 \therefore kvanttimekaaninen ideaalikaasu

Lähtökohdat: vanhasta muistista

$\Sigma = \hbar\omega = h\nu$	$=$ KVAANTITTUMINEN FOTONEIKSI	(8.8a)
-------------------------------	--------------------------------	--------

$\omega = ck$	$=$ SÄHKÖMAGNEETTISTEN AALTOJEN DISPERSIORELAATIO	(8.8b)
---------------	---	--------

ja edeltä (5.3) aallot tilavuudessa $V = L^3 \Rightarrow$

$\vec{k} = (k_x, k_y, k_z) = \frac{\pi}{L} (m_x, m_y, m_z)$	$m_i > 0$ \uparrow 1. oktantti	(8.8c)
$k \equiv \vec{k} = \sqrt{k_x^2 + k_y^2 + k_z^2}$		

Fotoneilla on 2 poikittaista polarisaatio suuntaa, joten tilojen lukumäärä välillä $[k, k+dk]$ on

$$f(k) dk = \underset{\substack{\uparrow \\ \text{polarisaatio}}}{2} \times \underset{\substack{\uparrow \\ \text{1. oktantti}}}{\frac{1}{8}} \times \underbrace{4\pi k^2 \times dk}_{\substack{\vec{k}\text{-avaruuden} \\ \text{pallonkuoren} \\ \text{tilavuus}}} \times \left(\frac{L}{\pi}\right)^3_{\substack{\uparrow \\ \vec{k}\text{-pisteiden} \\ \text{tiheys}}}$$

$$= \frac{V}{\pi^2} k^2 dk$$

fama ω :n avulla lausuttuna:

ERI FUNKTIOT

$$f(k) dk = f(\omega) d\omega \Rightarrow f(\omega) = f(k) \left| \frac{dk}{d\omega} \right|$$

$\underbrace{f(k)}_{\substack{\text{välin} \\ \text{pituus}}} \quad \underbrace{d\omega}_{\substack{\text{välin} \\ \text{pituus}}}$

(8.8b)	$f(\omega) d\omega = \frac{V}{\pi^2 c^3} \omega^2 d\omega$	(8.9)
--------	--	-------

fotonitilojen lkm välillä $[\omega, \omega+d\omega]$

Fotonikaasun mikrotiloja kuvaavat yksiniukkastilojen (8.8), jotka siis ovat numeroitavissa, miehitysluvut $(n_1, n_2, n_3, n_4, \dots)$.

Kaasun mikrotilan energia on yksinkertaisesti

$$E(n_1, n_2, \dots) = \sum_r n_r \epsilon_r \quad ; \quad \epsilon_r = \hbar \omega_r$$

$$\Rightarrow Z = \sum_{n_1=0}^{\infty} \sum_{n_2=0}^{\infty} \dots e^{-\beta(n_1 \epsilon_1 + n_2 \epsilon_2 + \dots)}$$

muodollisesti sama kuin bosonikaasun $Z(T, V, \mu=0)$ luvussa §8.2 $\nabla \nabla$

N onkelossa ei ole kiinnitetty \rightarrow ei ehtoja

Koska kaikille fotonitiloille $\epsilon_r > 0$, voidaan partitiofunktio käsitellä kuten bosoneille tehtiin §8.2:ssa asettaen $\mu = 0$.

Merkitsemme kuitenkin mieluummin Z kuin Z koska kyseessä ei varsinaisesti ole suurkanoninen joukko.

Tulos: kuten (8.5) mutta asettaen $\mu = 0$, siis

$$\langle n_r \rangle = \frac{1}{e^{\beta \epsilon_r} - 1}$$

BE-statistilka fotoneille

(8.10)

Siten TDTP:ssa fotonien lukumaara välillä $[\omega, \omega + d\omega]$ on

$$dN_\omega := \langle n(\omega) \rangle f(\omega) d\omega \stackrel{(8.8a)}{\stackrel{(8.9)}{\stackrel{(8.10)}}{=}} \frac{1}{e^{\beta \hbar \omega} - 1} \frac{V \omega^2}{\pi^2 c^3} d\omega$$

Samalla välillä $[\omega, \omega + d\omega]$ olevien fotonien yhteenlaskettu energia on siten

$$dE_\omega = \hbar \omega dN_\omega = \frac{V \hbar}{\pi^2 c^3} \frac{\omega^3 d\omega}{e^{\beta \hbar \omega} - 1}$$

josta säteilyn energiasattisuus onkelon (tilavuus = V) sisältä taajuuskaistalla $[\omega, \omega + d\omega]$ on

$$u(\omega, T) d\omega = \frac{\hbar}{\pi^2 c^3} \frac{\omega^3 d\omega}{e^{\beta \hbar \omega} - 1}$$

PLANCKIN SÄTEILYLAKI

(8.11)

\therefore kaikki riippuu vain lämpötilasta T

Pienillä taajuuksilla ($\hbar\omega \ll k_B T$) on

$$u(\omega, T) \propto \frac{\omega^2}{\beta} \text{ ja } dE_\omega \propto \frac{\omega^2}{\beta}$$

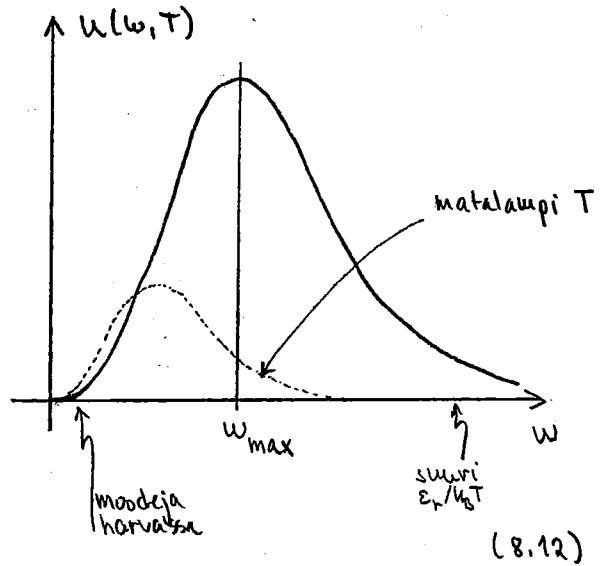
$$\Rightarrow \frac{\langle E \rangle}{\text{moodeja}} = \frac{dE_\omega}{f(\omega)d\omega} = k_B T \quad (*)$$

"klassinen" tulos ∇

Tilojen diskreettisyys alkaa näkyä,

kun $\frac{\hbar\omega}{k_B T} \sim 1$. Tarkemmin:

$$\boxed{\hbar\omega_{\max} \approx 2.882 k_B T}$$



Huom.

* Klassinen $u(\omega, T)$ johtaisi ns. UV-katastrofin, sillä

$$u(T) = \int_0^\infty d\omega u(\omega, T),$$

mutta (8.11) antaa äärellisen tuloksen (8.7).

$$\left(\int_0^\infty \frac{x^3 dx}{e^x - 1} = \frac{\pi^4}{15} \right)$$

* Termodynamiikkaakin voidaan tehdä:

$$\mu = 0 \Rightarrow U_{\text{q}} = E - TS = F$$

$$\Rightarrow S = - \left(\frac{\partial F}{\partial T} \right)_V \text{ ja}$$

$$\boxed{P = - \left(\frac{\partial F}{\partial V} \right)_T = \dots = \frac{1}{3} a T^4}$$
 FOTONI-KAASUN TILAN-YHTÄLÖ

SÄTEILYPAINE

Tässä systeemissä N on merkityksetön (sama kuin μ).

* Vrt. Einsteinin hilavärähtelyt (§5.2)

$$\langle \epsilon \rangle = \hbar\omega_E \left\{ \frac{1}{2} + \frac{1}{e^{\beta\hbar\omega} - 1} \right\}$$



Analogia: fotonin luomin \leftrightarrow yksi askelma ylöspäin värähtelyspektissä ("fononi")

Vrt. Debyen malli (§5.3): useita moodeja

$$E_{\text{Debye}} = c_0 + c_1 \int_0^{\omega_0} \frac{\omega^3 d\omega}{e^{\beta\hbar\omega} - 1}$$

* lyhyesti muutama esimerkki BBR:sta:

- kuumen kappaleen lämpösäteily
- auringon pintalämpötila
- alkuräjähdyksen muisto: 3K taustasäteily
- mustan aukon säteily

8(b) METALLIEN JOHTAVUUSELEKTRONIT

Kokeellisesti

Metallin lämpökapasiteetti

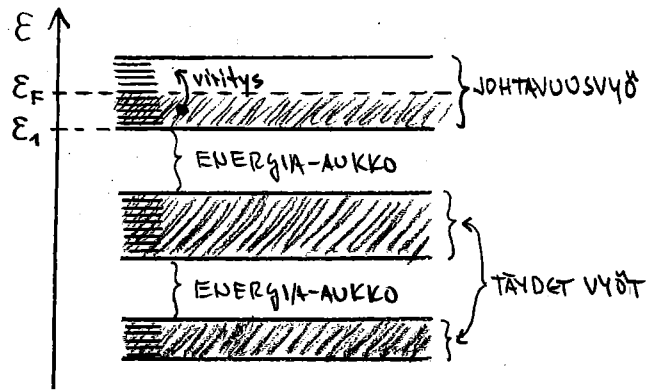
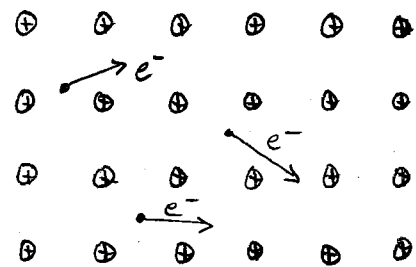
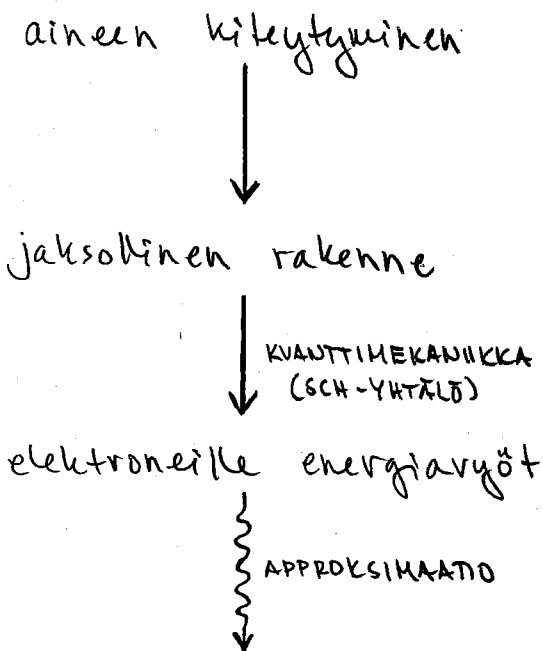
$$\begin{cases} T \gg \Theta_D \Rightarrow C_V \approx 3Nk_B & (\S 5.2, \S 6.5) \\ T \ll \Theta_D \Rightarrow C_V \approx [\gamma T + \alpha T^3] N \end{cases}$$

Esim. Kulta: $\Theta_D^{Au} \approx 170 \text{ K}$ $\begin{cases} \gamma \approx 8.2 \times 10^{-5} \text{ k}_B/\text{K} & (\S 8(b)) \\ \alpha \approx 4.6 \times 10^{-5} \text{ k}_B/\text{K}^3 & (\S 5.4) \end{cases}$

\therefore Lineaarinen termi tärkeäksi kun $T \sim 1 \text{ K}$.

Lähtökohdat

Eriställe $\gamma = 0 \Rightarrow$ JOHTAVUUSELEKTRONIT !!



malli: johtavuuselektronit vapaita elektroneja

eli kvanttimekaanista ideaalikaasua:

- (1) elektroni-ioni potentiaali "huikko"
- (2) elektroni-elektroni-vuorovaikutukset merkityksettömiä
- (3) FD-statistikka (Paulin keltosääntö)
- (4) $spin = \frac{1}{2} \Rightarrow 2$ elektronia/ \vec{p} -tila

(110)

Lasketaan siis γ esim. kullalle. Miten?1° Elektronitilat \rightarrow tilatiheys $f(\epsilon)$ 2° Miehitysluvut $n(\epsilon) \rightarrow$ tarvitaan $\epsilon_F = \mu(T=0)$ 3° Lämpökapasiteetti $C_V \leftrightarrow$ yksohiukkasviritykset kun $T > 0$

Töihin siis:

1° Tilatiheys

Kvanttimekaniikka hiukkaselle laatikossa

 \leftrightarrow seisovat aallot (kuten §6.3)

$$\vec{k} = \frac{\pi}{L} (m_x, m_y, m_z) \quad ; \quad m_i \geq 0$$

tilojen tiheys
 k^3 -avaruudessa

$$f(k) dk = 2 \cdot \frac{1}{8} \cdot 4\pi k^2 dk \cdot \left(\frac{L}{\pi}\right)^3$$

↑
spinpallonkuori
 k^3 -avaruudessa
1. oktanttivaihtoehtoinen tapa: etenevät aallot ja
periodiset reunaehtot

$$\Rightarrow \vec{k} = \frac{2\pi}{L} (m_x, m_y, m_z) \quad m_i = 0, \pm 1, \pm 2, \dots$$

$$\Rightarrow f(k) dk = 2 \cdot 4\pi k^2 dk \left(\frac{L}{2\pi}\right)^3 \quad \text{SAMA TULOS!}$$

Lokumäärä: vapaille hiukkasille

$$\vec{p} = \hbar \vec{k}$$

$$\epsilon = \frac{p^2}{2m}$$

(8.13a)

(8.13b)

$$f(p) = f(k) \left| \frac{dk}{dp} \right| \stackrel{(8.13a)}{=} \frac{V}{\pi^2} \frac{p^2}{\hbar^2} \frac{1}{\hbar}$$

$$f(\epsilon) = f(p) \left| \frac{dp}{d\epsilon} \right| \stackrel{(8.13b)}{=} \frac{V}{\pi^2} \frac{2m\epsilon}{\hbar^3} \sqrt{\frac{m}{2\epsilon}}$$

$$\therefore f(\epsilon) d\epsilon = C_0 V \sqrt{\epsilon} d\epsilon \quad C_0 = \frac{4\pi}{h^3} (2m)^{3/2} \quad (8.14)$$

Elektronien lukumäärä energiavälillä $[\epsilon, \epsilon + d\epsilon]$ on siten

$$\langle n(\epsilon) \rangle f(\epsilon) d\epsilon \stackrel{(8.4)}{\stackrel{(8.14)}{=}} C_0 V \frac{\sqrt{\epsilon} d\epsilon}{e^{\beta(\epsilon - \mu)} + 1} \quad (\star)$$

↑ TILOJEN LKM VÄLILLÄ
↑ TILOJEN KICHITYS LÄMPÖTILASSA T

Olkoot jatkossa N, V, T tunnettuja (Hietty metallikappale Hiettyssä olosuhteissa).

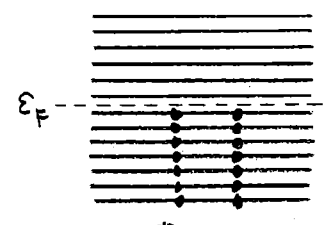
Fermienergia $\epsilon_F = \mu(T=0)$ voi riippua vain parametreista

$\hbar, m, \frac{N}{V}$ ↑ INTENSIIVINEN ⇒ RIIPPUU VAIN INTENSIIVISISTÄ

2° Kemiaallinen potentiaali

T=0 "täysin degeneroitunut fermikaasu"

$$\langle n(\epsilon) \rangle \stackrel{T=0}{=} \begin{cases} 1, & \epsilon < \epsilon_F \\ 0, & \epsilon > \epsilon_F \end{cases} \quad (\star\star)$$



$$N = \int_0^{\infty} \langle n(\epsilon) \rangle f(\epsilon) d\epsilon \stackrel{(\star)\wedge(\star\star)}{=} C_0 V \int_0^{\epsilon_F} \sqrt{\epsilon} \cdot 1 d\epsilon + C_0 V \int_{\epsilon_F}^{\infty} 0 d\epsilon$$

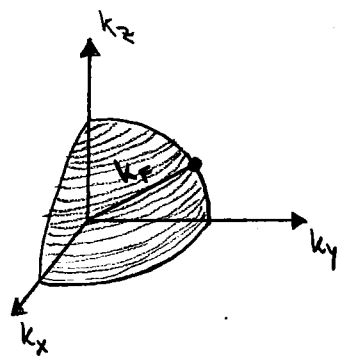
on oltava ↑ $\frac{2}{3} \epsilon_F^{3/2}$ ↑ 0

$$\Rightarrow \boxed{\epsilon_F = \frac{\hbar^2}{2m} \left(\frac{3N}{8\pi V} \right)^{2/3}} \propto g^{2/3} \quad (8.15)$$

$$\boxed{\epsilon_F \equiv \frac{p_F^2}{2m} \equiv \frac{\hbar^2 k_F^2}{2m} \equiv k_B T_F \equiv \frac{1}{2} m v_F^2} \quad (8.16)$$

Nollalämpötilassa elektronit täyttävät siis kaikki \vec{k} -tilat fermiaaltovuhtoin pituuteen k_F saakka.

\vec{k} -arvuuuden osaa $|\vec{k}| \leq k_F$ kutsutaan fermipalloksi ja aluetta, jossa $|\vec{k}| \approx k_F$, kutsumme fermipinnaksi.



Fermipinnalla siis elektronille $\epsilon \approx \epsilon_F$.

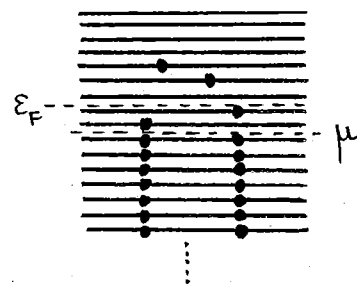
Esim. Kulta $\frac{N}{V} \approx 5.9 \times 10^{28} \text{ m}^{-3}$

⇒ $\epsilon_F^{\text{Au}} \approx 5.5 \text{ eV}$ ja $T_F \approx 64\,000 \text{ K}$

$v_F \approx 1400 \text{ km/s}$

$$0 < T \ll T_F$$

Matalassa (mutta $\neq 0$) lämpötilassa vain osa fermipinnan lähellä olevista elektroneista jaksoa viritettyä viritystilalle $\varepsilon > \varepsilon_F$.



Tällä lämpötila-alueella pätee Sommerfeldin kehitelämä

$$\int_0^{\infty} \frac{\phi(\varepsilon) d\varepsilon}{e^{(\varepsilon-\mu)/k_B T} + 1} \approx \int_0^{\mu} \phi(\varepsilon) d\varepsilon + \frac{\pi^2}{6} (k_B T)^2 \left. \frac{d\phi}{d\varepsilon} \right|_{\varepsilon=\mu} + \dots$$

$$\left\{ \begin{aligned} N &= \int_0^{\infty} d\varepsilon \langle n(\varepsilon) \rangle f(\varepsilon) \quad \therefore \text{tässä } \phi(\varepsilon) = \sqrt{\varepsilon} \\ \int_0^{\infty} \frac{\sqrt{\varepsilon} d\varepsilon}{e^{(\varepsilon-\mu)/k_B T} + 1} &\stackrel{\text{Sommerfeld}}{\approx} \frac{2}{3} \mu^{3/2} + \frac{\pi^2}{6} (k_B T)^2 \cdot \frac{1}{2\sqrt{\mu}} \end{aligned} \right.$$

$$\Rightarrow N \approx C_0 V \left[\frac{2}{3} \mu^{3/2} + \frac{\pi^2}{12} \frac{(k_B T)^2}{\sqrt{\varepsilon_F}} \right] \left. \begin{aligned} \varepsilon_F &= k_B T_F \\ \Rightarrow \end{aligned} \right\}$$

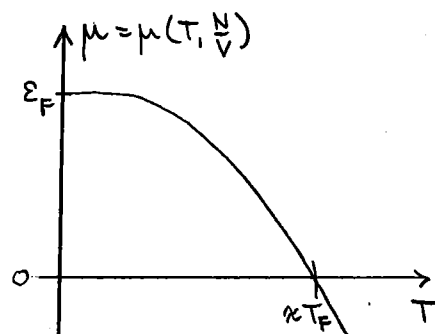
Toisaalta oli $N = C_0 V \cdot \frac{2}{3} \varepsilon_F^{3/2}$

$$\mu(T, V, N) \approx \varepsilon_F \left[1 - \frac{\pi^2}{12} \left(\frac{T}{T_F} \right)^2 \right]$$

(8.17)

Huom.

- * Sommerfeldin kehitelämä on puhtaasti matemaattinen tulos FD-tyyppisille funktioille. Sitä ei itsessään ole mitään fyysikkää - yllä vain täydellisyyden vuoksi.
- * Tapauksesta $0 < T \ll T_F$ on tarpeen muistaa, että ehdon $N = \int d\varepsilon \langle n(\varepsilon) \rangle f(\varepsilon)$ kautta μ :sta tulee parametri, joka on T :n ja $\frac{N}{V}$:n funktio.
- * Sits vain $T=0$:issa on $\mu = \varepsilon_F$.



3° Lämpökapasiteetti

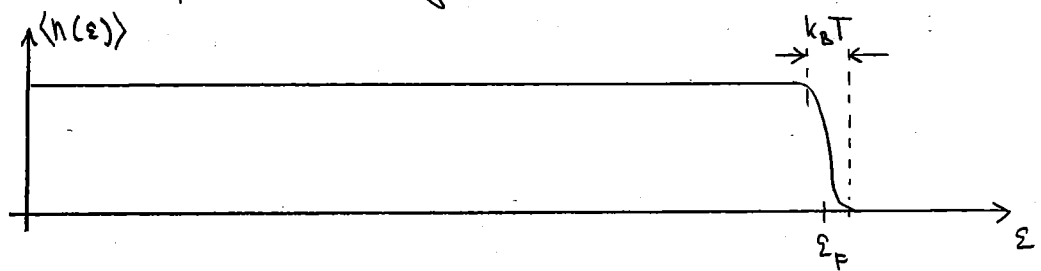
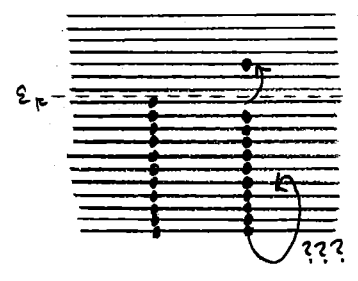
Metalleille $\epsilon_F \approx 1 \text{ eV} \Rightarrow T_F \approx 10\,000 \text{ K}$.

Siten normaaliolosuhteissa $\langle n(\epsilon) \rangle$ poikkeaa vain hieman nolalämpötilan muodostaan \Rightarrow vain lähellä fermipintaa olevat elektronit voivat virittyä ja vaikuttaa C_V :iin.

Tilanteessa on ϵ_F in lisäksi vain yksi

toinen energia parametri: $k_B T \Rightarrow$

FD-jakauman portaan leveys $\sim k_B T$



Virittyneiden elektronien lukumäärä on siten suunnilleen

$$N_{ex} \approx f(\epsilon = \epsilon_F) \cdot k_B T$$

Edeltä:

$$(8.14) \Rightarrow f(\epsilon_F) \approx c_0 V \sqrt{\epsilon_F}$$

$$(8.15) \Rightarrow N = c_0 V \cdot \frac{2}{3} \epsilon_F^{3/2}$$

$$\Rightarrow f(\epsilon_F) \approx \frac{3}{2} N \frac{1}{\epsilon_F}$$

$$\Rightarrow N_{ex} \approx \frac{3}{2} N \frac{k_B T}{\epsilon_F} = \frac{3}{2} N \frac{T}{T_F}$$

Aiemmin opittua: Virittyvän hiukkasen tyypillinen viritysenenergia lämpötilassa T on luokkaa $k_B T$

$$\Rightarrow E(T) \approx E(T=0) + N_{ex} \cdot k_B T$$

$$\approx E(T=0) + \frac{3}{2} N k_B \frac{T^2}{T_F}$$

$$\Rightarrow C_V^{electr} = \left(\frac{\partial E}{\partial T} \right)_{V,N} \approx 3 N k_B \frac{T}{T_F} \propto T$$

O.K.

Kuten aiemmin p:lle, voidaan myös $E(T)$:lle laskea tarkempi tulos Sommerfeldin kehitelmällä

$$C_V^{\text{elektr}} (T \ll T_F) \approx \frac{\pi^2}{2} N k_B \frac{T}{T_F}$$

mikä on hyvin lähellä edellisen sivun kärkeä arviota.

Esim. Kulta $T_F \approx 64\,000\text{ K}$

$$\Rightarrow \left. \begin{aligned} \gamma^{\text{teor}} &\approx 7.7 \times 10^{-5} \text{ k}_B/\text{K} \\ \gamma^{\text{exp}} &\approx 8.2 \times 10^{-5} \text{ k}_B/\text{K} \end{aligned} \right\} \nabla^\circ$$

Huom.

- * laskuharjoituksissa arvioidaan lisäksi äänen nopeus metallissa (ks. myös sovellus 3(c)) fermikaasumallia käyttäen. Esim. natriumille $v_s^{\text{teor}} \approx v_s^{\text{exp}}$ hyvin ∇°
- * Miksi teoria toimii niin hyvin?
 - alkali- ja jalometallit: 1 johtavuuselektroni/atomi
 - \Rightarrow pienehkö elektronitiheys
 - $k \leq k_F < k_{\text{HILARAKENNE}}$
 - vuorovaikutukset vähäisiä: lähiset tilat miehitty
 - \Rightarrow minne sirota? (PKS)
 - matala T : vähän kidevirheitä ja pienet värähtelyt
 - \Rightarrow melkein täydellinen kide \therefore ei sirontaa
 - varausten varjostuminen: $e^- \oplus e^-$
 - \Rightarrow varaus ei näykaan kaas
 - seurauksena ylläolevasta: elektronin $\lambda_{\text{free}} \sim \text{cm}$
 - huoneenlämpötila $\ll T_F$
 - \Rightarrow elektroneille matala lämpötila
 - \Rightarrow "helppo" matalan lämpötilan approksimaatio o.k.

8(c) BOSEN-EINSTEININ KONDENSAATIO (BEC)

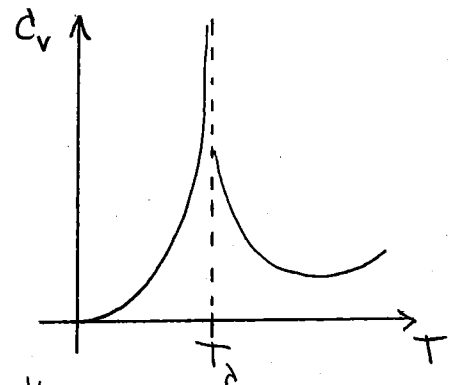
Kokeellisesti

⁴He - nesteen lämpökapasiteetti:

$T > T_\lambda$ "normaali" neste

$T = T_\lambda \approx 2.17$ K faasimuutos

$T < T_\lambda$ suprajuoksevuus



Isotoopista ³He koostuva neste taas muuttuu suprajuoksevaksi paljon alemmassa lämpötilassa (≈ 0.002 K).

Ero isotooppien välillä liittyy siihen, että

⁴He:ssa parillinen määrä spin- $\frac{1}{2}$ -hiukkasta \Rightarrow bosoni

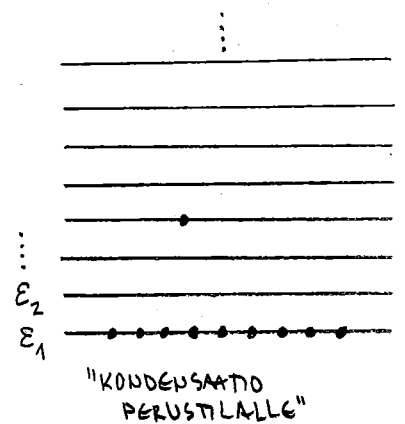
³He:ssa pariton määrä spin- $\frac{1}{2}$ -hiukkasta \Rightarrow fermioni

Lähtökohdat

Bosonit + matala lämpötila \Rightarrow haetaan selitystä siitä, että vaikka hiukkasten mahdolliset tilat ovatkin hyvin tiheässä

$$\Delta k = \frac{\pi}{L} \quad (V=L^3 \text{ makroskooppinen!}),$$

silti voidaan alimpaan yksinhiukkastilaan kertyä makroskooppinen osa hiukasta.



Malli: vuorovaikutukseton (ideaalinen) bosonikaasu

(1) hiukkasten väliset vuorovaikutukset merkityksettömät

(2) BE-statistiikka

Huom.

* Elektronikaasussa (sovelmus 8(b)) ei alimman tilan miehitys voi koskaan olla makroskooppinen: $\frac{g}{N}$ on mikroskooppinen ∇

* Vaikka BEC-malli näyttääkin antavan järkevän arvon lämpötilalle T_λ , se ei lopulta kuitenkaan kuvaa ⁴He:n fysiikkaa kovinkaan hyvin.

(116)

Fyysikon arvauskaytetaan tätä merkintää
(T_c on vain ^4He :n T_c)Kuinka matala $T = T_c$ tarvitaan?Ideaalinen bosekaasu \Rightarrow käytössä parametrit $\hbar, m, \frac{N}{V}$

$$[\hbar] = \text{Js} = \text{kg m}^2 \text{s}^{-1}$$

$$[m] = \text{kg}$$

$$\left[\frac{N}{V}\right] = \text{m}^{-3}$$

$$\left. \begin{array}{l} [\hbar] = \text{Js} = \text{kg m}^2 \text{s}^{-1} \\ [m] = \text{kg} \\ \left[\frac{N}{V}\right] = \text{m}^{-3} \end{array} \right\} \Rightarrow \underbrace{[k_B T_c]}_{[E]} = \left[\frac{\hbar^2 k^2}{2m}\right] = \underbrace{\left[\frac{\hbar^2}{m} \left(\frac{N}{V}\right)^{2/3}\right]}_{[E]}$$

$$\therefore k_B T_c \sim \frac{\hbar^2}{m} \left(\frac{N}{V}\right)^{2/3} \approx 1 \text{ K} \quad \left(\begin{array}{l} \frac{N}{V} \approx 2 \times 10^{28} \text{ m}^{-3} \\ m \approx 7 \times 10^{-27} \text{ kg} \end{array} \right)$$

Tehdään nyt sitten homma tarkemmin: Homman jono on jälleen

1° Tilatheys $f(\varepsilon)$

2° Kemiallinen potentiaali

3° Yksinukkasviritykset $\Rightarrow \zeta_V$ 1° TilatheysKuten aiemminkin, hiukkaselle laatikossa $V = L^3$ on

$$\vec{k} = \frac{\pi}{L} (m_x, m_y, m_z) \quad ; \quad m_i \geq 0 \quad (\text{seisovat aallot})$$

$$\left[\vec{k} = \frac{2\pi}{L} (m'_x, m'_y, m'_z) \quad ; \quad m'_i = 0, \pm 1, \pm 2, \dots \quad (\text{lehtevät aallot}) \right]$$

$$\Rightarrow f(k) dk = 1 \cdot \frac{1}{8} \cdot 4\pi k^2 dk \cdot \left(\frac{L}{\pi}\right)^3$$

 \uparrow Ei spin-degeneraatiota (vrt. § 8(b))

Napaille hiukkasille ((6.4) tai (8.13)) on

$$\vec{p} = \hbar \vec{k} \quad \text{ja} \quad \varepsilon = \frac{\hbar^2 k^2}{2m} = \frac{p^2}{2m}$$

$$f(\varepsilon) = f(p) \left| \frac{dp}{d\varepsilon} \right|$$

$$\therefore \boxed{f(\varepsilon) d\varepsilon = D_0 V \sqrt{\varepsilon} d\varepsilon \quad D_0 = \frac{2\pi}{h^3} (2m)^{3/2}} \quad (8.18)$$

 \uparrow normaali 3-dim tapaus
(vrt. Harj. 10:4 2-dim)

2^o Kemiallinen potentiaali

$$N = \sum_r \langle n_r \rangle \xrightarrow{\text{INTEGROALIKSI}} N = \int_0^{\infty} d\varepsilon \langle n(\varepsilon) \rangle f(\varepsilon)$$

$$\langle n(\varepsilon) \rangle f(\varepsilon) d\varepsilon \stackrel{(8.5)}{\stackrel{(8.18)}}{=} D_0 V \frac{\sqrt{\varepsilon} d\varepsilon}{e^{\beta(\varepsilon-\mu)} - 1}$$

Merkittään $\boxed{\frac{N}{V} = D_0 I(T, \mu)}$ missä $I(T, \mu) = \int_0^{\infty} \frac{\sqrt{\varepsilon} d\varepsilon}{e^{\beta(\varepsilon-\mu)} - 1}$ (*)

Sits kun $\frac{N}{V}$ on vakio, on oltava $I(T, \mu) = \text{vakio}$

$$\Rightarrow \text{ratkaistavissa } \mu = \mu(T, V, N) = \mu\left(T, \frac{V}{N}\right) = \mu(T)$$

↑ intensiivimuuksia voi TDTP:ssä rippua vain intensiivimuuksista

Nyt havaitaan, että $\exists T_c > 0$

$$I(T_c, \mu=0) = \int_0^{\infty} \frac{\sqrt{\varepsilon} d\varepsilon}{e^{\varepsilon/k_B T_c} - 1}$$

$$\stackrel{\text{muuttujanvaihto } x = \varepsilon/k_B T_c}{=} (k_B T_c)^{3/2} \int_0^{\infty} \frac{\sqrt{x} dx}{e^x - 1} \quad (**)$$

VAKIO (taulukotavaraa)

missä

$$\boxed{k_B T_c \approx 3.3 \times \frac{h^2}{m} \left(\frac{N}{V}\right)^{2/3}} \quad (8.19)$$

Nyt siis (*) mukaan $\mu < 0$ vain kun $T > T_c$.

Toisaalta BE:lle on oltava $\mu < \varepsilon_1$.

Katoako siis hiukkasia jonnekin kun $T < T_c$?

Valitaan jatkon helpottamiseksi $\varepsilon_1 = 0$, jolloin $f(\varepsilon_1) = f(0) = 0$,

joten alimman tilan miehittävät hiukkaset ovat todellakin

katessa, mutta vain laskustamme (*) yllä: Integraalissa I

ei huomioida sitä, että $N_1 := \langle n(\varepsilon_1) \rangle \gg 1$.

Korjataan asia:

$$\begin{aligned} N &= N_1 + N_{\varepsilon > 0} = \langle n(\varepsilon=0) \rangle + \int_0^{\infty} d\varepsilon \langle n(\varepsilon) \rangle f(\varepsilon) \\ &= \frac{1}{e^{-\mu/k_B T} - 1} + D_0 V I(T, \mu) \end{aligned}$$

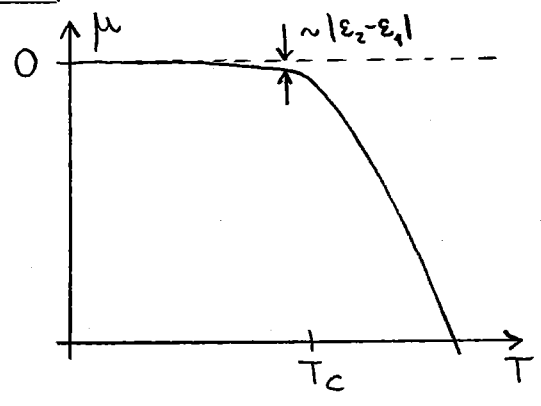
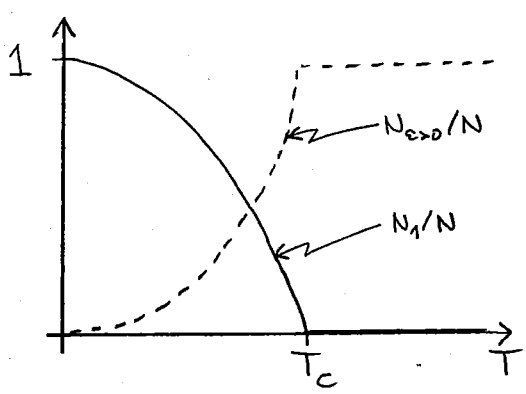
Koska N on makroskooppinen luku, on tällä korjauksella merkitystä vain kun N_1 on makroskooppinen, siis kun pätee $\mu/k_B T \approx 0$ eli (8.19)in määrittelemän kriittisen lämpötilan T_c alapuolella. Tällöin on $N_{\epsilon > 0} < N$ ja \uparrow oleellisesti

$$N_{\epsilon > 0} \approx D_0 V I(T, \mu=0)$$

$$= D_0 V (k_B T)^{3/2} \int_0^\infty \frac{\sqrt{x} dx}{e^x - 1} \stackrel{(\star\star)}{=} N \left(\frac{T}{T_c}\right)^{3/2}$$

toisaalta $N = N_1 + N_{\epsilon > 0}$

$\frac{N_1}{N} \approx 1 - \left(\frac{T}{T_c}\right)^{3/2}$ kun $T < T_c$



3° Lämpökapasiteetti

Lämpötilassa T viritysenenergia suuruusluokkaa $k_B T \Rightarrow$

$$E(T) \approx N_1 \cdot \epsilon_1 + N_{\epsilon > 0} \cdot k_B T = N \left(\frac{T}{T_c}\right)^{3/2} k_B T \quad (T < T_c)$$

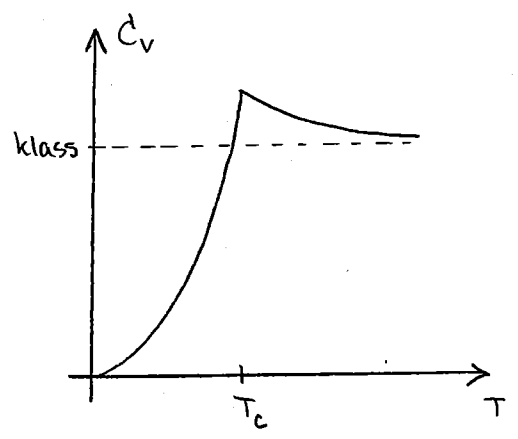
$$\Rightarrow C_v = \left(\frac{\partial E}{\partial T}\right)_{V,N} \approx \frac{5}{2} N k_B \left(\frac{T}{T_c}\right)^{3/2} \quad (T < T_c)$$

Tarkempi lasku:

$$E(T) = N_1 \cdot \epsilon_1 + \int_0^\infty d\epsilon \epsilon \langle n(\epsilon) \rangle f(\epsilon)$$

$\Rightarrow C_v = 1.93 N k_B \left(\frac{T}{T_c}\right)^{3/2}$ kun $T < T_c$

$$\lim_{T \rightarrow \infty} C_v = \frac{3}{2} N k_B \quad (8.6)$$

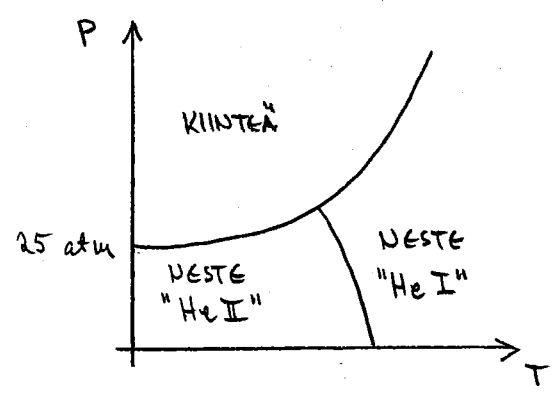


Historiikki

- * Onnes ~ 1900: ^4He nesteeksi (Nobel 1913)
- * Einstein 1925: bosonien kondensoituminen perustilalle, ennuste
- * Kapitza ~ 1940: ^4He :n suprajoikevuus kokeellisesti (Nobel 1978)
- * Landau ~ 1958: teoria ^4He :lle (Nobel 1962)
- * Lee et al >1970: ^3He :n suprajoikevuus (Nobel 1996)
- * Harvojen kaasujen BE-kondensaatit ~ 1995 (Nobel 2002?)

Tapaus ^4He

Faasidiagrammi:



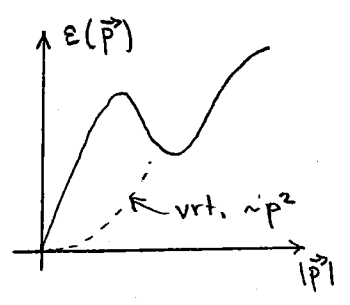
Yhtälö (8.19) antaa normaalipainessa $T_c \approx 3.1 \text{ K}$; kokeellisesti on mitattu $T_\lambda = 2.17 \text{ K}$! Kuitenkin

- * ^4He on neste eikä kaasu
 - vuorovaikutukset
 - kollektiiviset ilmiöt
 - ei-yksi-hiukkan-tilat

* kaksinesilemalli ($T < T_\lambda$)

- (1) normaali komponentti
- (2) suprajoikeva komponentti
 - viskositeetti ≈ 0 (ei selity ideaalikaasulla)
 - alimmat vintytilat ~ "ääniaaltoja"
 - toinen ääni ~ "entropia-aallot"

yksi tulintta: kahden faasin (1&2) seos



"Oikeat" BE-kondensaatit

Alkalimetallihöyryt: $(\frac{V}{N})^{1/3} \sim 1000 \text{ \AA} \Rightarrow \sim \text{ideaalissa}$

Ensimmäinen havainto: ^{87}Rb

Kokeellinen menetelmä: Laser-jäähdytys (Nobel 1997)

Huom: T_c alenee tiheyden laskiessa (8.19):n mukaisesti, joten tässä $T_c \sim \mu\text{K}$

Yhteys suprajohtavuuteen

Kaksi elektronia:

- tyhjiössä Coulombin repulsio
 - kiteessä myös välitön vuorovaikutus ionien kautta
- \Rightarrow sopivissa oloissa attraktio

\Rightarrow Cooperin pari (BCS-teoria, Nobel 1972)

• kaksi elektronia = bosoni ($2 \times \text{spin} = \frac{1}{2}$)

• parin "koko" $\sim 1000 \text{ \AA}$

• parien etäisyys $\sim 1 \text{ \AA}$

} \Rightarrow ei-ideaalinen

\Rightarrow symmetrinen monihiukkestila

Tulos: $\exists T_c$, jonka alapuolella resistanssi katoaa, kun elektronit kondensoituvat suprajohtavalle tilalle.

Uusille "korkean lämpötilan suprajohteille" (Nobel 1987) ei ole tällä hetkellä tyydyttävää teoriaa.

Tapaus ^3He

Uusimmat havainnot: 3 erilaista suprajohtavaa faasia.

Selitys: samaan tapaan kuin suprajohtavuus eli kaksi fermionia muodostaa riittävän pitkällisen parin = bosoni.

Huom.

Kvanttimestioiden teoriaa selitetään suht ymmärrettävästi kirjassa Plischke & Bergersen: Equilibrium Statistical Physics (2nd edition).

8(d) LABRATYÖ: TERMINEN ELEKTRONIEMISSIO

Fysikaalinen tilanne:

metallilangan lämmittäminen

⇒ elektroneja karkaa

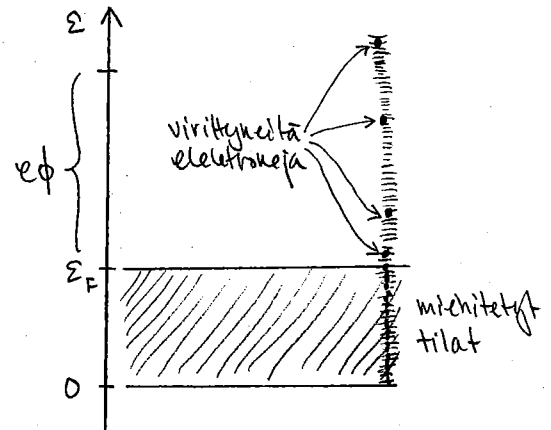
⇒ elektronien virta \vec{J} ulos metallista

Uusi parametri:

 $e\phi$ = elektronin irrotustyökokemuksellisesti metalleille $e\phi \sim 5 \text{ eV}$

Elektroni voi irrota, jos

$$\varepsilon - \mu > e\phi \quad (*)$$

ja kokeessa ($T \sim 1000 \text{ K}$) on $\mu \approx \varepsilon_F \sim 5 \text{ eV} \Leftrightarrow 55000 \text{ K}$ ⇒ irtoaville elektroneille on $\frac{\varepsilon - \mu}{k_B T} \gg 1$.Kirjoitetaan homma vaihteeksi nopeuksen \vec{v} avulla: \vec{v} -avaruuden kuutiossa $[v_x, v_x + dv_x] \times [v_y, v_y + dv_y] \times [v_z, v_z + dv_z]$ olevien vapaaelektronien lukumäärä on (seisovat aallot):

$$2 \cdot \frac{V}{\pi^3} dk_x dk_y dk_z = \frac{2V m^3}{\pi^3 \hbar^3} dv_x dv_y dv_z \quad \left(\begin{array}{l} k_i > 0 \\ v_i > 0 \end{array} \right)$$

$$\left. \begin{array}{l} \vec{p} = \hbar \vec{k} \\ \vec{p} = m \vec{v} \end{array} \right\} \Rightarrow \vec{k} = \frac{m}{\hbar} \vec{v}$$

Nyt on karkaaavilla elektroneilla tietty liikesuunta ⇒ oletetaan huomioon tekijä $\frac{1}{8}$ (joka ei tässä tapauksessa tule automaattisesti seisovista aalloista) ⇒

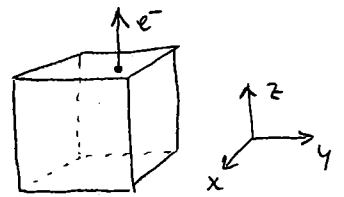
$$\begin{aligned} d^3 N_{\vec{v}} &= \langle n(\vec{v}) \rangle \tilde{f}(\vec{v}) dv_x dv_y dv_z \\ &= \frac{2V m^3}{8\pi^3 \hbar^3} \frac{dv_x dv_y dv_z}{e^{(\varepsilon - \mu)/k_B T} + 1} \end{aligned}$$

$$\text{missä} \quad \varepsilon = \frac{1}{2} m v^2 = \frac{1}{2} m (v_x^2 + v_y^2 + v_z^2)$$

Irtaaville elektroneille $e^{(\mu - \varepsilon)/k_B T} \gg 1$, joten nulle

$$d^3 N_{\vec{v}} = \frac{Vm^3}{4\pi^3 \hbar^3} e^{(\mu - \frac{1}{2}mv^2)/k_B T} dv_x dv_y dv_z$$

Pinnalta karkoavalla elektronilla on oltava nopeus tiettyyn suuntaan, olkoon se v_z .



Tälle nopeuskomponentille elektronien lukumäärä välillä $[v_z, v_z + dv_z]$ on

$$\begin{aligned} d^3 N_{v_z} &= \left[\int_{-\infty}^{\infty} \int_{-\infty}^{\infty} \frac{Vm^3}{4\pi^3 \hbar^3} e^{(\mu - \frac{1}{2}mv^2)/k_B T} dv_x dv_y \right] dv_z \\ &= \frac{Vm^3}{4\pi^3 \hbar^3} e^{(\mu - \frac{1}{2}mv_z^2)/k_B T} \underbrace{\left[\int_{-\infty}^{\infty} e^{-\frac{1}{2}mv_x^2/k_B T} dv_x \right]}_{\sqrt{\pi \frac{2k_B T}{m}}} \underbrace{\left[\int_{-\infty}^{\infty} e^{-\frac{1}{2}mv_y^2/k_B T} dv_y \right]}_{\sqrt{\pi \frac{2k_B T}{m}}} dv_z \\ &= \frac{Vm^2}{2\pi^2 \hbar^3} k_B T e^{(\mu - \frac{1}{2}mv_z^2)/k_B T} dv_z \end{aligned}$$

Sähkövirta metallista pois on

$$\vec{J} = e N_{\text{out}} \langle v_z \rangle_{\text{out}} \hat{e}_z = e \int_{v_{\text{min}}}^{\infty} v_z dN_{v_z} \hat{e}_z$$

missä (*)istä $\frac{1}{2}mv_{\text{min}}^2 = \mu + e\phi$. Siten virrantiheys on

$$j = \frac{|\vec{J}|}{V} = \frac{em^2}{2\pi^2 \hbar^3} k_B T e^{\mu/k_B T} \int_{v_{\text{min}}}^{\infty} v_z e^{-\frac{1}{2}mv_z^2/k_B T} dv_z$$

$$= \frac{k_B T}{m} \int_{v_{\text{min}}}^{\infty} e^{-\frac{1}{2}mv_x^2/k_B T} dv_x = e^{-(\mu + e\phi)/k_B T}$$

$$\therefore j = \frac{em}{2\pi^2 \hbar^3} (k_B T)^2 e^{-e\phi/k_B T}$$

RICHARDSONIN-DUSHMANNIN YHTÄLÖ

(johon todellisissa metalleissa tulee ennustaa korjauksia)

Labratyössä mitataan $e\phi$.

Lisäksi todetaan, että langan lämmittäminen menevä teho, joka tulee säteilyä pihalle toistuu mustan kappaleen säteilyn yhteydessä johdetun tuloksen $I(T) = aT^4$.

EKSOTTISEMPI SOVELLUS: NEUTRONITÄHTI

Approksimaatio: pallomainen fermikaasupilvi

$$E_{\text{tot}} = E_{\text{fermikaasu}} + U_{\text{gravitaatio}} =: E + U$$

* Epärelativistinen tarkastelu:

$$\text{Harj. 9:2} \Rightarrow E = \frac{3}{5} N \varepsilon_F = \frac{3}{5} \frac{\hbar^2}{2m} \left(\frac{3}{8\pi} \frac{N}{V} \right)^{2/3} N$$

Klassinen mekaniikka: homogeeniselle pallolle $U = -\frac{3}{5} GM^2/R$ } \Rightarrow

$$\Rightarrow E_{\text{tot}} = \frac{3}{5} \left\{ \frac{4\pi^2 \hbar^2}{2m} \left(\frac{9}{32\pi^2} \right)^{2/3} N^{5/3} \frac{1}{R^2} - \frac{GM^2}{R} \right\}$$

\uparrow
 $V = \frac{4}{3}\pi R^3$



joten energialla E_{tot} on minimi kun

$$\frac{dE_{\text{tot}}}{dR} = 0 \quad \Leftrightarrow \quad R = \frac{4\pi^2 \hbar^2}{GM^2 m} \left(\frac{9}{32\pi^2} \right)^{2/3} N^{5/3}$$

* Ultrarelativistinen raja: $\varepsilon \approx pc$

$$E = \int_0^{\varepsilon_F} \varepsilon f(\varepsilon) d\varepsilon \approx \int_0^{p_F} pc \underbrace{\frac{V}{\pi^2} \frac{p^2}{\hbar^3}}_{f(p)} c dp \quad \Rightarrow$$

$$\varepsilon_F = \frac{p_F^2}{2m} \Rightarrow p_F = \left(3\pi^2 \frac{N}{V} \right)^{1/3} \hbar$$

$$\Rightarrow E = \frac{1}{4} \frac{V}{\pi^2} \frac{c^2}{\hbar^3} p_F^4 = \frac{V \hbar}{4\pi^2 c^2} \left(3\pi^2 c^3 \frac{N}{V} \right)^{4/3} \propto V^{-1/3} \propto \frac{1}{R}$$

joten nyt energialla E_{tot} ei ole minimiä

\therefore Tähti voi kurtistua melivaltaisen pieneksi (kun vuorovaikutuksiaan ei mallissamme ole)

Edelleen, $p_F \approx mc$, joten

$$\left. \begin{aligned} \left(3\pi^2 \frac{N}{V} \right)^{1/3} \hbar &= mc \\ V &= \frac{4\pi}{3} R^3 \end{aligned} \right\} \Rightarrow R = \frac{\hbar}{mc} \left(\frac{9\pi}{4} N \right)^{1/3}$$

Edellä johdettiin kaksi lauseketta säteelle R:

$$\text{EPÄRELAT: } R = \frac{4\pi^2 \hbar^2}{GM^2 m} \left(\frac{9}{32\pi^2} \right)^{2/3} N^{5/3} \quad (\text{energiaminimi})$$

$$\text{ULTRARELAT: } R = \frac{\hbar}{mc} \left(\frac{9\pi}{4} N \right)^{1/3}$$

Päättelemme tästä, että näiden ollessa samat ei epärelativistinen tarkastelu enää riitä; olkoon tällöin $M = M_{\text{crit}}$

$$\Rightarrow M_{\text{crit}}^2 = \frac{4\pi^2 \hbar c}{G} \underbrace{\left(\frac{9}{32\pi^2} \right)^{2/3} \left(\frac{4}{9\pi} \right)^{1/3}}_{\left(\frac{9}{32\pi^2} \right)^{1/3} \cdot \frac{1}{2\pi}} N^{4/3}$$

$$\Rightarrow M_{\text{crit}} = \sqrt{\frac{4\pi \hbar c}{G}} \left(\frac{9}{32\pi^2} \right)^{1/6} N^{2/3}$$

Olkoon tähdessä $\tilde{A} = \tilde{Z} + \tilde{N}$ nukleonia ja $\tilde{N} \approx \tilde{Z}$

$$\Rightarrow M \approx 2\tilde{N}m_n$$

$$\Rightarrow M_{\text{crit}}^{1/3} = \sqrt{\frac{4\pi \hbar c}{G}} \left(\frac{9}{32\pi^2} \right)^{1/6} \left(\frac{1}{2m_n} \right)^{2/3} \left(\frac{1}{2m_n} \right)^{2/3}$$

$$\Rightarrow M_{\text{crit}} \approx 7 \times 10^{30} \text{ kg} \quad (\text{aurinko massaa } \approx 2 \times 10^{30} \text{ kg})$$

Sits tätä massiivisemmalla tähdellä ei tässä mallissa ole energiaminimiä äärellisellä R \Rightarrow tähti luhistuu kasaan.

