

# Statistinen fysiikka, osa B (FYSA242)

Tuomas Lappi

`tuomas.v.v.lappi@jyu.fi`

Huone: FL240. Ei kiinteitä vastaanottoaikoja.

kl 2016

## Käytännön asioita

# Ajat, paikat, käytännöt

Ajan tasalla olevat tiedot kurssin kotisivulta

<http://users.jyu.fi/~tulappi/fysa242kl16/>.

- ▶ Luennot: 20h ma, ke klo 10.15, FYS1, 29.2.–11.4. **huom pääsiäistauko**
- ▶ Opettajat:
  - ▶ Tuomas Lappi, luennot Huone FL240 (toimiston vieressä)
  - ▶ Harjoitukset: Henri Hänninen, Toni Ikonen
- ▶ Kurssin arvostelu:
  - ▶ Loppukoe 22.4. tai 13.5. tai myöhemmin 48 pistettä
  - ▶ Harjoitukset: 12 pistettä (tämän kurssin pisteet voimassa kevääseen 2017)
  - ▶ 1 Laboratoriotyö: ei arvostelua

Max 60 pistettä.

# Laskuharjoitukset

- ▶ Laskuharjoitustehtävät jaetaan maanantain luennolla
  - ▶ Saatavilla myös kotisivulla ja aulan lokerossa
- ▶ Demotilaisuus ke 12.15 — 18.00 (FYS5) **heti samalla viikolla**. Tilaisuus toimii **laskupajana**, assistentin avustuksella tehdään tehtäviä yhdessä
  - ▶ Poikkeus saleihin: ensimmäisellä kerralla ke 2.3. klo 16-18 alakerrassa FL140
- ▶ Laskupajaan saa tulla ja mennä klo 12-18 aikana kuten haluaa, ilmoittautumisilla ei merkitystä
- ▶ **Palautus seuraavan viikon aluksi**: ma klo 10 aulan laatikkoon
- ▶ Epäselväksi jääneitä edellisen viikon tehtäviä **saatetaan** käsitellä (demota) **lyhyesti** maanantain luennolla
  - ▶ Pyynnöt käsiteltävistä tehtävistä assistenttien kautta tai suoraan luennoitsijalle
- ▶ Assistenttien **ratkaisuehdotukset** tulevat saataville koppaan.

# Materiaali

## “Virallinen” kurssimateriaali

- ▶ Kirja: Bowley & Sanchez, Introductory Statistical Mechanics.
- ▶ Nämä kalvot ja kalvoja hieman laajempi luentomoniste:  
<http://users.jyu.fi/~tulappi/fysa242kl16/>  
Luentomonistetta jaetaan luennolla, ylim. kappaleet  
laskuharjoitustehtävien lokerossa.

Kalvojen ja monisteen teksti on hyvin suppea, ja muun kirjallisuuden lukeminen on tärkeää.

Muita kirjoja:

- ▶ F. Mandl: Statistical Physics, Wiley (entinen kurssikirja)
- ▶ J. Arponen & J. Honkonen: Statistinen fysiikka, Limes (laajempi)

Muuta materiaalia (Luennot luultavasti seuraavat näitä aika läheltä)

- ▶ J. Merikosken luentomuistiinpanot <http://users.jyu.fi/~merikosk/Statistinen-fysiikka-2002-JM.pdf>
- ▶ J. Timosen muistiinpanot edellisten vuosien kursseilta.

# Sisältöä

[BS]= Bowley, Sanchez, [M] = Mandl

7. Kidevärähtelyt, kiinteän aineen lämpökapasiteetti [M 6], [BS 8.4 - 8.8]
  - ▶ Dulongin-Petit'n laki
  - ▶ Einsteinin malli
  - ▶ Tilatiheys, Debyen malli
8. Klassinen ideaalikaasu [M 7], [BS 7]
  - ▶ Kineettinen kaasuteoria,
  - ▶ Translaatioliike, Maxwellin nopeusjakauma
  - ▶ Sisäiset vapausasteet, lämpökapasiteetti
  - ▶ Sovellukset: hilakaasu, liuos, Sackur-Tetrode-yhtälö
  - ▶ Klassinen statistinen mekaniikka, energian ekvipartitio
9. Muuttuva hiukkasluku [BS 9] [M 11.1 - 11.4]
  - ▶ Ensemblet, Gibbsin entropia, yhteys termodynaamisiin potentiaaleihin
  - ▶ Suurkanoninen joukko, kemiallinen potentiaali
  - ▶ Rajapinnat, kemiallinen reaktio
10. Kvanttimekaaninen ideaalikaasu [BS 8.1-8.4, 10] [M 9,10,11.5-11.8]
  - ▶ Fermionit ja bosonit
  - ▶ Bosonikaasuja; kuuma: musta kappale, kylmä: Bose-Einstein-kondensaatti
  - ▶ Kylmiä fermionikaasuja: johtavuuselektronit, neutronitähti
  - ▶ Laboratoriotyö: terminen elektroniemissio
11. Kertausta

# Contents of the course

[BS]= Bowley, Sanchez, [M] = Mandl

7. Week 1: Heat capacity of solids [M 6], [BS 8.4 - 8.8]
  - ▶ Dulong-Petit law
  - ▶ Einsteinin model
  - ▶ Density of states, Debye model
8. Week 2: Classical ideal gas [M 7], [BS 7]
  - ▶ Kinetic theory of gases
  - ▶ Translational movement, Maxwell velocity distribution
  - ▶ Internal degrees of freedom, heat capacity
  - ▶ Applications: lattice gas, solution, Sackur-Tetrode equations
  - ▶ Classical statistical mechanics
9. Week 3: Variable number of particles [BS 9] [M 11.1 - 11.4]
  - ▶ Ensembles, Gibbs entropy, connection to thermodynamic potentials
  - ▶ Grand canonical ensemble
  - ▶ Surfaces, chemical reactions
10. Weeks 4 & 5: The ideal quantum gas [BS 8.1-8.4, 10] [M 9,10,11.5-11.8]
  - ▶ Fermions and bosons
  - ▶ Bose gases, hot: black body, cold: Bose-Einstein-condensate
  - ▶ Cold Fermi gases: conduction electrons, neutron star
  - ▶ Laboratory work: thermal electron emission
11. Summary

# Statistinen fysiikka, osa B (FYSA242)

Tuomas Lappi

`tuomas.v.v.lappi@jyu.fi`

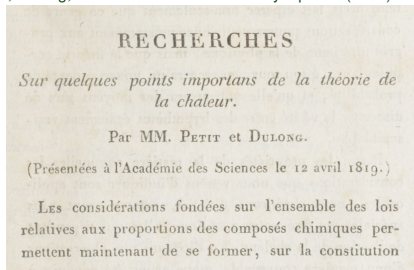
Huone: FL240. Ei kiinteitä vastaanottoaikoja.

kl 2016

## 7. Kidevärähtelyt

# Dulongin ja Petit'n laki

Petit, Dulong, Annales de Chimie et de Physique **10** (1819) 395–413



| CHALEURS<br>SPÉCIFIQUES (1). | POIDS RELATIFS<br>des atomes (2). | PRODUITS<br>du poids de chaque<br>atome par la capa-<br>cité correspondante. |
|------------------------------|-----------------------------------|------------------------------------------------------------------------------|
| Bismuth, 0,0288              | 13,30                             | 0,3830                                                                       |
| Plomb, 0,0293                | 12,95                             | 0,3794                                                                       |
| Or, 0,0298                   | 12,43                             | 0,3704                                                                       |
| Platine, 0,0314              | 11,16                             | 0,3740                                                                       |
| Étain, 0,0514                | 7,5                               | 0,3779                                                                       |
| Argent, 0,0557               | 6,75                              | 0,3759                                                                       |
| Zinc, 0,0927                 | 4,03                              | 0,3736                                                                       |
| Tellure, 0,0912              | 4,03                              | 0,3675                                                                       |
| Cuivre, 0,0949               | 3,957                             | 0,3755                                                                       |
| Nickel, 0,1035               | 3,69                              | 0,3819                                                                       |
| Fer, 0,1100                  | 3,392                             | 0,3731                                                                       |
| Cobalt, 0,1498               | 2,46                              | 0,3685                                                                       |
| Soufre, 0,1880               | 2,011                             | 0,3780                                                                       |

- Kokeellinen havainto:  
ominaislämpökapasiteetti  $\times$  moolimassa  $\approx$  aineesta riippumaton vakio
- Nykykielellä Dulongin ja Petit'n laki

$$C_V \approx 3Nk_B$$

**Ominaislämpökapasiteetti riippuu vain hiukkasten lukumäärästä**

Tämä pitäisi statistisen fysiikan kyetä selittämään!



## Matalissa lämpötiloissa

Muistetaan TD3:sta seuraava

$$C_V(T) \rightarrow 0, \text{ kun } T \rightarrow 0, \text{ jotta } S(T) - S(0) = \int_0^T dT' \frac{C_V(T')}{T'} < \infty$$

Kokeellisesti pienillä lämpötiloilla:

- ▶ Eristeille

$$C_V(T) = \alpha T^3$$

- ▶ Johteille

$$C_V(T) = \gamma T + \alpha T^3$$

Selitys:

- ▶  $\alpha T^3$  kaikille kiinteille aineille: liittyy atomien liikkeeseen kiteessä
- ▶  $\gamma T$  vain johtimille: liittyy jotenkin johdinelektroneihin

Lähdetään etsimään selitystä  $T^3$ -käytökselle.

TD3 ja siten  $C_V(T) \rightarrow 0$  liittyvät kvanttimekaaniseen tilojen diskreettyyteen.

⇒ Rakennetaan kvanttistatistinen malli atomien liikkeelle hilassa.

# Einsteinin malli

Ensimmäinen yritys mallin rakennukseen:

- ▶ Kiinteä aine: kide, jossa  $N$  atomia
- ▶ Kukin liikkuu toisista riippumatta kemiallisten sidosten muodostamassa potentiaalissa
- ▶ Atomien poikkeamat pieniä: kukin atomi 3D harmoninen oskillaattori
- ▶ Harmoninen potentiaali sama kaikille atomeille, joka suunnassa

$$U(\{\mathbf{x}_i\}) = \sum_{i=1}^N \left( u_0 + \frac{1}{2} m \omega_E^2 \mathbf{x}_i^2 + \dots \right)$$

- ▶ Nyt osataan tehdä kvanttimekaaninen tarkastelu, energiatilat

$$\varepsilon_n = \left( \frac{1}{2} + n \right) \hbar \omega_E$$



## Einsteinin malli: lämpökapasiteetin lasku

Yhdelle 1-ulott. värähtelijälle partitiofunktio geometrisen sarjan summana

$$\begin{aligned} Z_1 &= \sum_{n=0}^{\infty} e^{-\beta \varepsilon_n} = \sum_{n=0}^{\infty} \exp \left\{ -\beta \left( \frac{1}{2} + n \right) \hbar \omega_E \right\} \\ &= \exp \{ -\beta \hbar \omega / 2 \} \sum_{n=0}^{\infty} (\exp \{ -\beta \hbar \omega \})^n \\ &= \exp \{ -\beta \hbar \omega / 2 \} \frac{1}{1 - \exp \{ -\beta \hbar \omega \}} \end{aligned}$$

$3N$  riippumatonta 1-ulotteista värähtelijää (joka atomille  $x, y, z$ - suunnat)

$$Z_{3N} = [Z_1]^{3N} \implies \ln Z_{3N} = 3N \ln Z_1$$

Energia ja lämpökapasiteetti

$$\langle \varepsilon \rangle = -\frac{d}{d\beta} \ln Z_1 = \hbar \omega_E \left[ \frac{1}{2} + \frac{1}{\exp \{ \beta \hbar \omega \} - 1} \right] \quad E = 3N \langle \varepsilon \rangle$$

$$C_V = \left( \frac{\partial E}{\partial T} \right)_V = \dots = 3Nk_B \frac{x^2 e^x}{(e^x - 1)^2}, \quad x \equiv \frac{\hbar \omega_E}{k_B T}$$

## Einsteinin malli: matalan ja korkean lämpötilan raja

$$C_V(T) = 3Nk_B \frac{x^2 e^x}{(e^x - 1)^2}, \quad x \equiv \frac{\hbar\omega_E}{k_B T} \equiv \frac{\theta_E}{T}$$

- ▶ Korkea lämpötila:  $T \gg \theta_E \equiv \hbar\omega_E/k_B \Rightarrow x \ll 1$

$$C_V(T) \approx 3Nk_B \frac{x^2(1 + x + \dots)}{(1 + x + \dots - 1)^2} \rightarrow 3Nk_B$$

Dulongin ja Petit'n laki

- ▶ Matala lämpötila:  $T \ll \theta_E \Rightarrow x \gg 1$

$$C_V(T) \approx 3Nk_B \left(\frac{\theta_E}{T}\right)^2 e^{-\theta_E/T}$$

### Tulkintaa

- ▶  $C_V(T) \rightarrow 0 \Rightarrow$  Kvanttimekaaninen malli: sopusoinnussa TD3:n kanssa
- ▶ Mutta käytös ei ole kokeellinen  $\sim T^3$   
 $\Rightarrow$  Jossain mallin oletuksista fysiikka väärin, mikä?

# Yksiulotteinen seisova aalto

- ▶ Aaltoyhtälö

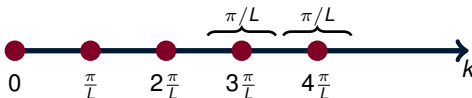
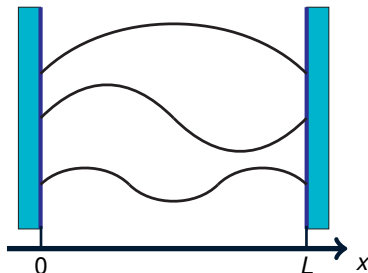
$$\frac{d^2}{dx^2} \phi(x) + k^2 \phi(x) = 0$$

- ▶ Reunaehdot

$$\phi(0) = \phi(L) = 0$$

- ▶ Diskreetit ratkaisut

$$\phi(x) = A \sin(kx), k = \frac{\pi}{L} n, \quad n = 0, 1, 2, \dots$$



Rajalla  $L \rightarrow \infty$  tilat tiheässä: 1 tila  $k$ -avaruuden välillä  $\pi/L$

$$\sum_n \Rightarrow \int_0^\infty \frac{dk}{\pi/L}$$

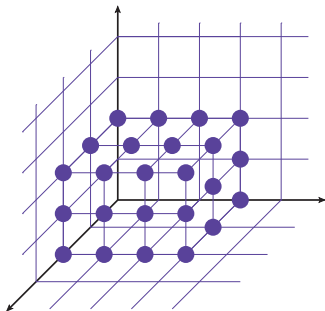
## Kolme ulottuvuutta

- ▶ Aaltoyhtälö

$$\nabla^2 \phi(\mathbf{x}) + k^2 \phi(\mathbf{x}) = 0$$

- ▶ Diskreetit ratkaisut  $k^2 = \mathbf{k}^2$

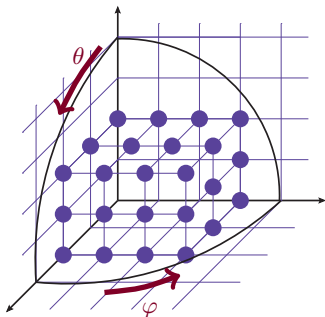
$$\mathbf{k} = \frac{\pi}{L} \{n_x, n_y, n_z\}, \quad n_x = 0, 1, 2, \dots, n_y = 0, 1, 2, \dots, n_z = 0, 1, 2, \dots$$



- ▶ Yksi tila =  $\mathbf{k}$ -avaruuden “koppi”:  
tilavuus  $(\pi/L)^3 = \pi^3/V$
- ▶ Summa yli tilojen = integraali  
 $\mathbf{k}$ -avaruuden jaettuna kopin tilavuudella:

$$\sum_{n_x, n_y, n_z} \approx \int_{k_x, k_y, k_z > 0} \frac{d^3 \mathbf{k}}{\pi^3/V}$$

## Aaltovektorin itseisarvon avulla



- Pallokoordinaatit:

$$d^3\mathbf{k} = k^2 dk d\varphi d(\cos \theta)$$

- Integroidaan oktantin yli:

$$\varphi \in [0, \pi/2] \rightarrow \int d\varphi = \pi/2$$

$$\theta \in [0, \pi/2] \rightarrow \int d(\cos(\theta)) = 1$$

- Eli kulmaintegraali =  $\pi/2$   
(1/8 pallon pinta-alasta  $4\pi R^2$ )

$$\sum_{n_x, n_y, n_z} \approx \int_{k_x, k_y, k_z > 0} \frac{d^3\mathbf{k}}{\pi^3/V} = \int dk \frac{V}{\pi^3} \frac{\pi}{2} k^2 = \frac{V}{2\pi^2} \int dk k^2$$

# Tilatiheys

## Tilatiheys

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

$$\sum_{n_x, n_y, n_z} [\dots] \approx \int_0^{k_{\max}} f(k) dk [\dots]$$

Tulkinta: näin monta tilaa pallokuorella  $k \in [k, k + dk]$

Rajoituksia (eivät haittaa tällä kurssilla, paitsi Bose-Einstein kondensaatio.)

- ▶ Pätee suuren  $V$ :n rajalla, korvattiin summa tilojen yli integraalilla
- ▶ Oletettiin rotaatioinvarianssi: integroitiin kulmien yli

Käyttö:

- ▶ Jos tunnetaan **dispersiorelaatio** eli energia/taajuus  $\mathbf{k}$ :n funktiona: muuttujanvaihto  $k \rightarrow \omega$  (muista myös  $d\omega = (d\omega(k)/dk) dk$ )



## Debyen malli lämpökapasiteetille: tilat

Oletus: vapausasteet kimmoaaltoja: 2 poikittaista  $\perp$  ja 1 kpl pitkittäinen  $\parallel$

- ▶ Dispersiorelaatiot  $\omega(\mathbf{k}) = v_{\perp} k$  ja  $\omega(\mathbf{k}) = v_{\parallel} k$
- ▶ Tilatiheys

$$f(k) dk \sim k^2 dk \implies f(\omega) d\omega \sim \omega^2 \left( \frac{2}{v_{\perp}^2} + \frac{1}{v_{\parallel}^2} \right) d\omega$$

- ▶ Määritellään keskimääräinen  $\bar{v}$ :

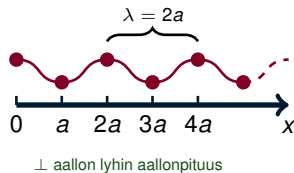
$$\frac{3}{\bar{v}^2} \equiv \frac{2}{v_{\perp}^2} + \frac{1}{v_{\parallel}^2}$$

Lyhin mahdollinen  $\lambda \implies$  suurin taajuus  $\omega_D$

Moodien lukumäärästä

$$\int_0^{\omega_D} d\omega \frac{3C_D}{v^2} \omega^2 = 3N \implies C_D = 3v^2 N / \omega_D^3$$

$$\implies f(\omega) d\omega = \frac{9N}{\omega_D^3} \omega^2 d\omega$$



## Debyen malli: partitiofunktio ja energia

- ▶ Elastiset aallot ovat kvanttimekaanisia harmonisia oskillaattoreita.
- ▶ Yhden oskillaattorin partitiofunktio

$$Z_1(\omega) = \sum_{n=0}^{\infty} \exp -\beta \hbar \omega \left( n + \frac{1}{2} \right) = \cdots = \frac{e^{\frac{1}{2} \beta \hbar \omega}}{1 - e^{\beta \hbar \omega}}$$

- ▶ Yhden oskillaattorin energia

$$\langle E \rangle = -\frac{d}{d\beta} \ln Z_1(\omega) = \hbar \omega \left( \frac{1}{2} + \frac{1}{1 - e^{\beta \hbar \omega}} \right)$$

- ▶ Kaikkien oskillaattorien energia

$$\begin{aligned} E = \sum_{\text{tilat}} \langle E \rangle &\approx \int_0^{\omega_D} d\omega \overbrace{\frac{9N}{\omega_D^3} \omega^2}^{f(\omega)} \hbar \omega \left( \frac{1}{2} + \frac{1}{1 - e^{\beta \hbar \omega}} \right) \\ &= \frac{9}{8} N \hbar \omega_D + \frac{9N}{(\theta_D)^3} k_B T^4 \int_0^{\theta_D/T} dx \frac{x^3}{e^x - 1} \end{aligned}$$

Tässä määriteltiin Debyen lämpötila  $\theta_D \equiv \hbar \omega_D / k_B$

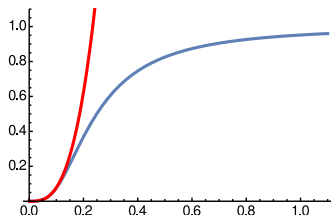
## Debyen malli: lämpökapasiteetti

$$C_V(T) = \frac{\partial}{\partial T} \left[ \frac{9}{8} N \hbar \omega_D + \frac{9N}{\theta_D^3} k_B T^4 \int_0^{\theta_D/T} dx \frac{x^3}{e^x - 1} \right] = \dots =$$

$$9Nk_B \left( \frac{T}{\theta_D} \right)^3 \left[ 4 \int_0^{\theta_D/T} dx \frac{x^3}{e^x - 1} - \left( \frac{\theta_D}{T} \right)^4 \frac{1}{e^{\theta_D/T} - 1} \right]$$

Rajat:

- ▶  $T \gg \theta_D$ :  $C_V(T) \rightarrow 3Nk_B$ : Dulong-Petit  
( $\theta_D/T \ll 1$ : kehitetään integrandi sarjaksi)
- ▶  $T \ll \theta_D$ :  $C_V(T) \rightarrow \frac{12\pi^4}{5} Nk_B \left( \frac{T}{\theta_D} \right)^3 \sim T^3$   
⇒ kokeellisesti havaittu käytös!  
( $\theta_D/T \gg 1$ : korvataan  $\theta_D/T \rightarrow \infty$ , kehitetään sarjaksi ja integroidaan)



$C_V(T)/(3Nk_B)$   $T/\theta_D$ :n funktiona, sekä pienen lämpötilan  $T^3$ -käytös

Tarvitaan Riemannin zeta-funktio

$$\zeta(4) = \sum_{n=1}^{\infty} \frac{1}{n^4} = \frac{\pi^4}{90}$$

## Tulkintaa: kidevärähtelyt ja lämpökapasiteetti

- ▶ Keskeinen ero: Einstein: kaikilla oskillaattoreilla sama omega, Debyellä jakauma tilatiheyden mukaan
  - ▶ Einsteinin mallissa kaikki oskillaattorit antavat  $\sim e^{-\beta\theta_E}$  matalalla lämpötilalla
  - ▶ Debyen mallissa pienelläkin lämpötilalla jotkut oskillaattorit  $\omega \lesssim k_B T$  eivätkä ole eksponentiaalisesti suppressoituja
- ▶ Dulong-Petit suurilla lämpötiloilla väkisin: kun  $k_B T \gg \theta_E$  &  $k_B T \gg \theta_D$  jokainen oskillaattori antaa  $k_B$
- ▶ Tilatiheys

$$f(\omega) = 9N \frac{\omega^2}{\omega_D^3} = 3 \frac{V}{2\pi^2} \frac{\omega^2}{v^3} \implies \omega_D^3 = 6\pi^2 \frac{N}{V} v^3$$

Voidaan mitata lämpökapasiteetista  $\omega_D$  ja suoraan kimmoaalloista  $v$  ja verrata; toimii ok.

- ▶ Johteiden  $C_V \sim T$  jäi vielä selittämättä

# Statistisen fysiikan koneisto toiminnassa

Molemmissa malleissa toimintatapa oli:

1. Identifioidaan keskeiset vapausasteet/fysikaaliset ainekset:
  - ▶ Atomit värähtelevät hilassa
  - ▶ Kimmoaallot etenevät aineessa
2. Tehdään sopiva yksinkertaistava oletus
  - ▶ Riippumattomat värähtelijät
  - ▶ Kimmoaalloilla sama nopeus
3. Väännetään kammesta ja lasketaan joku makroskooppien ominaisuus
4. Verrataan kokeellisiin havaintoihin
  - ▶ Oliko tärkein fysiikka tunnistettu oikein (1) ?
  - ▶ Oliko malli liian yksinkertainen (2)?