

FYSA2042 Statistinen Fysiikka

Osa B

VESA APAJA
15. huhtikuuta 2024



JYVÄSKYLÄN YLIOPISTO
UNIVERSITY OF JYVÄSKYLÄ

Sisällys

1	Matikkapakki	5
2	Suurkanoninen joukko	7
2.1	Fugasiteetti	9
2.1.1	Kemiallisen potentiaalin määrittäminen	10
2.2	Suuri potentiaali	13
2.3	Hiukkasluvun fluktuaatiot	16
3	Kvanttistatistiikka	19
3.1	Kvanttimekaniikan kertaus	19
3.2	Tiheysoperaattori ja tiheysmatriisi	25
3.2.1	Odotusarvojen Laskeminen Äärellisen Lämpötilan Kvanttisysteemeille	29
3.2.2	Entropia tiheysoperaattorin avulla	32
3.2.3	Stern-Gerlach koe	33
3.3	Identtiset hiukkaset: bosonit ja fermionit	41
3.3.1	Partitiofunktio polkuintegraalina	44
3.3.2	Bosonien ja fermionien tiheysmatriisi ja partitiofunktio	45
3.4	Ideaalinen kvanttikaasu	47
3.5	Ideaalisten hiukkasten kanoninen partitiofunktio	50
3.6	Ideaalisten hiukkasten suurkanoninen partitiofunktio	51
3.6.1	Yksihiukkastilan partitiofunktio \mathcal{Z}_i bosoneille ja fermioneille	53
3.6.2	Suuri potentiaali ja miehitysluvun odotusarvo bosoneille ja fermioneille	53
3.6.3	Tilatiheys ja tilojen kertymäfunktio	55
3.6.4	Hiukkanen laatikossa: tilatiheys	57
4	Bosonit	61
4.1	Bose-Einstein kondensaatio (BEC)	61
4.2	Ideaalisen Bosonikaasun Termodynamiikkaa	63
4.2.1	Bose-Einstein kondensaatiolämpötila	65
4.2.2	Ideaalisen bosonikaasun paine, sisäenergia ja lämpökapasiteetti	69
4.2.3	Ohjeita käytännön numeerisiin ratkaisuihin	76
4.2.4	Yksi hiukkanen laatikossa	81

4.2.5	Ideaalisten bosonien kanoninen partitiofunktio: rekursiokaava	83
4.3	ODLRO ja Bose-Einstein kondensaatio	86
4.3.1	ODLRO ideaalisten bosonien tapauksessa	88
4.4	Bose-Einstein kondensaatio ultrakylmässä bosonikaasussa	91
4.5	Mustan kappaleen säteily	100
4.6	Fotonikaasun termodynamiikka	107
4.7	Kidevärähtelyjen teoria	109
4.7.1	Kidevärähtelyjen kvantittuminen	109
4.7.2	Klassinen malli: Dulong-Petit (1819)	117
4.7.3	Einsteinin malli (1907)	118
4.7.4	Debyen malli (1912)	119
5	Fermionit	123
5.1	Ideaalinen fermionikaasu suurkanonisessa joukossa	123
5.1.1	Ei-relativistinen fermionikaasu	124
5.1.2	Elektronit metallissa: kylmä ei-relativistinen elektronikaasu	129
5.1.3	Kuuma ja harva fermionikaasu	132
5.1.4	Elektronikaasun magnetismi, diamagnetismi ja paramagnetismi	134
5.1.5	Valkoiset kääpiötähdet: kylmä relativistinen elektronikaasu	154
6	Kuljetusteoria	165
6.1	Kuljetusteorian fenomenologiaa	167
6.2	Boltzmannin teoria	177
6.2.1	Törmäyksetön kuljetusyhtälö	183
6.2.2	Boltzmannin yhtälö	187
6.2.3	H -teoreema	194
6.2.4	Relaksaatioaika-approksimaatio	199
6.3	Maxwell-Boltzmann kaasun kuljetuskertoimet	201
6.3.1	Diffuusio	201
6.3.2	Lämmönjohtavuus	204
6.3.3	Viskositeetti	207
6.3.4	Supranesteen viskositeetti	214
6.4	Sähkönjohtavuus	220
6.5	Onsagerin ristikkäisehdot	226
7	Satunnaisprosessit	231
7.1	Einsteinin selitys Brownin liikkeelle	233
7.2	Langevinin yhtälö	239
7.3	Fluktuaatio-Dissipaatio Teoreema ja Korrelaatiofunktiot	245
7.3.1	Satunnaisliikkeen $v(t)$ ja $x(t)$	247
7.3.2	Nopeuden autokorrelaatiofunktio ja diffuusiovakio	249

8	Liitteet	253
8.1	Maapallon lämpötila	253
8.2	Sommerfeldin kehitelmä	254
8.3	Ideaalinen fermionikaasu (ja bosonikaasu) kanonisessa joukossa	258
8.4	XY-malli ja Berezinski-Kosterlitz-Thouless (BKT) faasimuutos	260
8.5	Esimerkki lämmönjohtumisesta/diffuusiosta	264
8.6	Klassisen sironnan vaikutusala	265
8.7	Onsagerin ristikkäisehtojen todistus	267
8.8	Pikakertausta	270
8.9	Mitä voi tapahtua, <i>kun</i> saatte Nobelin palkinnon?	276

1 Matikkapakki

Jos tunnet, että kaipaat matematiikan kertausta tai täydennystä, kokeile matikkapakkia. Klikkaa kuvaa!



2 Suurkanoninen joukko

Kurssin A-osassa esiteltiin mikrokanoninen joukko (suljettu ja eristetty systeemi, sisäenergia U ja hiukkasluku N vakioita), ja kanoninen joukko (systeemi lämpökylvyssä, lämpötila T , usein myös paine P , ja hiukkasluku N vakioita). Listalta puuttuu systeemi, joka vaihtaa hiukkasia ympäristön kanssa:

Suurkanoninen joukko (*grand canonical ensemble*)

Avoin systeemi, joka vaihtaa ainetta ja energiaa ympäristön kanssa.

Kanonisessa joukossa tilojen todennäköisyydet p_i voi johtaa hakemalla Gibbsin entropian

$$S = -k_B \sum_i p_i \ln p_i, \quad (2.1)$$

maksimimien reunaehdoilla $\sum_i p_i = 1$ ja $U = \sum_i p_i E_i$. Tämä tehtiin kurssin A-osassa, tulos on Boltzmannin jakauma

$$p_i = \frac{1}{Z} e^{-\beta E_i} \quad \text{tilan } i \text{ todennäköisyys}, \quad (2.2)$$

missä E_i on tilan i energia ja normitus Z on **kanoninen partitiofunktio**.

Etsitään samalla tavalla suurkanoninen jakauma, eli jakauma jolla suurkanonisen joukon entropia on maksimissa. Tehtävänä on maksimoida Gibbsin entropia (2.1) kolmella reunaehdolla:

$$\sum_i p_i = 1 \quad \text{normitettu todennäköisyysjakauma} \quad (2.3)$$

$$\sum_i p_i E_i = \langle E \rangle := U \quad \text{termodynamiikan sisäenergia} \quad (2.4)$$

$$\sum_i p_i N_i = \langle N \rangle := N \quad \text{termodynamiikan hiukkasluku.} \quad (2.5)$$

Kukin reunaehto otetaan Lagrangen kertoimena,

$$\frac{\partial}{\partial p_i} \left[S - \lambda_1 \sum_k p_k - \lambda_2 \sum_k p_k E_k - \lambda_3 \sum_k p_k N_k \right] = 0 \quad (2.6)$$

$$\Leftrightarrow -k_B \ln p_i - k_B - \lambda_1 - \lambda_2 E_i - \lambda_3 N_i = 0 \quad (2.7)$$

$$\Leftrightarrow p_i = e^{-1 - \frac{\lambda_1}{k_B} - \frac{\lambda_2}{k_B} E_i - \frac{\lambda_3}{k_B} N_i} = a_1 e^{-a_2 E_i - a_3 N_i} . \quad (2.8)$$

Vakio a_1 selviää normituksesta,

$$\sum_i p_i = \sum_i a_1 e^{-a_2 E_i - a_3 N_i} = 1 \Rightarrow a_1 = \frac{1}{\sum_i e^{-a_2 E_i - a_3 N_i}} . \quad (2.9)$$

Lisää ehtoja saadaan entropiasta,

$$S = -k_B \sum_i p_i \ln p_i = -k_B \sum_i p_i (\ln a_1 - a_2 E_i - a_3 N_i) = -k_B \ln a_1 + k_B a_2 U + k_B a_3 N , \quad (2.10)$$

ja koska

$$dU = TdS - PdV + \mu dN \Leftrightarrow dS = \frac{1}{T} dU + \frac{P}{V} dV - \frac{\mu}{T} dN , \quad (2.11)$$

joten¹

$$\left(\frac{\partial S}{\partial U} \right)_{V,N} = k_B a_2 = \frac{1}{T} \Leftrightarrow a_2 = \frac{1}{k_B T} := \beta \quad (2.12)$$

$$\left(\frac{\partial S}{\partial N} \right)_{V,T} = k_B a_3 = -\frac{\mu}{T} \Leftrightarrow a_3 = -\beta \mu . \quad (2.13)$$

Kootaan tulos,

Suurkanonisen joukon mikrotilojen todennäköisyysjakauma
eli **suurkanoninen jakauma**, on

$$p_i = \frac{1}{\mathcal{Z}} e^{-\beta(E_i - \mu N_i)} \quad \text{tilan } i \text{ todennäköisyys} \quad (2.16)$$

$$\mathcal{Z} = \sum_i e^{-\beta(E_i - \mu N_i)} \quad \text{suurkanoninen partitiofunktio} . \quad (2.17)$$

1. Ensimmäinen ehto on lämpötilan määritelmä.

Merkintä:

Z kanoninen partitiofunktio; toinen merkintätapa Z_N

\mathcal{Z} suurkanoninen partitiofunktio; toinen merkintätapa Z_G .

Merkintä Z_N on kätevä, jos halutaan korostaa, että kanoninen joukko pitää sisällään juuri N hiukkasta.

Suurkanonisesta jakaumasta lasketaan odotusarvoja, t.s. termodynamiikan suureita, samalla tavalla kuin kanonisesta Boltzmannin jakaumasta. Uutena suurena saadaan hiukkasluku,

$$N := \langle N \rangle = \sum_i p_i N_i = \frac{\sum_i N_i e^{-\beta(E_i - \mu N_i)}}{\sum_i e^{-\beta(E_i - \mu N_i)}} . \quad (2.18)$$

Asiayhteydestä voi päätellä tarkoittaako N hiukkasluvun odotusarvoa vai fluktuoivaa hiukkaslukua, edellistä voi korostaa käyttämällä merkintää $\langle N \rangle$. Jos odotusarvon merkitsee näkyviin, niin tutut termodynamiikan yhtälöt näyttävät hiukan oudoilta, esim.

$$d\langle E \rangle = TdS - PdV + \mu d\langle N \rangle \quad \text{on tutummin } dU = TdS - PdV + \mu dN . \quad (2.19)$$

2.1 Fugasiteetti

Määritellään usein toistuva kerroin,

Fugasiteetti (*fugacity*)

$$z = e^{\beta\mu} . \quad (2.21)$$

Fugasiteetin avulla suurkanoninen partitiofunktio on

$$\mathcal{Z} = \sum_i e^{-\beta(E_i - \mu N_i)} = \sum_i e^{-\beta E_i} z^{N_i} . \quad (2.22)$$

Koska

$$\frac{\partial}{\partial z} \mathcal{Z} = \sum_i N_i e^{-\beta E_i} z^{N_i - 1} = z^{-1} \sum_i N_i e^{-\beta E_i} z^{N_i} = z^{-1} \mathcal{Z} N , \quad (2.23)$$

voi hiukkasluvun odotusarvon laskea derivaattana fugasiteetin suhteen,

$$N := \langle N \rangle = z \frac{\partial \ln \mathcal{Z}}{\partial z} . \quad (2.24)$$

Suurkanonisen ja kanonisen partitiofunktion välillä on yhteys, joka selviää muuttamalla summa yli mikrotilojen i , joissa on hiukkasluku N_i , summaksi yli hiukkaslukujen ja mikrotilojen joissa on tämä hiukkasluku. Kuulostaa pahalta sanoin kuvattuna, mutta kaava on yksinkertainen. Kanoninen partitiofunktio voidaan kirjoittaa muodossa

$$Z := Z_N = \sum_i e^{-\beta E_i} \equiv \sum_i \delta_{N,N_i} e^{-\beta E_i} \quad (2.25)$$

missä on vain tehty näkyväksi se, että tiloissa on täsmälleen N hiukkasta - nyt merkintä Z_N on kätevä. Suurkanoninen partitiofunktio on

$$\mathcal{Z} = \sum_i e^{-\beta E_i} z^{N_i} = \sum_i e^{-\beta E_i} \sum_{N=0}^{\infty} \delta_{N,N_i} z^N = \sum_{N=0}^{\infty} z^N \underbrace{\sum_i \delta_{N,N_i} e^{-\beta E_i}}_{Z_N}, \quad (2.26)$$

joten suurkanonisen partitiofunktion voi koota kanonisista partitiofunktioista *eri hiukkasluvuil- la*,

Suurkanonisen ja kanonisen partitiofunktion välinen relaatio

$$\mathcal{Z} = \sum_{N=0}^{\infty} e^{\beta \mu N} Z_N = \sum_{N=0}^{\infty} z^N Z_N, \quad (2.28)$$

missä $\mathcal{Z} = \mathcal{Z}(z, V, T)$ ja $Z_N := Z = Z(N, V, T)$.

2.1.1 Kemiallisen potentiaalin määrittäminen

Kemiallinen potentiaali jää helposti mystiseksi suureeksi, mutta sen rooli on sama kuin lämpötilan ja paineen. Koska $dU = -PdV + TdS + \mu dN$, yhteneväisyyden näkee määritelmistä,

$$T = \left(\frac{\partial U}{\partial S} \right)_{V,N}, \quad P = \left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_{S,N}, \quad \mu = \left(\frac{\partial U}{\partial N} \right)_{S,V}. \quad (2.29)$$

Tilojen välistä termistä tasapainoa kuvaa sama T , mekaanista tasapainoa sama P , ja faasi- tai hiukkaslukutasapainoa sama μ . Jos hiukkasilla tiloissa A ja B on $\mu_A > \mu_B$, niin hiukkaset haluavat vaihtaa A :sta B :hen.

Fyysikot puhuvat mielellään hiukkasluvusta N , jolloin μ :n yksikkö olisi joulea per hiukkanen, mutta koska näin saatava lukuarvo on mitättömän pieni, on käytännön laskuissa usein kätevämpää käyttää yksikkönä joulea per mooli. Lisäksi $\mu = \mu(T, P)$ on intensiivinen, joten Gibbs-Duhem -yhtälö (ks. A-osa) kannattaa kirjoittaa muotoon

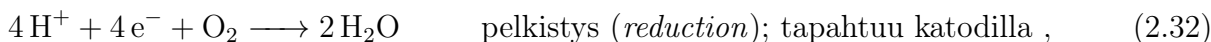
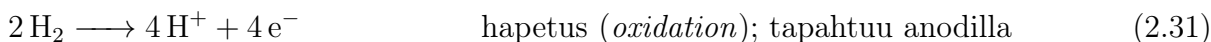
$$d\mu = -sdT + vdP \quad \text{Gibbs-Duhem}, \quad (2.30)$$

missä s ja v ovat entropia ja tilavuus hiukkasta tai moolia kohti, kumpaa vain on tottuneempi käyttämään.

Kemiallisen reaktion suunnan määrää kemiallisen potentiaalin arvo lähtöaineille ja tuotteille. Suurin osa μ :n arvosta on reaktiossa muuttumatonta taustatasoa, reaktiossa tapahtuva μ :n muutos näkyy viimeisissä desimaaleissa. Samoin esim. lämpökapasiteetista suurin osa on muuttumatonta taustaa, ja mielenkiintoinen muutos elektronitiloissa hädin tuskin erottuu tässä mittakaavassa. **Siksi kemiallisissa reaktioissa on hyödyllisempää pitää kirjaa kemiallisen potentiaalin muutoksista kuin absoluuttiarvoista.** Tämä on myös yksi syy siihen, miksi kemian fugasiteetti f ja aktiivisuus a on valittu kuvaamaan tilannetta suhteessa vertailutilaan (ks. lisätietoa). Fysiikan fugasiteetti z on absoluuttiarvo, jota on helppo käsitellä laskuissa tarvitsematta valita jotain vertailutilaa.

Polttokenno (*fuel cell*)

Usein kemiallisen potentiaalin nollakohta valitaan niin, että reaktioissa stabiileimmalla aineella on negatiivisin μ . Esim. vetyä käyttävän polttokennon reaktiot ovat²



missä lähtöainekaasuille voi valita $\mu(\text{H}_2) = \mu(\text{O}_2) = 0$, jolloin riittää kun taulukoidaan arvo $\mu(\text{H}_2\text{O}) = -237,2 \text{ kJ/mol}$. Anodilla elektroneilla on korkeampi kemiallinen potentiaali kuin katodilla, ja erotus voidaan ottaa hyötykäyttöön. Tässä tapauksessa ero kemiallisessa potentiaalissa tarkoittaa jännite-eroa $\Delta\phi$.³ Hapetuksessa ei ole jännite-eroa, pelkistyksessä jännite-ero on teoriassa n. $\Delta\phi = 1,23 \text{ V}$, joten laskutoimitus

$$2\mu(\text{H}_2) + \mu(\text{O}_2) - 2\mu(\text{H}_2\text{O}) = 4\mathcal{F}\Delta\phi \quad (2.33)$$

$$= 4 \times 9,6485 \times 10^4 \text{ Cmol}^{-1} \times 1,23 \text{ V} = 474,7 \text{ kJmol}^{-1}, \quad (2.34)$$

antaisi $\mu(\text{H}_2\text{O}) = -237,4 \text{ kJmol}^{-1}$ asettamalla nollassaoksi aiemmin mainittu $\mu(\text{H}_2) = \mu(\text{O}_2) = 0$. Käytännössä kemiallisen potentiaalin mittaaminen ei ole näin suoraviivainen jännitemittaus, koska todellinen jännite-ero on vain 0,6-0,7 V, mm. siksi, että siirtyvät elektronit menettävät energiaa lämpönä (sisäinen vastus).⁴

2. Nimitys "hapetus" hämää kaltaiseni fyysikon aina luulemaan, että reaktiossa on mukana happi; hapetus on kuitenkin vain elektronien menetystä.

3. Yksikkömuunnoksessa käytetään Faradayn vakiota $\mathcal{F} = 96\,485,332\,123\,3 \text{ Cmol}^{-1}$, joka on varaus yhdessä moolissa elektroneja.

4. Ks. Hydrogen Fuel Cell @designlife-cycle.com.

Lisätieto: Fugasiteetti siltana ideaalikaasusta reaalikaasun

Kemistien ja fyysikoiden nimityksissä on hiukan eroja. Kemiallisessa termodynamiikassa fugasiteettia merkitään f ja se on paineen yksiköissä - nimitän tätä paremman puutteessa “kemian fugasiteetiksi”. Dimensioton aktiivisuus a määritellään kaasuille

$$a := \frac{f}{P_0}, \quad (2.35)$$

missä **vertailupaine** (referenssipaine, *standard pressure*) P_0 on tavallisesti 1 atm tai 1 bar. Seokselle määritelmä on $a = f/f_0$, missä f_0 on arvo **vertailutilassa** (referenssitila, *standard state*). Kaasuille vertailutilana käytetään ideaalikaasua ja liuoksille ideaalista liuosta.

Ideaalinen liuos on tärkeä käsite kemiallisessa termodynamiikassa. Ideaalisen liuoksen (seoksen) sekoitusentalpia $\Delta H_{\text{seos}} = 0$, joten yhdistettäessä aineet ei energiaa sitoudu eikä vapaudu. Ideaaliseen liuokseen liittyy fenomenologinen Raoult’in laki, jonka mukaan seoksen fysikaaliset ominaisuudet riippuvat lineaarisesti puhtaiden komponenttien fysikaalisista ominaisuuksista: erilaisten molekyylien välillä on sama vuorovaikutus kuin samanlaisten molekyylien välillä, ja kaikkien moolitilavuudet ovat samat. Mitä paremmin tämä pitää paikkansa, sitä ideaalisempi liuos on.

Katsotaan hiukan miten koko ideaan fugasiteetista päädyttiin. Gibbs-Duhem -yhtälö⁵ yksikomponenttiselle kaasulle on

$$Nd\mu = -SdT + VdP, \quad (2.36)$$

joten vakioämpötilassa

$$d\mu = \frac{V}{N}dP \Leftrightarrow \mu - \mu^0 = \int_{P_0}^P \frac{V}{N}dP, \quad (2.37)$$

missä $\mu^0 := \mu(P_0)$. Ideaalikaasulle $PV = Nk_B T$, joten

$$\mu^{\text{id}} - \mu^0 = k_B T \ln \left(\frac{P}{P_0} \right) \quad T = \text{vakio, ideaalikaasu.} \quad (2.38)$$

Kaikki kaasut lähestyvät ideaalikaasua rajalla $P \rightarrow 0$. Paineen kasvaessa molekyylien väliset vuorovaikutukset tulevat merkittäviksi, ja paine poikkeaa ideaalikaasun paineesta. G. N. Lewis määritteli kemian fugasiteetin yhtälöllä

$$\mu - \mu^0 := k_B T \ln \left(\frac{f}{f(P_0)} \right) \quad T = \text{vakio, reaalikaasu.} \quad (2.39)$$

Perimmäinen syy määrittellä fugasiteetti on siis saattaa puhtaan reaalikaasun (ei kaasuseoksen) kemiallinen potentiaali samaan muotoon ideaalikaasun kemiallisen potentiaalin kanssa. 1800-luvun lopulla termodynamiikasta puuttui yhtenevä ei-ideaalisten seosten kuvaus, ja Lewis arveli fugasiteetin toimivan yhdistävänä tekijänä - sitä odotusta fugasiteetti ei täyttänyt, mutta jäi elämään.

Reaalikaasuille voi käyttää samaa ideaalikaasun vertailuarvoa μ^0 - tämä on täysin hypoteettinen vertailutila!

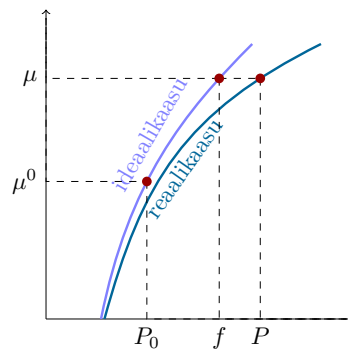
Fysiikan ja kemian merkinnät

$$z := e^{\beta\mu} := e^{\beta\mu^0} + \frac{f}{f(P_0)} := e^{\beta\mu^0} + a. \quad (2.41)$$

Koska a on aktiivisuus suhteessa vertailuarvoon $e^{\beta\mu^0}$ (“suhteellinen aktiivisuus”), voi fysiikan fugasiteettia z nimittää “absoluutiseksi aktiivisuudeksi”.

Kemian fugasiteetin f ja paineen ero kuvaa poikkeamaa ideaalikaasusta. Reaalikaasun ja ideaalikaasun vertailun helpottamiseksi määritellään dimensioton suhde,

5. Gibbs-Duhem -yhtälö seuraa Gibbsin vapaan energian differentiaalisen vertailusta. Yhtäältä $dG = -SdT + VdP + \sum_i \mu_i dN_i$ ja toisaalta $dG = d(\sum_i \mu_i N_i) = \sum_i N_i d\mu_i + \sum_i \mu_i dN_i$. Ks. kurssin A-osa.



Ideaalikaasulla, jonka paine on f , on sama kemiallinen potentiaali kuin vuorovaikuttavalla kaasulla paineessa P . Ideaalikaasu saadaan ottamalla tarkasteltavasta reaalikaasusta hiukkasten välinen vuorovaikutus pois, massoja ei muuteta.

Fugasiteettikerroin (*fugacity coefficient*)

$$\varphi := \frac{f}{P}$$

$\varphi = 1 \Leftrightarrow$ kaasu on ideaalikaasua .

Tapa määritellä vertailuarvona käytetty μ^0 on käsitelty kappaleessa “Kemiallisen potentiaalın määrittäminen”

2.2 Suuri potentiaali

Tehdään Helmholtzin vapaalle energialle Legendren muunnos, jolla päästään muuttujasta N muuttujaan μ ,⁶

Suuri potentiaali (*Grand potential*)

$$\Omega(T, V, \mu) = F(T, V, N) - \mu N . \quad (2.43)$$

Myös merkintää Φ_G käytetään yleisesti.

Sikäli kun oikein havaitsin, Pathria ja Beale eivät statistisen fysiikan kirjassaan mainitse suurta potentiaalia kertaakaan, ei myöskään Kerson Huang. Kaikki termodynaamiset tasapainosuureet voidaan joka tapauksessa laskea suurkanonisesta partitiofunktiosta. L. Reichl kertoo koko luvun verran suuresta potentiaalista, alkaen sanoilla “A thermodynamic potential which is extremely useful for the study of quantum systems is the grand potential.”

6. Käytän tässä P, V -systeemiä, saman voi kirjoittaa yleisemmin konjugaattipareille X, Y .

Koska $F = U - TS$ ja $G = \mu N$, sekä $F = G - PV$, saadaan⁷

$$\Omega = U - TS - \mu N = -PV . \quad (2.44)$$

Suuren potentiaalin differentiaali on (reversiibeille prosesseille $dU = TdS - PdV + \mu dN$)

$$d\Omega = -SdT - PdV - Nd\mu . \quad (2.45)$$

Termodynamiikan hiukkasluku on statistisessa mekaniikassa hiukkasluvun odotusarvo,

$$N := \langle N \rangle = - \left(\frac{\partial \Omega}{\partial \mu} \right)_{T,V} . \quad (2.46)$$

Koska suuri potentiaali on tilasuure, on $d\Omega$ kokonaisdifferentiaali, ja ottamalla $d\Omega$:n kerrointen osittaisderivaatat ristiin saadaan uusi Maxwellin relaatio,

$$\left(\frac{\partial N}{\partial V} \right)_{\mu,T} = \left(\frac{\partial P}{\partial \mu} \right)_{V,T} \quad \text{yksi Maxwellin relaatioista .} \quad (2.47)$$

Energiankaltaisia suureita on jo melkoinen joukko, kullakin on oma luontainen ympäristönsä:

Energiasuure	Luontainen ympäristö	Luonnolliset muuttujat
Sisäenergia U	Suljettu ja eristetty systeemi eli mikrokanoninen joukko	$U(S, V, N)$
Entalpia H	Painekylpy	$H(S, P, N)$
Helmholtzin vapaa energia F	Lämpökylpy eli kanoninen joukko	$F(T, V, N)$
Gibbsin vapaa energia G	Lämpö- ja painekylpy	$G(T, P, N)$
Suuri potentiaali Ω	Lämpö- ja hiukkaskylpy eli suurkanoninen joukko	$\Omega(T, V, \mu)$

7. Homogeenisessa systeemissä Ω :n ekstensiivisyydestä seuraa, että $\Omega(T, \lambda V, \mu) = \lambda \Omega(T, V, \mu)$, ja koska $P = - \left(\frac{\partial \Omega}{\partial V} \right)_{T,\mu}$, on ainoa mahdollisuus $\Omega = -PV$. Kelpo tenttitehtävä...

Energiasuure on erityisen hyödyllinen, jos ympäristö pitää jonkun tai kaikki sen luonnolliset muuttujat vakioina. Esim. $U(S, V, N)$ on kätevä, kun hiukkasluku ei muutu ja systeemin V on vakio (“ainetta purkissa”). Jos systeemi laajenee ulkoisessa vakiopaineessa (“ainetta ilmapallossa”), niin $H(S, P, N)$ on parempi. Suuri potentiaali on näppärä tilanteessa, jossa systeemiä pidetään vakiotilavuudessa ja -lämpötilassa, ja hiukkasten siirtymistä systeemin ja ympäristön välillä kontrolloiva kemiallinen potentiaali μ on vakio.

Kurssin A-osassa todistettiin, että

Termodynaamisessa tasapainossa

kulloiseenkin ympäristöön sopiva systeemin energiasuure on minimissä.

Ympäristön vaikutus entropiaan voidaan kuitata minimoimalla oikea energiasuure *pelkästään systeemissä*. Jos ympäristö pitää systeemin lämpötilaa, tilavuutta ja kemiallista potentiaalia vakioina, niin suuren potentiaalin minimointi on sama asia kuin ympäristön ja systeemin kokonaisentropian maksimointi.

Helmholtzin vapaa energia liittyy kanoniseen partitiofunktioon, vastaavasti suuri potentiaali liittyy suurkanoniseen partitiofunktioon,

$$\Omega = -k_B T \ln \mathcal{Z} . \quad (2.48)$$

Myös tätä yhtälöä voi pitää suuren potentiaalin määritelmänä, koska se on ekvivalentti määritelmän $\Omega = F - \mu N$ kanssa.

Todistus.

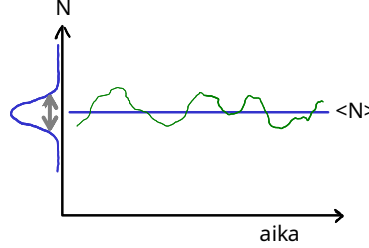
$$\begin{aligned} S &= -k_B \sum_i p_i \ln p_i = -k_B \sum_i p_i \ln [\mathcal{Z}^{-1} e^{-\beta(E_i - \mu N_i)}] \\ &= -k_B \sum_i p_i [-\ln \mathcal{Z} - \beta E_i + \beta \mu N_i] = k_B \ln \mathcal{Z} + \frac{1}{T} U - \frac{\mu}{T} N \\ \Leftrightarrow -k_B T \ln \mathcal{Z} &= U - TS - \mu N = F - \mu N = \Omega . \end{aligned}$$

□

Laskujen tekeminen suurkanonisessa joukossa on itse asiassa välillä *helpompaa* kuin kanonisessa joukossa! Kanonisen joukon laskuissa on se hankala reunaehto, että hiukkasluku on vakio. Suurkanonisessa joukossa hiukkasluku fluktuoii termodynaamisen odotusarvon $\langle N \rangle$ ympärillä.

2.3 Hiukkasluvun fluktuaatiot

Suurkanonisen joukon perusajatus on muuttuva hiukkasluku, joten lasketaan paljonko hiukkasluku vaihtelee (fluktuoii). Vaihtelun määrää kuvaa hiukkasluvun varianssi. Tarvitsen tässä luvussa sekä muuttuvaa hiukkaslukua että sen odotusarvoa, joten käytän jälkimmäiselle merkintää $\langle N \rangle$ sekaannusten välttämiseksi.



Hiukkasluvun varianssi on

$$\sigma_N^2 := \langle (N - \langle N \rangle)^2 \rangle = \langle N^2 \rangle - \langle N \rangle^2 = \frac{1}{\beta} \left(\frac{\partial \langle N \rangle}{\partial \mu} \right)_{V,T}. \quad (2.49)$$

Todistus.

$$\left(\frac{\partial \langle N \rangle}{\partial \mu} \right)_{V,T} = \beta \frac{\sum_i N_i^2 e^{-\beta(E_i - \mu N_i)}}{\sum_i e^{-\beta(E_i - \mu N_i)}} - \beta \frac{[\sum_i N_i e^{-\beta(E_i - \mu N_i)}]^2}{[\sum_i e^{-\beta(E_i - \mu N_i)}]^2} = \beta [\langle N^2 \rangle - \langle N \rangle^2]. \quad (2.50)$$

□

Seuraava tehtävä on lausua $\left(\frac{\partial \langle N \rangle}{\partial \mu} \right)_{V,T}$ mitattavien suureiden avulla. Haluamme selvittää, miten hiukkasluvun odotusarvo muuttuu kemiallisen potentiaalin muutuessa, vakio-tilavuudessa ja vakio-lämpötilassa.⁸

Tarkastellaan ensin mistä μ riippuu. Termodynamiikan Gibbs-Duhem -yhtälön mukaan (joudun tässä käyttämään merkintää $\langle N \rangle$ termodynamiikan hiukkasluvulle)

$$\langle N \rangle d\mu = V dP - S dT \Rightarrow \left(\frac{\partial \mu}{\partial P} \right)_T = \frac{V}{\langle N \rangle} := v, \quad (2.51)$$

missä määriteltiin apusuure v . Koska vakio-lämpötilassa $\mu = \mu(P)$, on $v = v(P)$, toisin sanoen v ei riipu tilavuudesta. Silloin

$$\left(\frac{\partial \langle N \rangle}{\partial \mu} \right)_{V,T} = V \left(\frac{\partial (v^{-1})}{\partial \mu} \right)_T = -\frac{V}{v^2} \left(\frac{\partial v}{\partial \mu} \right)_T = -\frac{V}{v^2} \left(\frac{\partial v}{\partial P} \right)_T = \frac{V}{v^2} \left[-\frac{1}{v} \left(\frac{\partial v}{\partial P} \right)_T \right]. \quad (2.52)$$

8. Tässä esitetty johto on pääosiltaan kirjasta R. K. Pathria ja P. D. Beale, *Statistical Mechanics*.

Hakasuluissa on systeemin koosta riippumaton isoterminen kokoonpuristuvuus,

$$\kappa_T := -\frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial P} \right)_T = -\frac{1}{v} \left(\frac{\partial v}{\partial P} \right)_T . \quad (2.53)$$

Hiukkasluvun fluktuaatioille saadaan tulos (sijoita $v := V/\langle N \rangle$)

$$\sigma_N^2 := \langle N^2 \rangle - \langle N \rangle^2 = \frac{\langle N \rangle^2 \kappa_T}{\beta V} \quad \text{varianssi} \quad (2.54)$$

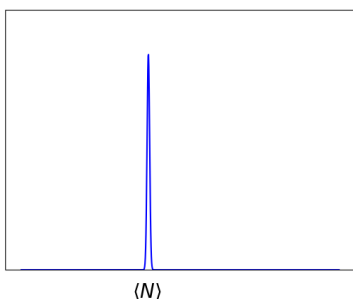
$$\frac{\sigma_N}{\langle N \rangle} = \sqrt{\frac{\kappa_T}{\beta V}} = \sqrt{\frac{\kappa_T}{\beta v}} \frac{1}{\sqrt{\langle N \rangle}} \sim \frac{1}{\sqrt{\langle N \rangle}} \quad \text{suht. keskihajonta} . \quad (2.55)$$

Tulosta kannattaa verrata kurssin A-osassa laskettuun energian varianssiin,

$$\sigma_E^2 := \langle E^2 \rangle - \langle E \rangle^2 = k_B T^2 C_V \quad (2.56)$$

$$\frac{\sigma_E}{\langle E \rangle} \sim \frac{1}{\sqrt{\langle N \rangle}} . \quad (2.57)$$

Hiukkasluvun fluktuaatioiden suuruuden määrää isoterminen kokoonpuristuvuus, kun taas energian fluktuaatioiden suuruuden määrää isokoorinen lämpökapasiteetti.



Termodynaamisella rajalla hiukkasluvun suhteellinen keskihajonta on mitätön ja hiukkasluku on hyvin tarkasti $\langle N \rangle$. Termodynamiikassa on siten perusteltua käyttää hiukkaslukua $N = \langle N \rangle$.

Tuloksen perusteella sekä energian että hiukkasluvun fluktuaatiot ovat merkityksettömiä termodynaamisella rajalla $\langle N \rangle \rightarrow \infty$. Nyrkkisääntönä voi todeta, että

Termodynaamisella rajalla suurkanoninen joukko on sama kuin kanoninen joukko.

Päätelmä, että fluktuaatiot hiukkasluvussa ovat pieniä koska ne ovat $\mathcal{O}(\langle N \rangle^{-1/2})$ ei aina kerro koko totuutta, koska kertoimena oleva kokoonpuristuvuus κ_T voi yllättää. *Faasimuutoksissa* kokoonpuristuvuus saattaa olla hyvin suuri, ts. $P-V$ -isotermi käy lähes vaakasuorassa. Kurssin A-osassa mainittiin kriittinen opalesenssi, jossa fluktuaatioiden koko kasvaa niin suureksi, että ne vaikuttavat valon sirontaan ja aineen ulkonäkö saattaa muuttua kirkkaasta maitomaiseksi. Kriittisessä pisteessä kokoonpuristuvuus divergoi ja lakkaa olemasta intensiivinen. Tällaisissa

tilanteissa suurkanonisen joukon käyttäminen saattaa antaa vääriä tuloksia. Näin käy esim. Bose-Einstein kondensaation tapauksessa (lisätietona "Suurkanoninen flukтуаatiokatastrofi").

Suurkanonisella joukolla on myös vahvuutensa. Fotonikaasussa $\mu = 0$, koska fotonien määrä ei säily, eikä *kanonisen* joukon käyttö fotonikaasun kuvaukseen ole mielekästä.

3 Kvanttistatistiikka

Kvanttimekaniikan kursseilla ratkotaan Hamiltonin operaattorin $\hat{\mathcal{H}}$ ominaistilat vetyatomille ja harmoniselle oskillaattorille. Muille systeemeille joudutaan usein turvautumaan numeerisiin menetelmiin. Statistisen fysiikan näkökulmasta pitää selvittää, miten tietoa Hamiltonin ominaistiloista ja niiden energioista käytetään *makroskooppiselle* systeemille lämpökylvyssä.

3.1 Kvanttimekaniikan kertaus

Kvanttimekaanista systeemiä kuvaa Hamiltonin operaattori $\hat{\mathcal{H}}$, joka N :n samamassaisen epärelativistisen hiukkasen systeemille on muotoa

$$\hat{\mathcal{H}} = -\frac{\hbar^2}{2m} \sum_{i=1}^N \nabla_i^2 + U(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_N) + \sum_{i=1}^N U_{\text{ext}}(\mathbf{r}_i) , \quad (3.1)$$

kun i :nneen hiukkasen gradientti ja Laplacen operaattori karteesisissa koordinaateissa ovat

$$\nabla_i = \left(\frac{\partial}{\partial x_i}, \frac{\partial}{\partial y_i}, \frac{\partial}{\partial z_i} \right) , \quad \nabla_i^2 = \left(\frac{\partial^2}{\partial x_i^2}, \frac{\partial^2}{\partial y_i^2}, \frac{\partial^2}{\partial z_i^2} \right) \quad (3\text{-ulotteinen avaruus}) . \quad (3.2)$$

Hamiltonissa U on hiukkasten välinen potentiaali ja U_{ext} on ulkoinen potentiaali, esim. harmoninen potentiaali, joka vaikuttaa kuhunkin hiukkaseen erikseen. Potentiaalit oletetaan ajasta riippumattomiksi, joten esim. säteilyn ja materian vuorovaikutusta ei nyt käsitellä.

Koetan pysyä seuraavissa merkinnöissä:

$ \psi\rangle$	yhden hiukkasen tila	(3.3)
$ \Psi\rangle$	yleinen monihiukkastila	(3.4)
$ \phi_i\rangle$	Hamiltonin operaattorin i :s ominaistila	(3.5)
$ i\rangle, k\rangle, \dots$	muita tiloja, jotka voivat olla jonkin operaattorin ominaistiloja .	(3.6)

Ajasta riippumaton Schrödingerin yhtälö on ominaisarvoyhtälö, Diracin bra-ket notaatiassa

$$\hat{\mathcal{H}}|\phi_i\rangle = E_i|\phi_i\rangle . \quad (3.7)$$

Hamiltonin operaattori $\hat{\mathcal{H}}$ mittaa energiaa, tilan $|\phi_i\rangle$ energia on E_i . Oletan jatkossa, että ominaistilat on normitettu, ja että eri ominaisarvoja vastaavat tilat ovat ortogonaalisia,

$$\langle\phi_i|\phi_j\rangle = \delta_{ij} \quad \forall i, j . \quad (3.8)$$

Merkintä $\langle\phi_i|\phi_j\rangle$ tarkoittaa tilojen sisätuloa (pistetuloa): tilat $|\phi_i\rangle$ ovat vektoreita Hilbertin avaruudessa, ja vektoreiden välillä on voidaan laskea sisätulo.

Tila-avaruus, ts. Hilbertin avaruus, on sen verran yleinen, että sisätuloa varten on määriteltävä tilan $|i\rangle$ duaaliavaruuden tila $\langle i|$. Heti kun käytettävä kanta on sovittu, voidaan tilat, eli tilavektorit, kirjoittaa hiukan konkreettisempaan muotoon. Otetaan kanta $|1\rangle, |2\rangle, \dots$. Matriisilaskentaa tunteville tilan $|\dots\rangle$:n esitys valitussa kannassa on pystyvektori, tilan $\langle\dots|$:n esitys on vaakavektori,

$$|j\rangle\text{:n esitys : } \begin{pmatrix} j_1 \\ j_2 \\ j_3 \\ \vdots \end{pmatrix} \quad (3.9)$$

$$\langle i|\text{:n esitys : } (i_1 i_2 i_3 \dots) \quad (3.10)$$

$$\langle i|j\rangle\text{:n esitys : } (i_1 i_2 i_3 \dots) \begin{pmatrix} j_1 \\ j_2 \\ j_3 \\ \vdots \end{pmatrix} = i_1 j_1 + i_2 j_2 + i_3 j_3 \dots . \quad (3.11)$$

“Esitys” tarkoittaa koordinaatteja valitussa kannassa, kuten nopeus $\mathbf{v} = (v_x, v_y, v_z)$ on esitys karteesisessa kannassa. Suhteellisuusteoriaa tunteville, $|i\rangle$ liittyy läheisesti vektorin kontravarianttiin komponenttiin ja $\langle i|$ kovarianttiin komponenttiin.

Operaattorin $\hat{\mathcal{H}}$ ominaistilat muodostavat **kannan**, toisin sanoen mielivaltainen tila voidaan kirjoittaa niiden avulla käyttäen kompleksilukuja, “kompleksiamplitudeja”, c_i ,

$$|\Psi\rangle = \sum_i c_i |\phi_i\rangle \quad \text{superpositiotila ,} \quad (3.12)$$

Määritellään uusi termi, jota ei kovin usein käytetä kvanttimekaniikan kursseilla:

Systeemi on **puhtaassa tilassa** (*pure state*), jos tiedämme *tarkalleen* sen olevan tietyssä kvantttilassa.

Tässä selvästi pedataan tilannetta, jossa emme olekaan aivan varmoja siitä, missä kvantttilassa systeemi on. Tällainen tilanne hoidetaan kohta **kvanttistatistiikan** avulla.

Kompleksiamplitudit voi ratkaista käyttämällä hyväksi tilojen $|\phi_i\rangle$ ortonormaalisuutta,

$$\langle \phi_j | \Psi \rangle = \langle \phi_j | \left[\sum_i c_i |\phi_i\rangle \right] \rangle = \sum_i c_i \langle \phi_j | \phi_i \rangle = \sum_i c_i \delta_{ij} = c_j, \quad (3.13)$$

siksi tilan voi myös kirjoittaa muotoon

$$|\Psi\rangle = \sum_i \langle \phi_i | \Psi \rangle |\phi_i\rangle. \quad (3.14)$$

Sokerikakun esitys kannassa {munat,sokeri,jauhot,vesi} on

$$\begin{aligned} |\text{sokerikakku}\rangle &= (\text{munien määrä})|\text{munat}\rangle + (\text{sokerin määrä})|\text{sokeri}\rangle \\ &+ (\text{jauhojen määrä})|\text{jauhot}\rangle + (\text{veden määrä})|\text{vesi}\rangle. \end{aligned}$$

Tila $|\text{sokerikakku}\rangle$ on kakun abstrakti esitys. Kvanttimekaanisessa sokerikakussa voi vaikkapa jauhojen määrä olla kompleksiluku. Mutta entä jos kertoimet ovatkin todennäköisyyksiä? Hutiloivan leipurin käyttämä jauhomäärä voi vaihdella, mutta jotakin voi sanoa jauhojen todennäköisestä määrästä. Tällainen tilanne tulee kohta eteen.

Kantatilat

Tilan $|\Psi\rangle$ voi esittää missä hyvänsä täydellisessä kannassa, ei vain $\hat{\mathcal{H}}$:n ominaistilojen kannassa. Tilan esittämisen kannassa voi myös ajatella tilan projisoimisena kannalle, ja kuten vektoreille yleensä, projisointi hoidetaan sisätulon avulla. Myös paikkakoordinaatit muodostavat täydellisen kannan, ja tilan esitys paikkakoordinaateissa on nimeltään **aaltofunktio**. Yhdelle hiukkaselle yhdessä dimensiossa aaltofunktio on paikan x avulla

$$\langle x|\psi\rangle := \psi(x) \quad \text{yhden hiukkasen aaltofunktio (1D)} . \quad (3.15)$$

Jos systeemissä on N hiukkasta, niin sitä kuvaa

$$\langle \mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_N | \Psi \rangle := \Psi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_N) \quad N \text{ hiukkasen aaltofunktio} . \quad (3.16)$$

Kantatilojen varsinainen työhevonen on seuraavaa ominaisuus:

Jos tilat $\{|k\rangle\}$ muodostavat täydellisen kannan, niin

$$\sum_k |k\rangle\langle k| = \mathbb{1} \quad \text{täydellisyys (completeness, closure)} . \quad (3.18)$$

Lukemalla oikealta vasemmalle tämän voi nähdä yksikköoperaattorin $\mathbb{1}$ hajotelmana. Käytän näissä luennoissa lyhyesti nimitystä “kanta” tarkoittaessani täydellistä kantaa.

Tässä esiintyvä $|k\rangle\langle k|$ on **projektio-operaattori**, se ottaa projektion tilalle $|k\rangle$. Esim. $(|k\rangle\langle k|)|\Psi\rangle = |k\rangle\langle k|\Psi\rangle = \langle k|\Psi\rangle|k\rangle$.

Koetan havainnollistaa miten kannan täydellisyyttä käytetään. Kannan $\{|i\rangle\}$ täydellisyyden perusteella mielivaltainen tila $|\psi\rangle$ voidaan esittää tässä kannassa,

$$|\psi\rangle = \mathbb{1}|\psi\rangle = \left(\sum_i |i\rangle\langle i|\right)|\psi\rangle = \sum_i |i\rangle\langle i|\psi\rangle = \sum_i \underbrace{\langle i|\psi\rangle}_{c_i} |i\rangle = \sum_i c_i |i\rangle . \quad (3.19)$$

Esim: Yksi hiukkanen yhdessä dimensiossa. Olkoon hiukkasen tila $|\psi\rangle$. Yksikköoperaattorin määritelmästä seuraa, että

$$|\psi\rangle \equiv \mathbb{1}|\psi\rangle . \quad (3.20)$$

Toisaalta x -akselia esittävät tilat $|x\rangle$, missä $x \in [-\infty, \infty]$. Koska x -akseli on koko avaruus, on

$$\sum_x |x\rangle\langle x| = \mathbb{1} . \quad (3.21)$$

Tiloja $|x\rangle$ on ääretön määrä, ts. ne muodostavat jatkumon, joten summan sijasta tässä pitäisi olla integraali,

$$\int dx |x\rangle\langle x| = \mathbb{1} . \quad (3.22)$$

Sijoitetaan tämä yksikköoperaattorin $\mathbb{1}$ hajotelma aiempaan yhtälöön,

$$|\psi\rangle \equiv \mathbb{1}|\psi\rangle = \int dx |x\rangle\langle x|\psi\rangle = \int dx |x\rangle\langle x|\psi\rangle = \int dx \langle x|\psi\rangle |x\rangle := \int dx \psi(x) |x\rangle , \quad (3.23)$$

missä $\psi(x)$ on hiukkasen aaltofunktio. Muista, että $\langle x|\psi\rangle := \psi(x)$ on kompleksiluku, joten sen paikkaa saa tulossa vaihtaa vapaasti.

Esim: Kannanvaihto sujuu helposti täydellisyyden avulla. Vaihto paikkakannasta $\{|x\rangle\}$ liikemäärä-avaruuden kantaan $\{|p\rangle\}$ on

$$\psi(x) := \langle x|\psi\rangle = \langle x|\mathbb{1}|\psi\rangle = \langle x|\left[\int dp |p\rangle\langle p|\right]|\psi\rangle = \int dp \underbrace{\langle x|p\rangle}_{e^{ipx}} \underbrace{\langle p|\psi\rangle}_{\psi(p)} = \int dp e^{ipx} \psi(p) , \quad (3.24)$$

joten aaltofunktio liikemääräavaruudessa $\psi(p)$ liittyy aaltofunktioon paikka-avaruudessa Fouriermuunnoksen kautta.

Esim: Yksikköoperaattorin $\mathbb{1}$ hajotelman voi sijoittaa vaikkapa operaattoreiden väliin. Jos \hat{A} ja \hat{B} ovat mielivaltaisia operaattoreita, niin

$$\langle i|\hat{A}\hat{B}|j\rangle = \langle i|\hat{A}\mathbb{1}\hat{B}|j\rangle = \langle i|\hat{A}\sum_k |k\rangle\langle k|\hat{B}|j\rangle = \sum_k \langle i|\hat{A}|k\rangle\langle k|\hat{B}|j\rangle . \quad (3.25)$$

Sinänsä triviaali tulos, mutta välillä käyttökelpoinen haluttaessa erottaa operaattorit toisistaan. Tulos on toisaalta matriisien A ja B tulon määritelmä (ks. operaattorin matriisiesitys),

$$(AB)_{ij} = \sum_k A_{ik} B_{kj} . \quad (3.26)$$

Operaattorin matriisiesitys

Operaattorin \hat{A} esitys kannassa $\{|i\rangle\}$ on matriisi A , jonka elementit ovat

$$A_{ij} = \langle i|\hat{A}|j\rangle . \quad (3.27)$$

Jos kantatilat numeroidaan $1, 2, \dots$, niin koko matriisi on

$$A = \begin{pmatrix} A_{11} & A_{12} & A_{13}\dots \\ A_{21} & A_{22} & A_{23}\dots \\ A_{31} & A_{32} & A_{33}\dots \\ \vdots & & \end{pmatrix} . \quad (3.28)$$

Tätä käytetään, kun halutaan päästä abstraktista operaattorista \hat{A} konkreettiseen matriisiin A . Vastaavasti tila voidaan esittää samassa kannassa (tila on pystyvektori). Kun operaattorille on saatu matriisiesitys ja tilalle vektoriesitys, niin tiedetään täsmälleen mitä operaattori tekee tilalle: lasketaan matriisi kertaa pystyvektori. Matriisilla kertominen saattaa kääntää vektoria ja/tai muuttaa sen pituutta. Jos vektori on matriisin ominaisvektori, niin pelkästään pituus muuttuu: $Ax = \lambda x$, operaattorin ja tilavektorin avulla lausuttuna $\hat{A}|x\rangle = \lambda|x\rangle$.

Esim. Operaattori ja tila esitettynä *samassa* kannassa ovat A ja s (kantatiloja on kolme),

$$A = \begin{pmatrix} 0 & 1 & 1 \\ 1 & 1 & 1 \\ 2 & 0 & 0 \end{pmatrix} , \quad s = \begin{pmatrix} 3 \\ 1 \\ 2 \end{pmatrix} \quad As = \begin{pmatrix} 0 & 1 & 1 \\ 1 & 1 & 1 \\ 2 & 0 & 0 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} 3 \\ 1 \\ 2 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 3 \\ 6 \\ 6 \end{pmatrix} . \quad (3.29)$$

Tämän perusteella s ei ole A :n ominaistila, A sekä kiersi että venytti vektoria.

3.2 Tiheysoperaattori ja tiheysmatriisi

Kvanttimekaniikka pitää sisällään epätarkkuusperiaatteesta johtuvan tiedon puutteen, mutta on vielä muutakin mitä emme tiedä. Mitä tapahtuu, jos systeemi pannaan lämpökylpyyn? Lämpökylvyssä oleva kvanttisysteemi on *avoin* sikäli, että se vaihtaa lämpöä kylvyn kanssa. Olemme nähneet, miten systeemin energian määrä fluktuoi, energian varianssi on

$$\sigma_E^2 = k_B T^2 C_V, \quad (3.30)$$

mutta sen tarkempaa tietoa systeemin ja lämpökylvyn välillä siirtyvistä energioista ei ole saatavilla. Tämä on toisenlainen tiedon puute, jota olemme kuvailleet statistisen mekaniikan ja mikrotilojen todennäköisyyksien p_i avulla. Samassa tilanteessa ollaan monimutkaisten tai makroskooppisten systeemien tapauksessa:

Makroskooppisen systeemin kvantttilaa ei ole mahdollista selvittää tarkasti.

Voimme silti tietää jotain tilojen todennäköisyyksistä p_i , ja sen perusteella voimme koota **statistisen joukon kvanttitiloista**. Haluamme laskea joukkokeskiarvoja, toisin sanoen “mitata” suureiden odotusarvoja kvanttitilojen statistisesta joukosta. Tähän tarvitaan kaksi tietoa:

- Mitä suuretta halutaan mitata?
Vastaus: suuretta, jota mittaa kvanttimekaniikassa jokin operaattori \hat{A} , (matriisiesitys A). Esimerkiksi energiaa mittaa Hamiltonin operaattori \hat{H} .
- Millainen on kvanttitilojen statistinen joukko, josta suuretta mitataan?
Vastaus: statistinen joukkoa kuvaa **tiheysoperaattori** $\hat{\rho}$, joka matriisina esitettynä on **tiheysmatriisi** ρ .

Selvästi tiheysoperaattorin (tiheysmatriisin) ja tilojen todennäköisyyksien p_i välillä on jokin relaatio, ja ensimmäinen tehtävä on selvittää mikä se on. Käsittelen ensin statistisen mekaniikan lämpökylpyä, eli kanonista joukkoa, sitten spinsysteemiä.

Statistisen mekaniikan mikrotiloina on luontevaa käyttää \hat{H} :n ominaistiloja $|\phi_i\rangle$, koska silloin mikrotilojen energiat ovat \hat{H} :n ominaisarvot E_i . Jos systeemi on lämpökylvyssä lämpötilassa T , niin mikrotilojen todennäköisyysjakauma on Boltzmannin jakauma,

$$p_i = \frac{1}{Z} e^{-\beta E_i}, \quad (3.31)$$

eikä systeemi ei ole missään yksittäisessä \hat{H} :n ominaistilassa, vaan niiden tilojen lineaarikombinaatiossa. Kvanttitilojen statistisen joukon tila on

$$|\Psi\rangle_{\text{stat. joukko}} = \sum_i p_i |\phi_i\rangle = \frac{1}{Z} \sum_i e^{-\beta E_i} |\phi_i\rangle \quad \text{sekatila.} \quad (3.32)$$

Tämä on ensimmäinen askel yhdistettäessä kvanttimekaaniset tilat $|\phi_i\rangle$ ja klassinen todennäköisyys p_i .

Systeemi on **sekatilassa** (*mixed state*), jos tiedämme vain kunkin tilan todennäköisyyden.

Sekatilan ajatus saattaa vaatia hiukan totuttelua. Avoin systeemi on sekatilassa, koska emme tiedä missä kvantttilassa se on. **Sekatila ei ole kvantttilojen superpositio**. Oleellisin ero on se, että sekatilassa kullakin tilalla $|\phi_i\rangle$ on klassinen todennäköisyys p_i . Tämä todennäköisyys on pelkkä reaaliluku. Ei mitään kompleksiamplitudeista johtuvaa kvantti-interferenssiä, vain todennäköisyys. Voisi sanoa, että superpositiotila kuvaa kvanttimekaanista tiedon puutetta, sekatila kuvaa klassista tiedon puutetta.

Koetan havainnollistaa superpositiotilan ja sekatilan eroa. Jos systeemin tila on tilojen $|1\rangle$ ja $|2\rangle$ avulla lausuttuna

$$|\psi\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}}(|1\rangle + |2\rangle), \quad (3.33)$$

niin systeemi on tilojen $|1\rangle$ ja $|2\rangle$ superpositiotilassa. Silti systeemi on puhtaassa tilassa: me tiedämme sen olevan tilassa $|\psi\rangle$ täysin varmasti. Systeemi *ei ole* 50-50 todennäköisyydellä toisessa tiloista $|1\rangle$ tai $|2\rangle$, vaan se on molemmissa yhtäaikaan. Jos tällaisista systeemeistä koottaisiin statistinen joukko, niin se olisi vain joukko täysin identtisiä kopioita systeemistä samassa kvantttilassa, ja siinä lasketut statistiset odotusarvot olisivat samat kuin tilassa $|\psi\rangle$ laskettu kvanttimekaaninen odotusarvo.

Nyt olemme valmiit selvittämään, mikä yhteys tiheysoperaattorin ja todennäköisyyksien p_i välillä on. Etsitään operaattori, jonka odotusarvo tilassa $|\phi_i\rangle$ on todennäköisyys p_i . Toisin sanoen selvitetään mikä operaattori mittaa tilan $|\phi_i\rangle$ todennäköisyyttä p_i kvantttilojen statistisesta joukosta. Kuten todettiin, kanonisessa joukossa tilan i todennäköisyys saadaan Boltzmannin jakaumasta,

$$p_i = \frac{1}{Z} e^{-\beta E_i}. \quad (3.34)$$

Toisaalta Schrödingerin yhtälöstä $\hat{\mathcal{H}}|\phi_i\rangle = E_i|\phi_i\rangle$ seuraa, että

$$e^{-\beta\hat{\mathcal{H}}}|\phi_i\rangle = (1 - \beta\hat{\mathcal{H}} + \frac{1}{2!}\beta^2\hat{\mathcal{H}}^2 - \dots)|\phi_i\rangle = (1 - \beta E_i + \frac{1}{2!}\beta^2 E_i^2 - \dots)|\phi_i\rangle = e^{-\beta E_i}|\phi_i\rangle. \quad (3.35)$$

Tämän perusteella **tilan $|\phi_i\rangle$ todennäköisyyden p_i voi kirjoittaa odotusarvona,**

$$p_i = \frac{1}{Z} \langle \phi_i | e^{-\beta\hat{\mathcal{H}}} | \phi_i \rangle := \langle \phi_i | \hat{\rho} | \phi_i \rangle, \quad (3.36)$$

missä määriteltiin

Kanoninen Tiheysoperaattori (*Canonical Density Operator*)

$$\hat{\rho} = \frac{1}{Z} e^{-\beta \hat{\mathcal{H}}} . \quad (3.38)$$

Myös nimitystä “terminen tiheysoperaattori” käytetään korostamaan sitä, että $\hat{\rho}$ kuvaa tilojen todennäköisyyttä lämpötilassa T . Välillä tiheysoperaattoriksi nimitetään pelkkää normittamata osaa $e^{-\beta \hat{\mathcal{H}}}$.

Suurkanoninen joukko hoituu samalla tavalla, määritellään vain hiukkaslukuoperaattori

$$\hat{\mathcal{N}}|\Psi\rangle = N|\Psi\rangle , \quad (3.39)$$

joka mittaa tilan hiukkasluvun. Oletan näissä luennoissa, ettei $\hat{\mathcal{H}}$ muuta hiukkaslukua, ts. $\hat{\mathcal{H}}$ ja $\hat{\mathcal{N}}$ kommutoivat, jolloin niillä on samat ominaistilat. Alussa annettu esimerkki operaattorista $\hat{\mathcal{H}}$ on juuri tällainen, se ei muuta hiukkaslukua. Suurkanonisesta todennäköisyysjakaumasta päästään suurkanoniseen tiheysoperaattoriin,

$$p_i = \frac{1}{Z} e^{-\beta(E_i - \mu N_i)} = \frac{1}{Z} \langle \phi_i | e^{-\beta(\hat{\mathcal{H}} - \mu \hat{\mathcal{N}})} | \phi_i \rangle := \langle \phi_i | \hat{\rho} | \phi_i \rangle . \quad (3.40)$$

Suurkanoninen Tiheysoperaattori (*Grand Canonical Density Operator*)

$$\hat{\rho} = \frac{1}{Z} e^{-\beta(\hat{\mathcal{H}} - \mu \hat{\mathcal{N}})} . \quad (3.42)$$

Käytän samaa symbolia $\hat{\rho}$ sekä kanoniselle että suurkanoniselle tiheysoperaattorille, asiayhteys paljastaa kummasta on kyse. Tiheysoperaattorin voi esittää $\hat{\mathcal{H}}$:n ominaistilojen kannassa $\{|\phi_i\rangle\}$,

$$\hat{\rho} = \frac{1}{Z} e^{-\beta \hat{\mathcal{H}}} = \frac{1}{Z} \sum_i e^{-\beta E_i} |\phi_i\rangle \langle \phi_i| \quad \text{kanoninen joukko} \quad (3.43)$$

$$\hat{\rho} = \frac{1}{Z} e^{-\beta(\hat{\mathcal{H}} - \mu \hat{\mathcal{N}})} = \frac{1}{Z} \sum_i e^{-\beta(E_i - \mu N_i)} |\phi_i\rangle \langle \phi_i| \quad \text{suurkanoninen joukko} , \quad (3.44)$$

joten kummassakin tapauksessa

$$\hat{\rho} = \sum_i p_i |\phi_i\rangle \langle \phi_i| , \quad (3.45)$$

missä todennäköisyydet p_i ovat erilaiset kanonisessa ja suurkanonisessa joukossa. Tiheysoperaattorin matriisiesitys saadaan samalla tavalla kuin muillekin kvanttimekaniikan operaattoreille,

Tiheysmatriisi (*density matrix*)

on tiheysoperaattorin matriisiesitys, tiheysmatriisin elementit ovat

$$\rho_{ij} = \langle i | \hat{\rho} | j \rangle . \quad (3.47)$$

$\hat{\mathcal{H}}$:n ominaistilojen kannassa tiheysmatriisin matriisielementit ovat

$$\rho_{ij} = \langle \phi_i | \hat{\rho} | \phi_j \rangle = \langle \phi_i | \frac{1}{Z} e^{-\beta \hat{H}} | \phi_j \rangle = \frac{1}{Z} e^{-\beta E_j} \langle \phi_i | \phi_j \rangle = \frac{1}{Z} e^{-\beta E_i} \delta_{ij} = p_i \delta_{ij} . \quad (3.48)$$

Tuloksen mukaan tiheysmatriisi on $\hat{\mathcal{H}}$:n ominaistilojen kannassa diagonaalimatriisi, jossa diagonaalilla on tilojen todennäköisyydet p_i (tilat on tässä esimerkissä numeroitu $1, 2, 3, \dots$),

$$\rho = \begin{pmatrix} p_1 & 0 & 0 & 0 \dots & 0 \\ 0 & p_2 & 0 & 0 \dots & 0 \\ 0 & 0 & p_3 & 0 \dots & 0 \\ \vdots & & & & \end{pmatrix} \quad \hat{\mathcal{H}}\text{:n ominaistilojen kannassa} \quad (3.49)$$

3.2.1 Odotusarvojen Laskeminen Äärellisen Lämpötilan Kvanttisysteemeille

Enää puuttuu tekniikka, jolla tiheysoperaattorin $\hat{\rho}$ määrittelemästä kvantttilojen statistisesta joukosta lasketaan operaattorin $\hat{\mathcal{A}}$ kuvaaman suureen odotusarvo. Kun kanta on määritelty, voidaan tiheysoperaattori $\hat{\rho}$ esittää tiheysmatriisina ρ ja mitattava suure $\hat{\mathcal{A}}$ matriisina A . Odotusarvo ei kuitenkaan saa riippua kannan valinnasta.¹ On olemassa kannasta riippumaton operaatio, jäljen otto.

Määritellään aluksi mitä tarkoittaa operaattorin $\hat{\mathcal{A}}$ jälki ja matriisin A jälki:

Jälki (*Trace*)

$$\text{Tr}(\hat{\mathcal{A}}) := \sum_i \langle i | \hat{\mathcal{A}} | i \rangle = \sum_i A_{ii} , \quad (3.51)$$

eli matriisin A diagonaalielementtien summa. Tässä $\{|i\rangle\}$ on *mielivaltainen* kanta.

Jälki ei riipu kannasta: summan termit muuttuvat, mutta summa on aina sama.

Todistus. Otetaan mielivaltaiset kannat $\{|k\rangle\}$ ja $\{|i\rangle\}$ ja mielivaltainen operaattori $\hat{\mathcal{A}}$. Silloin kannassa $\{|i\rangle\}$

$$\text{Tr}_{\text{kanta}\{|i\rangle\}}(\hat{\mathcal{A}}) := \sum_i \langle i | \hat{\mathcal{A}} | i \rangle = \sum_i \langle i | \hat{\mathcal{A}} \mathbb{1} | i \rangle = \sum_i \langle i | \hat{\mathcal{A}} \left[\sum_k |k\rangle \langle k| \right] | i \rangle \quad (3.52)$$

$$= \sum_i \sum_k \langle i | \hat{\mathcal{A}} | k \rangle \langle k | i \rangle = \sum_k \sum_i \langle k | i \rangle \langle i | \hat{\mathcal{A}} | k \rangle = \sum_k \langle k | \left[\sum_i |i\rangle \langle i| \right] \hat{\mathcal{A}} | k \rangle \quad (3.53)$$

$$= \sum_k \langle k | \hat{\mathcal{A}} | k \rangle = \text{Tr}_{\text{kanta}\{|k\rangle\}}(\hat{\mathcal{A}}) , \quad (3.54)$$

joten on vain yksi $\text{Tr}(\hat{\mathcal{A}})$ kannasta riippumatta. \square

Tiheysoperaattorille pätevät seuraavat ominaisuudet:²

$$\text{Tr}(\hat{\rho}) = \sum_i p_i = 1 \quad , \quad \hat{\rho}^\dagger = \hat{\rho} \quad , \quad \langle \psi | \hat{\rho} | \psi \rangle \geq 0 \quad \forall |\psi\rangle . \quad (3.55)$$

Lisäksi $\text{Tr}(\hat{\rho}^2) = \sum_i p_i^2 \leq 1$; yhtäsuuruus on voimassa vain puhtaalle tilalle, siksi $\text{Tr}(\hat{\rho}^2)$ on nimeltään **puhtaus** (*purity*).

1. Jos odotusarvo riippuisi kannan valinnasta meille jäisi valtava kasa erisuuria tuloksia. Tilanne on sama kuin jos klassinen mekaniikka antaisi tuloksena kappaleelle eri vauhdin riippuen siitä, mihin karteesisen koordinaatiston akselit osoittavat, ja eri vauhdin myös pallokoordinaateissa.

2. Merkintä $\hat{\rho}^\dagger$ on operaattorin $\hat{\rho}$ adjungoitu operaattori (*adjoint*). Muita nimiä: Hermitén adjungointi tai Hermitén konjungointi. Ks. Hermitian adjoint @Wikipedia.

Esimerkki: Aiemmin mainittiin superpositiotila $|\psi\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}}(|1\rangle + |2\rangle)$. Jos systeemi on 100% todennäköisyydellä tässä tilassa, niin statistista joukkoa kuvaa tiheysoperaattori

$$\hat{\rho} = 1|\psi\rangle\langle\psi| = \left(\frac{|1\rangle + |2\rangle}{\sqrt{2}}\right)\left(\frac{\langle 1| + \langle 2|}{\sqrt{2}}\right) = \frac{1}{2}|1\rangle\langle 1| + \frac{1}{2}|1\rangle\langle 2| + \frac{1}{2}|2\rangle\langle 1| + \frac{1}{2}|2\rangle\langle 2|, \quad (3.56)$$

ja kannassa $\{|1\rangle, |2\rangle\}$ tiheysmatriisi ja jäljet ovat

$$\rho = \frac{1}{2} \begin{pmatrix} 1 & 1 \\ 1 & 1 \end{pmatrix}, \quad \text{Tr}(\rho) = 1 \quad (3.57)$$

$$\text{Tr}(\rho^2) = \frac{1}{4} \text{Tr} \left[\begin{pmatrix} 1 & 1 \\ 1 & 1 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} 1 & 1 \\ 1 & 1 \end{pmatrix} \right] = \frac{1}{4} \text{Tr} \left[\begin{pmatrix} 2 & 2 \\ 2 & 2 \end{pmatrix} \right] = \frac{1}{4}(2+2) = 1, \quad (3.58)$$

joten puhtaus on 1 ja kyseessä on puhdas tila.

Esimerkki: Spinsysteemit ovat suosittuja esimerkkejä, koska tiloja on niin vähän. Valitaan kvantitusakseliksi z . Käytän spintiloille merkintöjä $|+z\rangle$ ja $|-z\rangle$, jossa spinin suunta ja kvantitusakseli ovat heti selvät (vs. merkinnöissä $|\uparrow\rangle$ ja $|\downarrow\rangle$). Jos elektroni on 25% todennäköisyydellä tilassa $|-z\rangle$ ja 75% todennäköisyydellä tilassa $(|+z\rangle - |-z\rangle)/\sqrt{2}$, niin statistista joukkoa kuvaa tiheysoperaattori

$$\hat{\rho} = \frac{1}{4}|-z\rangle\langle -z| + \frac{3}{4} \left(\frac{|+z\rangle - |-z\rangle}{\sqrt{2}} \right) \left(\frac{\langle +z| - \langle -z|}{\sqrt{2}} \right) \quad (3.59)$$

$$= \frac{3}{8}|+z\rangle\langle +z| + \frac{5}{8}|-z\rangle\langle -z| - \frac{3}{8}|+z\rangle\langle -z| - \frac{3}{8}|-z\rangle\langle +z|, \quad (3.60)$$

joten kannassa $\{|+z\rangle, |-z\rangle\}$ tiheysmatriisi ja jäljet ovat

$$\rho = \frac{1}{8} \begin{pmatrix} 3 & -3 \\ -3 & 5 \end{pmatrix}, \quad \text{Tr}(\rho) = 1 \quad (3.61)$$

$$\text{Tr}(\rho^2) = \frac{1}{64} \text{Tr} \left[\begin{pmatrix} 3 & -3 \\ -3 & 5 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} 3 & -3 \\ -3 & 5 \end{pmatrix} \right] = \frac{1}{64}(18+34) = \frac{52}{64} = 0,8125 < 1, \quad (3.62)$$

Kyseessä on sekatiila, jonka puhtaus on 0,8125.

Jälki on selvästi lupaava työkalu, joten selvitetään miten sen avulla voidaan määritellä mittaus kvantttilojen statistisesta joukosta. Kanoninen partitiofunktio voidaan kirjoittaa jäljen avulla,

$$Z = \sum_i e^{-\beta E_i} = \sum_i \langle \phi_i | e^{-\beta \hat{\mathcal{H}}} | \phi_i \rangle = \text{Tr}(e^{-\beta \hat{\mathcal{H}}}). \quad (3.63)$$

Kirjoitetaan sisäenergia jäljen, tiheysoperaattorin ja $\hat{\mathcal{H}}$:n avulla,

$$U := \langle E \rangle = -\frac{\partial \ln Z}{\partial \beta} = -\frac{1}{Z} \frac{\partial Z}{\partial \beta} = -\frac{1}{Z} \frac{\partial}{\partial \beta} \sum_i \langle \phi_i | e^{-\beta \hat{\mathcal{H}}} | \phi_i \rangle = \frac{1}{Z} \sum_i \langle \phi_i | e^{-\beta \hat{\mathcal{H}}} \hat{\mathcal{H}} | \phi_i \rangle \quad (3.64)$$

$$= \text{Tr}\left(\frac{1}{Z} e^{-\beta \hat{\mathcal{H}}} \hat{\mathcal{H}}\right) = \text{Tr}(\hat{\rho} \hat{\mathcal{H}}). \quad (3.65)$$

Tulos kannattaa kehystää,

$$U = \langle E \rangle = \langle \hat{\mathcal{H}} \rangle = \text{Tr}(\hat{\rho}\hat{\mathcal{H}}) . \quad (3.66)$$

Tästä opitun perusteella esitetään yleinen odotusarvojen kaava:

Jos kvanttitilojen statistisen joukon tiheysoperaattori on $\hat{\rho}$, ja mitattavaa suuretta vastaa operaattori \hat{A} , ja näiden matriisiesitykset ovat ρ ja A jossakin täydellisessä kannassa, niin mitattavan suureen odotusarvo on

$$\langle A \rangle = \text{Tr}[\rho A] = \langle \hat{A} \rangle = \text{Tr}[\hat{\rho}\hat{A}] . \quad (3.68)$$

Todistus. Lasketaan jälki mielivaltaisessa kannassa $\{|k\rangle\}$,

$$\text{Tr}[\hat{\rho}\hat{A}] = \sum_k \langle k|\hat{\rho}\hat{A}|k\rangle = \sum_k \langle k|\frac{1}{Z}e^{-\beta\hat{H}}\hat{A}|k\rangle = \sum_i \sum_k \langle k|\frac{1}{Z}e^{-\beta\hat{H}}\hat{A}|\phi_i\rangle\langle\phi_i|k\rangle \quad (3.69)$$

$$= \sum_i \sum_k \langle\phi_i|k\rangle\langle k|\frac{1}{Z}e^{-\beta\hat{H}}\hat{A}|\phi_i\rangle = \sum_i \langle\phi_i|\frac{1}{Z}e^{-\beta\hat{H}}\hat{A}|\phi_i\rangle \quad (3.70)$$

$$= \sum_i \langle\phi_i|\frac{1}{Z}e^{-\beta E_i}\hat{A}|\phi_i\rangle = \sum_i \frac{1}{Z}e^{-\beta E_i}\langle\phi_i|\hat{A}|\phi_i\rangle = \sum_i p_i A_i := \langle \hat{A} \rangle , \quad (3.71)$$

mikä on haluttu Boltzmannin jakauman yli laskettu odotusarvo. Suurkanoninen todistus saadaan korvaamalla edellä $Z \rightarrow \mathcal{Z}$ ja $\hat{\mathcal{H}} \rightarrow \hat{\mathcal{H}} - \mu\hat{\mathcal{N}}$. \square

Jälki ei riipu operaattorien tai matriisien järjestyksestä, kaikille operaattoreille \hat{A} ja \hat{B} , ja kaikille matriiseille A ja B , pätee

$$\text{Tr}[\hat{A}\hat{B}] = \text{Tr}[\hat{B}\hat{A}] \quad (3.72)$$

$$\text{Tr}[AB] = \text{Tr}[BA] , \quad (3.73)$$

joten

$$\text{Tr}[\rho A] = \text{Tr}[A\rho] \quad (3.74)$$

$$\text{Tr}[\hat{\rho}\hat{A}] = \text{Tr}[\hat{A}\hat{\rho}] \quad (3.75)$$

Vaihdannaisuus on jäljen ominaisuus, se *ei* johdu matriisien tai operaattorien kommutoinnista - yleensä ne nimittäin eivät kommutoi.

3.2.2 Entropia tiheysoperaattorin avulla

Gibbsin entropian laajennus kvanttistatistiikkaan on kaava

$$S = -k_B \sum_i p_i \ln p_i = -k_B \sum_i \langle \phi_i | \hat{\rho} \ln \hat{\rho} | \phi_i \rangle = -k_B \text{Tr}(\hat{\rho} \ln \hat{\rho}) . \quad (3.76)$$

Ilman Boltzmannin vakiota tämä on ns. von Neumannin entropia, joka on identtinen Shannonin informaatioteorian entropian kanssa. Ehkä turvallisinta on nimittää tällaista entropiaa Gibbs-von Neumann entropiaksi. Lauseke $\text{Tr}(\hat{\rho} \ln \hat{\rho})$ ei riipu kannasta, kun taas $\sum_i \langle \phi_i | \hat{\rho} \ln \hat{\rho} | \phi_i \rangle$ on kirjoitettu Hamiltonin ominaistilojen kannassa.

Osoitetaan yhtäsuuruus

$$p_i \ln p_i = \langle \phi_i | \hat{\rho} \ln \hat{\rho} | \phi_i \rangle , \quad (3.77)$$

josta annettu entropian lauseke seuraa laskemalla summa \sum_i .

Todistus. Tässä i ei ole summausindeksi, mutta k on. Aiemmin osoitettiin, että $\hat{\mathcal{H}}$:n ominaistilojen kannassa $\langle \phi_i | \hat{\rho} | \phi_k \rangle = p_i \delta_{kj}$.

$$\begin{aligned} \langle \phi_i | \hat{\rho} \ln \hat{\rho} | \phi_i \rangle &= \sum_k \langle \phi_i | \hat{\rho} | \phi_k \rangle \langle \phi_k | \ln \hat{\rho} | \phi_i \rangle = \sum_k p_i \delta_{ki} \langle \phi_k | \ln \left[\frac{1}{Z} e^{-\beta \hat{\mathcal{H}}} \right] | \phi_i \rangle \\ &= p_i \langle \phi_i | -\ln Z - \beta \hat{\mathcal{H}} | \phi_i \rangle = p_i [-\ln Z - \beta E_i] \underbrace{\langle \phi_i | \phi_i \rangle}_1 \\ &= p_i \ln \left[\frac{1}{Z} e^{-\beta E_i} \right] = p_i \ln p_i . \end{aligned} \quad (3.78)$$

□

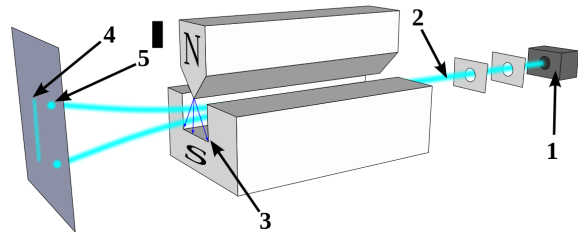
Gibbs-von Neumann entropia kuvaa sekatiilan todennäköisyyksien p_i jakautumista, eli klassista tiedon puutetta.^{3 4}

3. Entropian käsite on myös yleistetty kuvaamaan kvanttisysteemin eri osien välistä lomittumista (*entanglement*), ja ns. lomittumisentropia kuvaa osien lomittumisen määrää. Entropia on suosittu käsite: Rényi entropia, Tsallis entropia ja ns. Unified entropia.

4. Entropian lausekkeessa on mielenkiintoinen tekninen yksityiskohta, siinä nimittäin lasketaan matriisin (operaattorin) logaritmi. Kyseessä on matriisin (operaattorin) eksponentin käänteisoperaatio, mutten mene näissä luennoissa tämän pitemmälle.

3.2.3 Stern-Gerlach koe

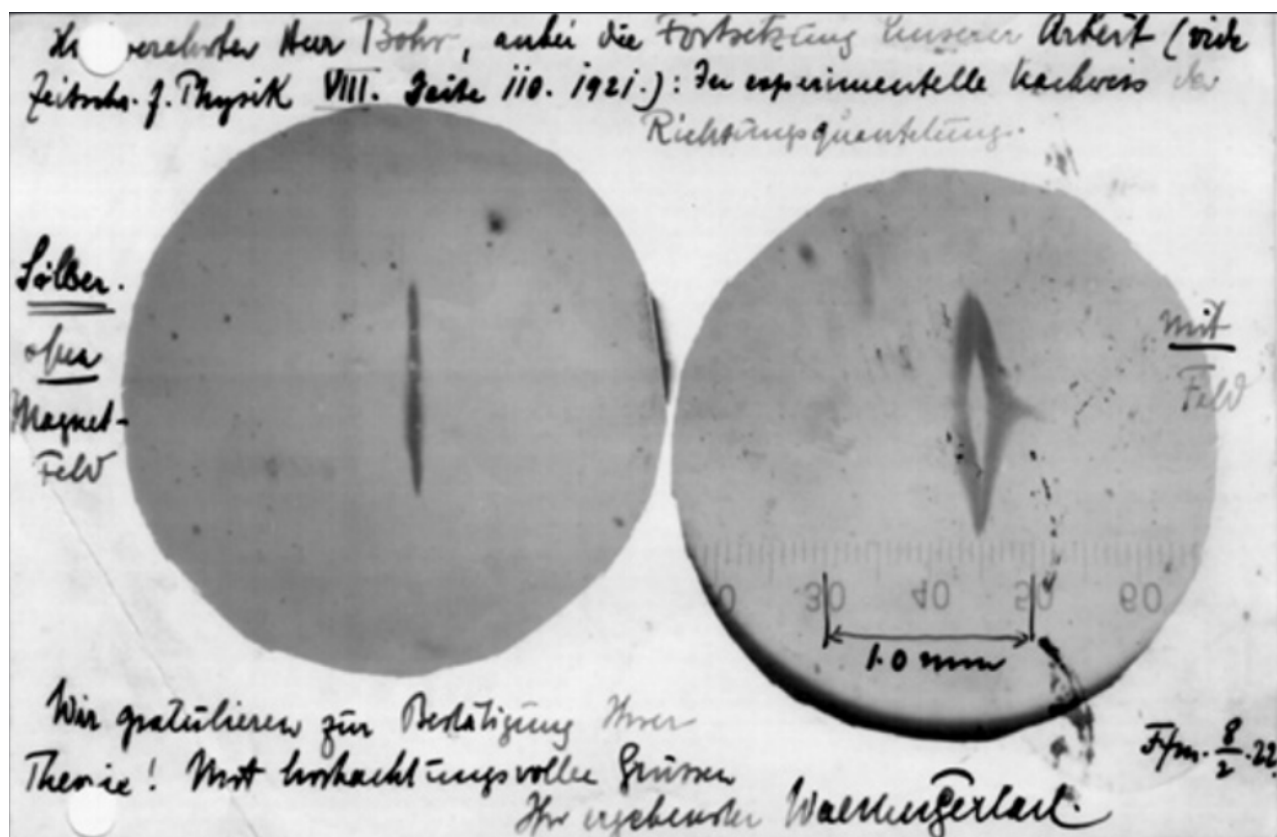
Otto Stern ja Walter Gerlach julkaisivat vuonna 1922 koetuloksen, jossa osoitettiin, että magneettikentän läpi lentävät hopea-atomit hajoavat kahdeksi suihkuksi niin, että molemmissa on sama määrä atomeja ja suihkut poikkeavat alkuperäisestä suunnasta saman verran.⁵Klassinen atomin magneettinen dipolimomentti ei kelpaa selitykseksi, koska se johtaisi satunnaisesti pirstoutuviin atomisuihkuihin. Havainnon selittää elektronien sisäinen magneettinen momentti eli spin.



(1) uuni, (2) hopea-atomien suihku (3) epähomogeeninen magneettikenttä (4) klassisesti odotettu tulos, (5) havaittu tulos.⁶

5. Gerlach, W.; Stern, O. *Der experimentelle Nachweis der Richtungsquantelung im Magnetfeld*, Z. Phys. 9, 349–352 (1922).

6. Lähde: Stern-Gerlach experiment @Wikipedia, kuva: Wikimedia Commons by Tatoute.



Postikortti, jonka Walter Gerlach lähetti Niels Bohrille. Stern ja Gerlach uskoivat todistaneensa Bohrin ja Sommerfeldin atomimallin “suuntakvantittumisen”, ja siksi Bohrille lähetettiin onnittelekortti. Hassuina tässä on, että Bohrin ja Sommerfeldin atomimalli on *väärin*. Ajatus oli, että hopea-atomit ovat kyseisen atomimallin mukaisia ja liikemäärämomentin (pyörimismäärän) tilassa $L = 1$, joka kyllä selittäisi atomisuihkun hajoamisen, mutta ne ovatkin $L = 0$ tilassa, jossa suihku ei hajoaisi. Onneksi Stern ja Gerlach eivät tulleet ajatelleeksi tätä mahdollisuutta ja suorittivat kokeensa. Kaiken kukkuraksi Heisenbergin ja Schrödingerin parempi kvanttiteoria paljastaa, että $L = 1$ tila hajoaisi *kolmeen* osaan, sillä magneettikenttä poistaa degeneraation $2L + 1$.⁷

Uhlenbeck ja Goudsmit esittivät marraskuussa 1925 (Naturwissenschaften) ja helmikuussa 1926 (Nature, lyhennetty versio), että elektronilla on spin $\hbar/2$, ja asiat loksaktivat kohdalleen.⁸

7. Right Experiment, Wrong Theory: The Stern-Gerlach Experiment @Stanford.edu. Jos haluat lukea, miten “lämmän peti, huono sikari, hyvin ajoitettu postikortti, rautatielakko, ja luonnon omituinen salaliitto” auttoivat Stern-Gerlach kokeessa, suosittelen tarinaa Stern and Gerlach: How a Bad Cigar Helped Reorient Atomic Physics @Physics Today.

8. Oikeastaan elektronin spinin keksi Ralph Kronig tammikuussa 1925, mutta hänen esityksensä ei saanut ansaitsemaansa huomiota. Nykyään käytetyn spin-matriiseihin perustuvan formalismin kehitti Wolfgang Pauli vuosina 1926-1937. Suurin ongelma alussa oli väärin ennustettu vedyn hyperhienorakenne, joka korjautui

Hopea-atomilla on 47 elektronia, joilla on spin ylös tai alas. Elektronikuorten miehitykset ovat [2, 8, 18, 18, 1], tai toisin ilmaistuna [Kr] 4d¹⁰ 5s¹, ja pariton elektroni 5s-kuorella määrää atomin spinin.

Uunista lentävä atomisuihku

Uunista lentävät hopea-atomit muodostavat statistisen joukon, jossa puolet on spin ylös ja puolet alas. Tämä on klassinen tiedon puute, atomilla on varmasti tietty spin, ei spinien superpositio, me vain emme tiedä kumpi. Valitaan kvantitusakseliksi z -akseli. Hopea-atomien suihkua kuvaa tiheysoperaattori

$$\hat{\rho} = \frac{1}{2}|+z\rangle\langle+z| + \frac{1}{2}|-z\rangle\langle-z|, \quad (3.79)$$

ja tiheysmatriisi kannassa $\{|+z\rangle, |-z\rangle\}$ on

$$\rho = \frac{1}{2} \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & 1 \end{pmatrix} = \frac{1}{2} \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & 1 \end{pmatrix}. \quad (3.80)$$

Tämä on sekatiila, koska

$$\text{Tr}(\rho^2) = \frac{1}{2} < 1. \quad (3.81)$$

Suuntien z ja x spinejä mittaavat matriisit ovat $\hbar/2 \times$ Paulin spinmatriisit,

$$s_z = \frac{\hbar}{2} \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -1 \end{pmatrix}, \quad s_x = \frac{\hbar}{2} \begin{pmatrix} 0 & 1 \\ 1 & 0 \end{pmatrix}. \quad (3.82)$$

Spinien odotusarvot em. sekatilassa ovat

$$\langle s_z \rangle = \text{Tr}(\rho s_z) = \text{Tr} \left(\frac{1}{2} \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & 1 \end{pmatrix} \frac{\hbar}{2} \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -1 \end{pmatrix} \right) = 0 \quad (3.83)$$

$$\langle s_x \rangle = \text{Tr}(\rho s_x) = \text{Tr} \left(\frac{1}{2} \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & 1 \end{pmatrix} \frac{\hbar}{2} \begin{pmatrix} 0 & 1 \\ 1 & 0 \end{pmatrix} \right) = 0. \quad (3.84)$$

Tuloksen pitikin olla tämä, koska meillä ei ole mitään tietoa uunista lentävän hopea-atomien spinistä, ei mihinkään suuntaan. Fysikaalisesti z - ja x -akselien suunnilla ei ole mitään eroa, joten vaihtamalla akseleita keskenään ei tulos saa muuttua.

Atomisuihku magneettikentässä hajottamisen jälkeen

Sen jälkeen kun hiukkassuihku on hajotettu kahtia z -suuntaisella magneettikentällä voimme mitata vaikkapa spin-alas haaraa, jonka tiheysoperaattori ja tiheysmatriisi ovat

$$\hat{\rho} = 1|-z\rangle\langle-z|, \quad \rho = \begin{pmatrix} 0 & 0 \\ 0 & 1 \end{pmatrix}. \quad (3.85)$$

kun Llewellyn Thomas teki relativistisen korjauksen. Myöhemmin relativistisen elektronien kvanttimekaniikan kehitti Paul Dirac.

Magneettikenttä määrittelee z -suunnat “ylös” ja “alas”. Mittausten tulos on

$$\langle s_z \rangle = \text{Tr}(\rho s_z) = \text{Tr} \left(\begin{pmatrix} 0 & 0 \\ 0 & 1 \end{pmatrix} \frac{\hbar}{2} \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -1 \end{pmatrix} \right) = -\frac{\hbar}{2} \quad (3.86)$$

$$\langle s_x \rangle = \text{Tr}(\rho s_x) = \text{Tr} \left(\begin{pmatrix} 0 & 0 \\ 0 & 1 \end{pmatrix} \frac{\hbar}{2} \begin{pmatrix} 0 & 1 \\ 1 & 0 \end{pmatrix} \right) = 0. \quad (3.87)$$

Magneettikenttä hajotti suihkun z -akselin suuntaan spin-ylös ja spin-alas suihkuiksi, joten mitaamalla jälkimmäisestä on tulos edellä saatu $\langle s_z \rangle = -\frac{\hbar}{2}$. Sen sijaan x -suunnan spinistä ei edelleenkään ole mitään tietoa, joten x -suunnan tulos on puolelle elektroneista $+\frac{\hbar}{2}$ ja puolelle $-\frac{\hbar}{2}$, ja odotusarvo on $\langle s_x \rangle = 0$.

Lisätietoa: Tiheysoperaattorin aikakehitys

Tiheysoperaattori kehittyy ajan mukana, koska tilat kehittyvät. Tilojen aikakehitys puolestaan saadaan ajasta riippuvasta Schrödingerin yhtälöstä,⁹

$$i\hbar \frac{\partial}{\partial t} |\phi_i\rangle = \hat{H} |\phi_i\rangle \quad \text{ja} \quad -i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \langle \phi_i| = \hat{H} \langle \phi_i|. \quad (3.88)$$

Käytetään todennäköisyyksien avulla lausuttua tiheysoperaattoria (3.45),

$$i\hbar \frac{\partial \hat{\rho}}{\partial t} = i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \sum_i p_i |\phi_i\rangle \langle \phi_i| = \sum_i p_i \left(\left[i\hbar \frac{\partial}{\partial t} |\phi_i\rangle \right] \langle \phi_i| + |\phi_i\rangle \left[i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \langle \phi_i| \right] \right) \quad (3.89)$$

$$= \sum_i p_i \left(\left[\hat{H} |\phi_i\rangle \right] \langle \phi_i| - |\phi_i\rangle \left[\hat{H} \langle \phi_i| \right] \right) = \hat{H} \hat{\rho} - \hat{\rho} \hat{H}. \quad (3.90)$$

Tiheysoperaattorin aikakehitys, eli tiheysoperaattorin liikeyhtälö:

$$i\hbar \frac{\partial \hat{\rho}}{\partial t} = \hat{H} \hat{\rho} - \hat{\rho} \hat{H} := [\hat{H}, \hat{\rho}] \quad \text{von Neumannin yhtälö.} \quad (3.92)$$

Liikeyhtälöä nimitetään myös Liouville-von Neumann -yhtälöksi.¹⁰

Jos \hat{H} ei riipu eksplisiittisesti ajasta, on tilojen aikakehitys yksinkertainen. Kukin Hamiltonin ominaistila kehittyy itsenäisesti, niin että kunkin tilan vaihe muuttuu omaa tahtiaan,¹¹

$$|\phi_i(t)\rangle = e^{-it\hat{H}/\hbar} |\phi_i(0)\rangle = e^{-iE_i t/\hbar} |\phi_i(0)\rangle. \quad (3.93)$$

Hamiltonin ominaistilojen kannassa tiheysoperaattori ei muutu ajan funktiona,

$$\hat{\rho}(t) = \sum_i p_i |\phi_i(t)\rangle \langle \phi_i(t)| \quad (3.94)$$

$$= \sum_i p_i \left[e^{-iE_i t/\hbar} |\phi_i(0)\rangle \right] \left[e^{iE_i t/\hbar} \langle \phi_i(0)| \right] = \sum_i p_i |\phi_i(0)\rangle \langle \phi_i(0)| = \hat{\rho}(0). \quad (3.95)$$

Lisätietoa: Poincaré Recurrence Theorem

Hamiltonin ominaistilojen yksinkertaisesta aikakehityksestä on mielenkiintoinen seuraus: suljettu kvanttisysteemi palaa aina mielivaltaisen lähelle alkutilaansa. Periodisuus johtuu siitä, että vain kantatilojen vaiheet muuttuvat ajan kuluessa siten, että kunkin kantatilan $|\phi_i\rangle$ vaihe muuttuu omaa tasaista tahtiaan. Jos odotetaan kyllin kauan, ovat kaikki kantatilat mielivaltaisen tarkasti samassa vaiheessa kuin alussa, joten niistä koottu systeemin tila on palannut alkuun.¹² Pienen kvanttisysteemin paluu alkutilaan on kokeellisesti havaittu.¹³

9. Nyt vain tilat ovat ajasta riippuvia, joten kyseessä on Schrödingerin kuva (ks. lisätietoa).

10. Liikeyhtälö on klassisen statistisen mekaniikan Liouvillen teoreeman kvanttiversio. Liouvillen teoreema todistetaan käyttäen klassisia Hamiltonin liikeyhtälöitä.

11. Ensimmäinen yhtäsuuruus on ajasta riippuvan Schrödingerin yhtälön "formaali ratkaisu", kun \hat{H} ei riipu eksplisiittisesti ajasta.

12. Poincaré Recurrence Theorem @ Wikipedia.

13. B. Rauer, S. Erne, T. Schweigler, F. Cataldini, M. Tajik, J. Schmiedmayer, *Recurrences in an isolated quantum many-body system*, Science 360 (6386), 307-310 (2018). Kokeessa käytettiin kahta 1D kvanttinestettä.

Lisätietoa: Poincaré Recurrence Theorem ja Recurrence Paradox

Poincaré esitti teoreemansa klassisille systeemeille, joiden käyttämä faasiavaruus on äärellinen.¹⁴ Poincarén teoreemaan liittyy kriittikki, jota Poincaré ja Zermelo esittivät Boltzmannin H-teoreeman muodossa esittämää termodynamiikan 2. pääsäännön tulkintaa vastaan (ks. kappale 6.2.3). Poincaré Recurrence Theorem johtaa mm. siihen että klassisten liikeyhtälöiden perusteella laatikon nurkasta irti päästetty kaasu palaa samaan nurkkaan mielivaltaisen tarkasti. Tämä rikkoisi termodynamiikan 2. pääsäännön ja sai nimen *Recurrence Paradox*. Poincaré ja Zermelo eivät epäilleet 2. pääsääntöä, joten he päätyivät kritisoimaan mekanistista maailmankuvaa. Boltzmann vastasi, että vaikka teoreema on matemaattisesti vedenpitävä, se ei kerro *kauanko* paluuta lähtötilanteeseen pitää odottaa, ja että makroskooppisille systeemeille odotusaika olisi käsittämättömän pitkä.

Lisätietoa: Aikakehitysoperaattori

Kvanttimekaniikassa aikakehityksen voi ajatella monella tavalla:

- Schrödingerin kuvassa tilat muuttuvat, operaattorit eivät.
- Heisenbergin kuvassa operaattorit muuttuvat, tilat eivät.
- Vuorovaikutuskuvassa operaattorit ja tilat muuttuvat.

Ero on vain katsantokannassa, motivaationa on se, että laskut voivat olla paljon yksinkertaisempia yhdessä kuvassa kuin toisessa. Schrödingerin yhtälö johtaa aikakehitysoperaattoriin

$$\hat{U}(t) := e^{-\frac{i}{\hbar} \int_0^t d\tau \hat{H}(\tau)} \quad , \quad U(t)^\dagger U(t) = U(t)U(t)^\dagger = \mathbb{1} \quad , \quad (3.96)$$

ja kaikkiin operaattoreihin voi halutessaan liittää aikakehityksen,

$$\underbrace{\hat{A}(t)}_{\text{Heisenbergin kuva}} = \hat{U}(t) \underbrace{\hat{A}}_{\text{Schrödingerin kuva}} \hat{U}(t)^\dagger \quad . \quad (3.97)$$

Koska \hat{H} määrää aikakehityksen, ja koska voimme pilkkoa sen paloiksi $\hat{H} := \hat{H}_1 + \hat{H}_2$, voimme pilkkoa paloiksi myös aikakehityksen. Jos toisen aikakehityspalan liittää tiloihin ja toisen operaattoreihin, on tuloksena vuorovaikutuskuva. Vuorovaikutuskuva on kätevä häiriöteoriassa, välillä nimittäin \hat{H}_1 on helposti ratkaistava ongelma ja \hat{H}_2 pieni häiriö. Statistisen fysiikan odotusarvo on sama kaikissa kuvissa, $\langle \hat{A}(t) \rangle = \text{Tr}[\hat{\rho} \hat{A}(t)] = \text{Tr}[\hat{\rho}(t) \hat{A}]$.

14. H. Poincaré, *Sur le problème des trois corps et les équations de la dynamique*, Acta Math 1890;13:1–270

Lisätietoa: Lämpökenttädynamiikka (*Thermo Field Dynamics*)

Aärellisessä lämpötilassa systeemi ei ole missään Hamiltonin $\hat{\mathcal{H}}$ ominaistilassa, vaan sekatilassa (*mixed state*), ks. (3.32). Esitetään seuraava kysymys: onko olemassa yksittäistä tilaa, ns. **termistä vakuumia** $|\beta\rangle$, jossa laskettu odotusarvo on suoraan äärellisen lämpötilan odotusarvo, ilman tiheysoperaattorin käyttöä?¹⁵ Silloin olisi

$$\langle \hat{A} \rangle = \langle \beta | \hat{A} | \beta \rangle = \frac{1}{Z} \sum_i e^{-\beta E_i} \langle \phi_i | \hat{A} | \phi_i \rangle . \quad (3.98)$$

Kehitetään kysytty tila $\tilde{\mathcal{H}}$:n ominaistilojen $\{|\phi_i\rangle\}$ kannassa, eli

$$|\beta\rangle = \sum_i f_i(\beta) |\phi_i\rangle , \quad (3.99)$$

missä tuntemattomat kertoimet $f_i(\beta)$ riippuvat lämpötilasta. Sijoitetaan,

$$\langle \hat{A} \rangle = \langle \beta | \hat{A} | \beta \rangle = \sum_{i,j} f_i(\beta)^* f_j(\beta) \langle \phi_i | \hat{A} | \phi_j \rangle = \frac{1}{Z} \sum_i e^{-\beta E_i} \langle \phi_i | \hat{A} | \phi_i \rangle \quad (3.100)$$

$$\Rightarrow f_i(\beta)^* f_j(\beta) = \frac{1}{Z} e^{-\beta E_i} \delta_{ij} . \quad (3.101)$$

Tälle yhtälölle ei ole ratkaisua, jos kertoimet $f_i(\beta)$ ovat skalaareja (*kompleksilukuja*). Saatu ehto muistuttaa kuitenkin vektoreiden ortogonaalisuusehtoa, joten yllättäen emme olekaan umpikujassa. Valitsimme Hilbertin avaruus, jonka virittävät $\tilde{\mathcal{H}}$:n ominaistilat $\{|\phi_i\rangle\}$, onkin vain liian suppea. Kysytty terminen vakuumi voidaan nimittäin kirjoittaa hiukan eriskummalliseen muotoon,

$$|\beta\rangle = \frac{1}{\sqrt{Z}} \sum_i e^{-\beta E_i/2} |\phi_i\rangle \otimes |\tilde{\phi}_i\rangle , \quad (3.102)$$

missä **Hilbert-avaruus, jossa $\hat{\mathcal{H}}$ vaikuttaa, on kahdennettu tilde-avaruuteen, jossa vaikuttaa $\tilde{\hat{\mathcal{H}}}$** . Tilde-hiukkasia on yhtä monta kuin tavallisia “fysikaalisia” hiukkasia, ja molemmilla on sama energiaspektri $\{E_i\}$, eli $\hat{\mathcal{H}}|\phi_i\rangle = E_i|\phi_i\rangle$ ja $\tilde{\hat{\mathcal{H}}}|\tilde{\phi}_i\rangle = E_i|\tilde{\phi}_i\rangle$. Oleellista on se, etteivät nämä kaksi avaruutta ole suoraan missään tekemisissä keskenään, siksi kahdennetun avaruuden tila on tulo (tensoritulo) $|\phi_i\rangle \otimes |\tilde{\phi}_i\rangle$. Hetkinen, *miten* tilde-avaruus sitten vaikuttaa fysikaaliseen avaruuteen? Yhtälö (3.102) kertoo, että fysikaalisten hiukkasten tilat $|\phi_i\rangle$ ja tilde-hiukkasten tilat $|\tilde{\phi}_i\rangle$ ovat **lomittuneet** (*entangled*). Jos koskaan olet ihmetellyt, miten lämpökylvyyn voisi esittää, niin tässä on yksi hyvä vastaus:

Yllä määritelty tilde-avaruus on lämpökylpy, joka pitää systeemin lämpötilassa T .

Lomittuminen on hienovaraisin, kvanttimekaniikan tarjoama tapa, jolla ympäristö voi vaikuttaa systeemiin. Alkuperäinen ajatus esittää terminen vakuumi $|\beta\rangle$ pelkästään $\tilde{\mathcal{H}}$:n ominaistilojen avulla oli tuomittu epäonnistumaan, koska edellinen tarvitsee sekä systeemin että ympäristön tilat, mutta jälkimmäinen tarjoaa vain systeemin tilat.

15. Termistä vakuumia merkitään joissakin lähteissä $|0(\beta)\rangle$.

Laskettaessa mitä hyvänsä *systemin* ominaisuutta, vaikkapa odotusarvoa $\langle E \rangle$ lämpötilassa T , tapahtuu seuraavaa:

$$\langle E \rangle = \langle \beta | \hat{H} | \beta \rangle = \left[\frac{1}{\sqrt{Z}} \sum_i e^{-\beta E_i/2} \langle \tilde{\phi}_i | \otimes \langle \phi_i | \right] \hat{\mathcal{H}} \left[\sum_j \frac{1}{\sqrt{Z}} e^{-\beta E_j/2} |\phi_j\rangle \otimes |\tilde{\phi}_j\rangle \right] \quad (3.103)$$

$$= \frac{1}{Z} \sum_{i,j} e^{-\beta E_i/2} e^{-\beta E_j/2} \langle \tilde{\phi}_i | \otimes \langle \phi_i | E_j | \phi_j \rangle \otimes |\tilde{\phi}_j\rangle \quad (3.104)$$

$$= \frac{1}{Z} \sum_{i,j} e^{-\beta E_i/2} e^{-\beta E_j/2} E_j \delta_{ij} \langle \tilde{\phi}_i | \tilde{\phi}_j \rangle = \frac{1}{Z} \sum_i e^{-\beta E_i} E_i, \quad (3.105)$$

joka on oikea tulos. Koska $\hat{\mathcal{H}}$ ei vaikuttanut mitenkään tilde-avaruuteen, ei ympäristöstä jäänyt lopputulokseen muuta kuin lämpötila. Juuri näin lämpökylpy toimiikin.

Lopuksi tärkeä kysymys: mitä hyötyä tästä on? Ensinnäkin, koko tiheysmatriisiformalismi voidaan korvata pelkillä peruskvanttimekaniikan odotusarvoilla. Toiseksi, fyysikaalinen avaruus ja tilde-avaruus kehittyvät ajan funktiona täysin toisistaan riippumattomina, joten kummankin aikakehityksen voi laskea erikseen. Siitä nimi *lämpökenttädynamiikka*. Entä varjopuolet? Terminen vakuumitila $|\beta\rangle$ sisältää saman määrän tietoa kuin tiheysmatriisikin, joten termisen vakuumitilan löytäminen saattaa olla vaikeaa. Harmoninen oskillaattori on jälleen hyvä lähtökohta, joka tapauksessa pelkälle tilalle on helpompi kehittää hyviä approksimaatioita kuin tiheysmatriisille. Lämpökenttädynamiikkaa on sovellettu mm. mustiin aukkoihin,¹⁶ ja kvanttikemiaan.¹⁷

16. J. Maldacena, *Eternal black holes in Anti-de-Sitter*, arXiv:hep-th/0106112 (2001).

17. G. Harsha, T. M. Henderson, ja G. E. Scuseria, *Thermofield theory for finite-temperature quantum chemistry*, J. Chem. Phys. 150, 154109 (2019).

3.3 Identtiset hiukkaset: bosonit ja fermionit

Identtisten hiukkasten identtisyys on ehdoton, hiukkasia ei voi edes *periaatteessa* erottaa toisistaan. Mikään mittaus ei voi erottaa identtisiä hiukkasia toisistaan. Tästä seuraa, että jos kaksi identtistä hiukkasta vaihtaa paikkaa, niin fysiikka ei voi muuttua. Teknisesti ottaen, jos permutaatio-operaattori $\hat{\mathcal{P}}$ vaihtaa hiukkasia keskenään, ja $\hat{\mathcal{A}}$ on mielivaltainen mittaus, niin identtisille hiukkasille pätee ehto $[\hat{\mathcal{A}}, \hat{\mathcal{P}}] = 0$. Hiukkasjoukkoa kuvaa monihiukkasaaltofunktio $\Psi(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_N)$ ja sen fysiikka riippuu hiukkasten todennäköisyystiheydestä $|\Psi(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_N)|^2$. Riittää, kun tarkastelemme kahden hiukkasen tapausta $\Psi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2)$. Ainoa mahdollinen muutos hiukkasten vaihdossa, joka ei vaikuta todennäköisyystiheyteen, eli

$$|\Psi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2)|^2 = |\Psi(\mathbf{r}_2, \mathbf{r}_1)|^2, \quad (3.106)$$

on aaltofunktion kertominen vaihetekijällä,

$$\Psi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) \rightarrow e^{i\theta} \Psi(\mathbf{r}_2, \mathbf{r}_1). \quad (3.107)$$



Kuva 3.1: Hiukkasten vaihtoa (a) voi 3D avaruudessa katsoa vastakkaiselta puolelta (b), jolloin vaihto näyttää tapahtuvan päinvastaiseen suuntaan.

Kolmiulotteisessa avaruudessa kahden hiukkasen vaihtoa voi katsoa eri puolilta, joissa vaihto näyttää tapahtuvan päinvastaiseen suuntaan. Päinvastaiseen suuntaan tehdyn vaihdon pitäisi tuottaa vastakkainen vaihe.¹⁸ Kyseessä on silti täsmälleen sama vaihto vain nähtynä eri suunnasta, joten

$$e^{i\theta} \Psi(\mathbf{r}_2, \mathbf{r}_1) = e^{-i\theta} \Psi(\mathbf{r}_2, \mathbf{r}_1) \Leftrightarrow e^{2i\theta} = 1 \Leftrightarrow e^{i\theta} = \pm 1. \quad (3.108)$$

18. Aaltofunktion vaihe voi hiukkasten vaihdossa muuttua monesta syystä. Yksinkertaisin muuttuva vaihe on aaltofunktion aikakehityksestä johtuva dynaaminen vaihe $e^{-iE_i t/\hbar}$, missä t on aika joka vaihtoon kuluu, ja E_i on ajasta riippumattoman \mathcal{H} :n ominaisarvo.

Identtisille hiukkasille 3-ulotteisessa avaruudessa on siis vain kaksi mahdollisuutta:

$$\Psi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) = \begin{cases} \Psi(\mathbf{r}_2, \mathbf{r}_1) & \text{BOSONIT} \\ -\Psi(\mathbf{r}_2, \mathbf{r}_1) & \text{FERMIONIT} \end{cases} \quad (3.109)$$

Aaltofunktiot ovat kahden hiukkasen vaihdossa joko symmetrisiä (bosonit) tai antisymmetrisiä (fermionit); vain nämä kaksi ovat mahdollisia statistiikkoja.

Suora seuraus fermionien aaltofunktion antisymmetriasta on

Paulin kieltosääntö (*Pauli exclusion principle*)
Kahta fermionia ei voi olla samassa yksihiukkastilassa.

Kahden vuorovaikuttamattoman fermionin aaltofunktio on

$$\Psi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) = \frac{1}{\sqrt{2}} [\chi_1(\mathbf{r}_1)\chi_2(\mathbf{r}_2) - \chi_1(\mathbf{r}_2)\chi_2(\mathbf{r}_1)] , \quad (3.110)$$

missä merkintä $\chi_2(\mathbf{r}_1)$ tarkoittaa, että fermioni 1 on yksihiukkastilassa (“orbitaalilla”) χ_2 . Näin kirjoitettu kahden fermionin aaltofunktio on antisymmetrinen, $\Psi(\mathbf{r}_2, \mathbf{r}_1) = -\Psi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2)$, kuten pitääkin. Jos kuitenkin kumpikin fermioni on samassa yksihiukkastilassa χ_1 (“samalla orbitaalilla”) niin

$$\Psi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) = \frac{1}{\sqrt{2}} [\chi_1(\mathbf{r}_1)\chi_1(\mathbf{r}_2) - \chi_1(\mathbf{r}_2)\chi_1(\mathbf{r}_1)] = 0 , \quad (3.111)$$

joten tällainen tilanne ei koskaan toteudu.

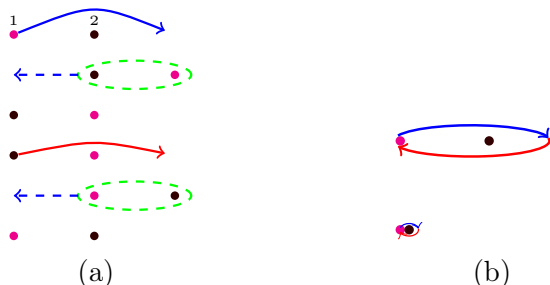
Lopuksi on vielä liitettävä aaltofunktion symmetria ja hiukkasen spin:

Spin-statistiikka -teoreema (*spin-statistics theorem*)
Bosonien spin on kokonaislukuinen ja fermionien puolilukuinen.

Spin-statistiikka -teoreema mahdollistaa suhteellisuusteorian Lorentz-invarianssin ja kvanttimekaniikan yhdistämisen konsistentiksi kvanttikenttäteoriaksi. Jos relativististen efektien odotetaan olevan pieniä, on tapana suorittaa epärelativistinen tarkastelu ottamalla spin-statistiikka -teoreema huomioon postulaattina. ¹⁹

19. M. Fierz, *Über die relativistische Theorie kräftefreier Teilchen mit beliebigem Spin*, Helv. Phys. Acta 12, 3–17 (1939); W. Pauli, *The connection between spin and statistics*, Phys. Rev. 58, 716–722 (1940); Spin-statistics theorem @Wikipedia.

Lisätietoa: 2D-avaruus ja anyonit 2D-avaruudessa näkökulmaa ei voi vaihtaa “toiselle puolelle” ja osoittautuu, että vaihekulma onkin $\theta = [0, \pi]$, missä $\theta = 0$ on bosoni ja $\theta = \pi$ on fermioni, mutta myös mitä hyvänsä siltä väliltä: hiukkanen on *anyon* ²⁰ Hiukkasten vaihto 2-ulotteisessa avaruudessa:



(a) Kahden hiukkasen vaihdon voi tehdä kiertämällä hiukkasen 1 hiukkasen 2 taakse ja siirtämällä paria vasemmalle. Tekemällä tämä kahdesti päädytään alkutilanteeseen.

(b) Tarkastelemalla vaihtoa yhden hiukkasen näkökulmasta näyttää toinen hiukkanen kiertävän sen ympäri. 2D-avaruuden topologia ei salli kiertosilmukan kutistamista pisteeksi vetämättä hiukkasia yhteen, joten tilassa ennen vaihtoa ja tilassa kahden vaihdon jälkeen on oltava jokin ero. Sen sijaan 3D-avaruudessa kiertosilmukan voi aina kallistaa pois tasosta ja kutistaa pisteeksi siirtämättä hiukkasia.

Lisätietoa: Slaterin determinantti Antisymmetrisiä aaltofunktioita saa yksihiukkastiloista kokoamalla niistä ns. Slaterin determinantti, joka kahdelle fermionille on

$$\Psi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) = \frac{1}{\sqrt{2!}} \begin{vmatrix} \chi_1(\mathbf{r}_1) & \chi_1(\mathbf{r}_2) \\ \chi_2(\mathbf{r}_1) & \chi_2(\mathbf{r}_2) \end{vmatrix}, \quad (3.112)$$

Yleistys useammalle fermionille on suoraviivainen. Jos monen elektronin tilaa kuvataan yhden Slaterin determinantin avulla, niin tuloksena on ns. Hartree-Fock teoria,²¹ josta yksihiukkastilat $\chi_i(\mathbf{r})$ ratkaistaan itsekonsistentisti. Yllättäen ratkaisu on melko tarkka vuorovaikuttaville elektronisysteemeille, kuten molekyyille, mehän sentään käytämme yksihiukkastiloja! Tämä kertoo siitä, miten Fermi-Dirac statistiikka hallitsee elektronien käyttäytymistä. Hartree-Fock teoriaa tarkemman teorian saa ottamalla monihiukkastilaksi erilaisten Slaterin determinanttien superposition. Näin tekee ns. kokoonpanovuorovaikutus (*CI, Configuration Interaction*) on myös variaatiomenetelmä, joka tuottaa erittäin tarkkoja tuloksia, mutta vaatii raskasta laskentaa. Toinen, laskennallisesti kevyempi, tapa parantaa Hartree-Fock teoriaa on tiheysfunktionaaliteoria (*DFT, Density Functional Theory*), jossa yksihiukkasaaltofunktioiden rooli on vain pitää Paulin kieltoääntö voimassa.

20. J. M. Leinaas ja J. Myrheim, *On the theory of identical particles*, Nuovo Cimento, Nr. 37, 1, (1977).

21. Hartree kirjoitti Ψ :n yksihiukkasaaltofunktioiden tulona, ja Fock huomautti, ettei se ole antisymmetrinen.

3.3.1 Partitiofunktio polkuintegraalina

Kanoninen partitiofunktio paikka-avaruudessa \mathbf{x} on

$$Z = \text{Tr} e^{-\beta\hat{\mathcal{H}}} = \int d\mathbf{x} \langle \mathbf{x} | e^{-\beta\hat{\mathcal{H}}} | \mathbf{x} \rangle = \int d\mathbf{x} \rho(\mathbf{x}, \mathbf{x}; \beta), \quad (3.113)$$

missä integroidaan tiheysmatriisin diagonaalelementtejä,

$$\rho(\mathbf{x}, \mathbf{y}; \beta) := \langle \mathbf{x} | e^{-\beta\hat{\mathcal{H}}} | \mathbf{y} \rangle = \sum_i e^{-\beta E_i} \phi_i(\mathbf{x}) \phi_i^*(\mathbf{y}). \quad (3.114)$$

Vastaava suurkanoninen tapaus saadaan korvaamalla $\hat{\mathcal{H}} \rightarrow \hat{\mathcal{H}} - \mu\hat{\mathcal{N}}$. Monihiukkassysteemeissä Hamiltonin ominaistilojen $\phi_i(\mathbf{x})$ ja niitä vastaavien energioiden E_i laskeminen on usein mahdoton tehtävä. Ideaalikaasun partitiofunktio laskettiin kurssin A-osassa. Vuorovaikuttavassa systeemissä tavallinen tapaus on $\hat{\mathcal{H}} = \hat{\mathcal{T}} + \hat{\mathcal{V}}$, liike-energiaoperaattorin ja potentiaalioperaattorin summa, eivätkä ne kommutoi, $[\hat{\mathcal{T}}, \hat{\mathcal{V}}] \neq 0$ koska $\hat{\mathcal{T}}$ sisältää paikan derivaattoja ja $\hat{\mathcal{V}}$ on paikan funktio. Näistä syistä $\rho(\mathbf{x}, \mathbf{y}; \beta)$ on tuntematon - paitsi korkeassa lämpötilassa.

Pilkotaan tiheysoperaattori M :ään osaan ($\hat{\mathcal{H}}$ kommutoi itsensä kanssa),

$$Z = \int d\mathbf{x}_1 \langle \mathbf{x}_1 | e^{-(\beta/M)\hat{\mathcal{H}}} e^{-(\beta/M)\hat{\mathcal{H}}} \dots e^{-(\beta/M)\hat{\mathcal{H}}} | \mathbf{x}_1 \rangle, \quad (3.115)$$

ja sijoitetaan yksikköoperaattori ($\mathbb{1} = \int d\mathbf{x} |\mathbf{x}\rangle \langle \mathbf{x}|$) osien väliin,

$$Z = \int d\mathbf{x}_1 d\mathbf{x}_2 \dots d\mathbf{x}_M \langle \mathbf{x}_1 | e^{-(\beta/M)\hat{\mathcal{H}}} | \mathbf{x}_2 \rangle \langle \mathbf{x}_2 | e^{-(\beta/M)\hat{\mathcal{H}}} | \mathbf{x}_3 \rangle \dots \langle \mathbf{x}_M | e^{-(\beta/M)\hat{\mathcal{H}}} | \mathbf{x}_1 \rangle \quad (3.116)$$

$$= \int d\mathbf{x}_1 d\mathbf{x}_2 \dots d\mathbf{x}_M \rho(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2; \beta/M) \rho(\mathbf{x}_2, \mathbf{x}_3; \beta/M) \dots \rho(\mathbf{x}_M, \mathbf{x}_1; \beta/M). \quad (3.117)$$

Tämä on **polkuintegraali**: integrointi käy läpi kaikki polut, jotka lähtevät paikasta \mathbf{x}_1 ja palaavat samaan paikkaan; lopuksi myös paikka \mathbf{x}_1 integroidaan, joten kierroksen lähtökohdan voi valita vapaasti. Kaksi seikkaa tekee tästä pilkkomisesta hyödyllisen. Ensinnäkin Z on moniulotteinen integraali reaalilla integrandilla, joten sen voi laskea Monte Carlo -menetelmällä. Toiseksi, integraalissa on tiheysmatriisin elementtejä

$$\rho(\mathbf{x}, \mathbf{y}; \beta/M) = \langle \mathbf{x} | e^{-(\beta/M)\hat{\mathcal{H}}} | \mathbf{y} \rangle, \quad (3.118)$$

joissa lämpötila on β/M , eli tiheysmatriisi M kertaa korkeammassa lämpötilassa kuin alkuperäinen. Korkean lämpötilan tiheysmatriisi voidaan usein laskea melko tarkasti analyttisesti.

Esim. N vuorovaikuttamatonta m -massaista hiukkasta kolmessa ulottuvuudessa,

$$\rho_0(\mathbf{x}, \mathbf{y}; \beta) = \lambda_T^{-3N} \exp\left(-\frac{(\mathbf{x} - \mathbf{y})^2}{\lambda_T^2/\pi}\right), \quad (3.119)$$

missä $\lambda_T := \sqrt{\frac{2\pi\hbar^2\beta}{m}}$ on termien aallonpituus (ks. yhtälö (4.25)). Paikasta riippuvan vuorovai-
kutusenergian $V(\mathbf{x})$ voi lisätä kertomalla tekijällä $\exp(-\tau V(\mathbf{x}))$, mutta näin helppoa se on vain, jos β
on hyvin pieni. Vuorovaikuttamaton tiheysmatriisi $\rho_0(\mathbf{x}, \mathbf{y}; \beta)$ tarkoittaa diffuusiota keskihajonnal-
la $\lambda_T^2/(2\pi) = \hbar^2\beta/m$, ja hiukkasten liikuttamisen ja potentiaalin laskemisen järjestys on likimain
samantekevä vain, jos otetaan hyvin pieniä askelia.

Matalan lämpötilan partitiofunktio voidaan laskea korkean lämpötilan tiheysmatriisien polkuintegraalina.

Korkeassa lämpötilassa Z :n integraalissa olevat polut muodostavat hyvin pieniä silmukoita verrattuna silmukoiden välimatkaan. Lämpötilan laskiessa silmukoiden koko kasvaa ja ne vievät keskimäärin suuremman tilavuuden. Tämän voi nähdä pitämällä suhde β/M vakiona, jolloin polkuintegraali käyttää samaa tiheysmatriisia $\rho(\mathbf{x}, \mathbf{y}; \beta/M)$ ja laskentatarkkuus säilyy ennallaan. Lämpötiloissa T ja $T/2$ lasketut partitiofunktiot ovat

$$Z(\beta) = \int d\mathbf{x}_1 d\mathbf{x}_2 \dots d\mathbf{x}_M \rho(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2; \beta/M) \rho(\mathbf{x}_2, \mathbf{x}_3; \beta/M) \dots \rho(\mathbf{x}_M, \mathbf{x}_1; \beta/M) \quad (3.120)$$

$$Z(2\beta) = \int d\mathbf{x}_1 d\mathbf{x}_2 \dots d\mathbf{x}_{2M} \rho(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2; \beta/M) \rho(\mathbf{x}_2, \mathbf{x}_3; \beta/M) \dots \rho(\mathbf{x}_M, \mathbf{x}_{M+1}; \beta/M) \dots \rho(\mathbf{x}_{2M}, \mathbf{x}_1; \beta/M) . \quad (3.121)$$

Kukin $\rho(\mathbf{x}, \mathbf{y}; \beta/M)$ on keskimäärin samanpituinen kytkentä $\mathbf{x} \leftrightarrow \mathbf{y}$, joten $Z(2\beta)$ sisältää keskimäärin kaksi kertaa niin pitkiä silmukoita kuin $Z(\beta)$.

3.3.2 Bosonien ja fermionien tiheysmatriisi ja partitiofunktio

Identtisten hiukkasten tapauksessa pitää ottaa huomioon mahdollisuus, että hiukkaset voivat vaihtaa paikkaa. Bosonien aaltofunktio on symmetrinen ja fermionien antisymmetrinen, joten tiheysmatriisiin (3.114) pitää poimia oikean symmetrian tilat. Tämän voi tehdä lisäämällä eksplisiittisesti hiukkasten permutoinnin. Määritellään permutaatio \hat{P} bosoni- ja fermionitiloille yhtälöllä

$$\hat{P}\phi_i(\mathbf{x}) = \frac{1}{N!} \sum_P (\pm 1)^P \phi_i(P\mathbf{x}), \quad (3.122)$$

missä summataan hiukkasten permutaatiot P , ylempi merkki on bosoneille ja alempi fermio-
neille. Silloin yhtälöstä (3.114) tulee

$$\rho^{\text{ident.}}(\mathbf{x}, \mathbf{x}; \beta) = \frac{1}{N!} \sum_P (\pm 1)^P \sum_i e^{-\beta E_i} \phi_i(\mathbf{x}) \phi_i^*(P\mathbf{x}) = \frac{1}{N!} \sum_P (\pm 1)^P \rho(\mathbf{x}, P\mathbf{x}; \beta), \quad (3.123)$$

Identtisten hiukkasten kanoninen partitiofunktio on

$$Z_N = \frac{1}{N!} \sum_P (+1)^P \int d\mathbf{x} \rho(\mathbf{x}, P\mathbf{x}; \beta) \quad \text{bosonit} \quad (3.124)$$

$$Z_N = \frac{1}{N!} \sum_P (-1)^P \int d\mathbf{x} \rho(\mathbf{x}, P\mathbf{x}; \beta) \quad \text{fermionit} . \quad (3.125)$$

Matalassa lämpötilassa kahden hiukkasen polut voivat mennä päällekkäin, ja koska hiukkaset
ovat identtisiä, voivat silmukat sulautua ja muodostaa kahden tai useamman hiukkasen silmu-
kan, jota nimitetään vaihtosilmukaksi (*exchange loop*) tai vaihtosykliksi.

Tietyissä matalassa lämpötilassa $Z(\beta)$ sisältää vaihtosilmukoita, joista pisimmissä on huomata-
tava prosentti kaikista systeemin hiukkasista: bosonisysteemissä tapahtuu *Bose-Einstein kon-*
densatio, jota käsitellään myöhemmin vuorovaikuttamattomien bosonien tapauksessa.

Fermionien faasimuutos on bosoneja matalammassa lämpötilassa, koska Paulin kieltoääntö
pyrkii estämään vaihtosilmukoiden muodostumista. Tämä johtuu siitä, että Z :n integrandin
merkki vaihtuu parittomilla hiukkasten vaihdoilla. Fermionien Z on siis summa termeistä, joi-
den merkki vaihtelee, ja tällainen summa suppenee hitaasti. Siksi fermionien faasimuutos on
toistaiseksi polkuintegraalina saavuttamattomissa, oletettavasti spin-1/2 fermionien polut kie-
toutuvat spin-ylös ja spin-alas pareiksi Cooperin parien muodostuessa.

Polkuintegraalin idea on suoraviivainen, mutta toteutus ei välttämättä aina ole. Jos esim.
 $\langle \mathbf{x} | e^{-(\beta/M)\hat{H}} | \mathbf{y} \rangle$ voidaan approksimoida lämpötilassa 1000 K, niin kvanttimekaanisesti mielenkiin-
toisemman 1 K lämpötilan partitiofunktion laskeminen vaatisi $M = 1000$ jakoväliä. Jos hiukkasia
on 100, niin integraaleja olisi 3D systeemissä 300000; Monte Carlo integrointina vielä tehtävissä,
muttei kovin tehokkaasti ja tarkasti. Tämän vuoksi on kehitetty approksimaatioita, joilla 1 K läm-
pötila saavutetaan n. $M = 100$ jakovälillä. Identtiset hiukkaset vaativat hiukkasten permutoinnin,
joka tarkoittaa lisää mahdollisuuksia laskettavaksi. Bosonien pahimmat ongelmat voidaan kuitata
ratkaistuiksi: ${}^4\text{He}$ supranestettä päästiin tutkimaan jo 80-luvulla ja algoritmien kehityksen ansiosta
tavallinen pöytäkone riittää nykyään ${}^4\text{He}$ nesteen ominaisuuksien laskemiseen yli 100 atomille al-
le 1 K lämpötilassa. Fermionit tuottavat edelleen pahoja ongelmia, koska Monte Carlo laskennan
tehokkuus laskee dramaattisesti hiukkasluvun kasvaessa. T. Dornheim *et al.* laskivat ${}^3\text{He}$ (fermio-
ni) nesteen ominaisuuksia polkuintegroinnilla. Laskuun käytettiin 100000 CPU tuntia laskenta-aikaa,
ja 12 atomin ”nesteessä” päästiin alimmillaan 1 K lämpötilaan. ${}^3\text{He}$ -neste muuttuu supranesteeksi
lämpötilassa 0,0025 K, joten tästä jäätiin vielä kauas. ²²

22. T. Dornheim *et al.*, Sci. Rep. 12, 708 (2022).

3.4 Ideaalinen kvanttikaasu

Monihiukkassysteemejä voi kuvata luettelemalla, montako hiukkasta kussakin yksihiukkastilassa on. **Yksihiukkastilat** (*single-particle states*) ovat tiloja, joissa yhden hiukkasen systeemin ainoa hiukkanen voi olla. Toisin sanoen, jos systeemissä on vain yksi hiukkanen, niin se on josakin yksihiukkastilassa. Jos systeemiin tuodaan toinen hiukkanen, niin sekin asettuu johonkin yksihiukkastilaan, samoin kolmas jne.

Klassisessa fysiikassa monen vuorovaikuttamattoman hiukkasen käytöksen voi selvittää tarkastelemalla yhden hiukkasen käytöstä ja kertomalla tulos hiukkasluvulla, mutta kvanttistatistikassa näin ei voi tehdä. Fermionit eivät voi olla samassa yksihiukkastilassa, joten myös vuorovaikuttamattomat fermionit kokevat Fermi-Dirac statistiikan vaikutuksen eräänlaisena voimana, joka pitää niitä pois samoista tiloista. Vuorovaikuttamattomat bosonit puolestaan pyrkivät kasautumaan samoihin tiloihin.

Vuorovaikuttamattomien hiukkasten energia on summa yksihiukkasenergioista,

$$E = \sum_i \epsilon_i n_i , \quad (3.126)$$

missä n_i kertoo montako hiukkasta on yksihiukkasenergiassa ϵ_i . Otetaan käyttöön miehityslukuoperaattori \hat{n}_i , joka mittaa montako hiukkasta yksihiukkastilassa i on. Hiukkaslukuoperaattorin \hat{N} saa laskemalla kaikki yhteen,

$$\hat{N} = \sum_i \hat{n}_i , \quad (3.127)$$

ja Hamilton on

$$\hat{\mathcal{H}} = \sum_i \epsilon_i \hat{n}_i . \quad (3.128)$$

Miehityslukuoperaattorin voi esittää muodossa $\hat{n}_i = a_i^\dagger a_i$, missä luomisoperaattori a_i^\dagger luo hiukkasen tilaan i ja hävittämisoperaattori a_i hävittää hiukkasen tilasta i . Tämä on ns. **toinen kvantisointi**, kirjanpitojärjestelmä, jossa BE/FD statistiikka on siististi luomis- ja hävittämisoperaattorien kommutaatio/antikommutaatio säännöissä.

Miehityslukuesityksessä (*occupation number representation*) monihiukkastila on luettelo yksihiukkastilojen miehityksistä,²³

$$|\Psi\rangle = |n_1, n_2, \dots\rangle := |\mathbf{n}\rangle \quad \text{Fock avaruus} \quad (3.129)$$

missä miehitykset voivat olla

$$n_i = 0, 1, 2, 3, \dots \quad \text{Bosonit} \quad (3.130)$$

$$n_i = 0, 1 \quad \text{Fermionit} \quad (3.131)$$

ja sanotaan, että bosonit miehittävät tiloja Bose-Einstein statistiikan mukaisesti, ja fermionit Fermi-Dirac statistiikan mukaisesti.

Klassiset hiukkaset miehittävät tiloja Maxwell-Boltzmann statistiikan mukaisesti, joka käsittelee hiukkasia aivan kuin ne olisivat kaikki erilaisia, mutta hiukkasten identtisyys otetaan tarvittaessa huomioon jälkikäteen tehtävänä, päälle liimattuna korjauksena. Tätä Gibbsin korjausta, jossa partitiofunktio kerrotaan tekijällä $1/N!$, käytettiin kurssin A-osassa, mutta kuten kohta huomataan, tällainen menettely ei aina tuota oikeaa tulosta.

Käytän jatkossa lyhenteitä

MB = Maxwell-Boltzmann statistiikka BE = Bose-Einstein statistiikka FD = Fermi-Dirac statistiikka .

Kuuden bosonin tila voisi olla esim. $|\Psi\rangle = |3, 1, 0, 2, 0, 0, \dots, 0\rangle$, ja kuuden fermionin esim. $|\Psi\rangle = |1, 0, 0, 1, 1, 0, 1, 1, 0, \dots, 0\rangle$.

Kuva (3.3) havainnollistaa monihiukkastilojen määrän vähenemisen hiukkasten identtisyyden ja Paulin kieltoäännön vuoksi. Kuvan fermionitilat ovat $|1, 1, 0\rangle$, $|0, 1, 1\rangle$ ja $|1, 0, 1\rangle$.

23. V. Fock, *Konfigurationsraum und zweite Quantelung*, Zeitschrift für Physik (1932). Vladimir Fock on tunnettu mm. Hartree-Fock menetelmästä ja Dirac-Fock-Podolsky kvanttielektrodynamiikasta.

MB stat.		
12		
	12	
		12
1	2	
2	1	
1		2
2		1
	1	2
	2	1

MB stat.		
**		
	**	
		**
*	*	
*	*	
*		*
*		*
	*	*
	*	*

BE stat.		
**		
	**	
		**
*	*	
*		*
	*	*

FD stat.		
*	*	
	*	*
*		*

Kuva 3.3: Kaksi hiukkasta kolmessa tilassa, kaikki mahdolliset miehitykset. Vertailun helpottamiseksi spin on jätetty huomiotta. MB statistiikan hiukkaset ovat *tiloja miehittäessä* eroteltavissa hiukkasiksi 1 ja 2, sen jälkeen numerointi unohdetaan ja hiukkaset käsitellään identtisinä.

Jos kuvan (3.3) tiloilla on energiat ϵ_1 , ϵ_2 ja ϵ_3 , niin kanoniset partitiofunktiot ovat

$$Z_{\text{FD}} = [e^{-\beta(\epsilon_1+\epsilon_2)} + e^{-\beta(\epsilon_2+\epsilon_3)} + e^{-\beta(\epsilon_1+\epsilon_3)}] \quad (3.132)$$

$$Z_{\text{BE}} = [e^{-\beta 2\epsilon_1} + e^{-\beta 2\epsilon_2} + e^{-\beta 2\epsilon_3} + e^{-\beta(\epsilon_1+\epsilon_2)} + e^{-\beta(\epsilon_1+\epsilon_3)} + e^{-\beta(\epsilon_2+\epsilon_3)}] \quad (3.133)$$

$$Z_{\text{MB}} = \frac{1}{2!} \left[e^{-\beta 2\epsilon_1} + e^{-\beta 2\epsilon_2} + e^{-\beta 2\epsilon_3} + e^{-\beta(\epsilon_1+\epsilon_2)} + e^{-\beta(\epsilon_1+\epsilon_3)} + e^{-\beta(\epsilon_1+\epsilon_3)} + e^{-\beta(\epsilon_2+\epsilon_3)} + e^{-\beta(\epsilon_2+\epsilon_3)} \right] \quad (3.134)$$

$$= \frac{1}{2!} \left[e^{-\beta 2\epsilon_1} + e^{-\beta 2\epsilon_2} + e^{-\beta 2\epsilon_3} \right] + e^{-\beta(\epsilon_1+\epsilon_2)} + e^{-\beta(\epsilon_1+\epsilon_3)} + e^{-\beta(\epsilon_2+\epsilon_3)}. \quad (3.135)$$

laskenta hiukan pielessä

MB-hiukkaset käsitellään ei-identtisinä miehittäessä tiloja, mutta identtisinä kirjoitettaessa partitiofunktiota: kerroin $1/(2!)$ on Gibbsin korjaus kahdelle identtiselle hiukkaselle. Yleisesti

$$Z_{\text{MB}} = \frac{1}{N!} \sum_{\substack{\text{eroteltavissa} \\ \text{olevat mikrotilat } k}} e^{-\beta E_k}. \quad (3.136)$$

Kaavasta (3.135) näkee heti, ettei Gibbsin korjaus ole täysin oikein. Sen *piti* korjata kahteen kertaan lasketut tilat, mutta kuten yhtälön (3.135) hakasuluissa oleva termistä näkyy, se “korjaa” myös kolme sellaista tilaa, joita ei ole otettu kahteen kertaan. Jos tilojen keskimääräinen miehitys olisi ollut paljon alle yksi, niin Gibbsin korjaus olisi toiminut. Yleensäkin MB-statistiikka ei ole tarkka tilanteessa, jossa tiloissa on moninkertaisia miehityksiä, eikä tilojen keskimääräinen miehitys ole paljon alle yksi.

3.5 Ideaalisten hiukkasten kanoninen partitiofunktio

Systeemissä on N kappaletta vuorovaikuttamattomia hiukkasia lämpötilassa T . Käytän tässä selvyyden vuoksi kanoniselle partitiofunktiolle merkintää Z_N , joka korostaa hiukkasluvun olevan N . Mikrotilan k todennäköisyys on Boltzmannin jakauman mukainen,

$$p_k = \frac{1}{Z_N} e^{-\beta E_k} \quad , \quad Z_N = \sum_k e^{-\beta E_k} \quad , \quad (3.137)$$

missä summa k on yli mikrotilojen.

Yksi mikrotila tarkoittaa miehityslukuesityksessä yhtä mahdollista luetteloa yksihiukkastilojen miehityksistä. Jos luettelo miehityksistä on \mathbf{n} , niin voimme lyhyesti puhua mikrotilasta \mathbf{n} .

Jos yksihiukkastilat on numeroitu $1,2,\dots$, niin $\mathbf{n} = (n_1, n_2, n_3, \dots)$.

Summa yli mikrotilojen on summa yli kaikkien mahdollisten yksihiukkastilojen miehitysten.

$$\text{summa yli mikrotilojen : } \sum_{\mathbf{n}} = \sum_{n_1} \sum_{n_2} \sum_{n_3} \dots \quad (3.139)$$

Mikrotilan hiukkasluku on $N_{\mathbf{n}} = \sum_i n_i$ ja sen energia on $E_{\mathbf{n}} = \sum_i n_i \epsilon_i$.

Kanoninen partitiofunktio vuorovaikuttamattomille hiukkasille on

$$Z_N = \sum_{\mathbf{n}} e^{-\beta E_{\mathbf{n}}} \delta_{N, \sum_i n_i} \quad , \quad (3.140)$$

missä Kroneckerin delta varmistaa, että summattavassa mikrotilassa on N hiukkasta,

$$\delta_{N, \sum_i n_i} = \begin{cases} 1 & \text{jos } N = \sum_i n_i \\ 0 & \text{muulloin} \end{cases} \quad . \quad (3.141)$$

Halutessaan rajoituksen voi ilmaista vaihtoehtoisesti summan lisäehtona,

$$Z_N = \sum_{\substack{\mathbf{n} \\ \sum_i n_i = N}} e^{-\beta E_{\mathbf{n}}} \quad . \quad (3.142)$$

Miehityksiä rajoittaa siis paitsi hiukkasten mahdollinen FD-statistiikka, myös hiukkasluku.

Vuorovaikuttamattomien bosonien tai fermionien **kanonista** partitiofunktiota on vaikea kirjoittaa suljetussa muodossa, koska muuttumaton hiukkasluku on hankala reunaehto.

Luvussa 4.2.5 esitetään keino laskea vuorovaikuttamattomien bosonien Z_N **rekursiivisesti**; menetelmä toimii myös fermioneille pienin muutoksin. Luovutamme siis vain tältä erää, ja teemme laskun suurkanonisessa joukossa.

3.6 Ideaalisten hiukkasten suurkanoninen partitiofunktio

Systeemissä on muuttuva määrä vuorovaikuttamattomia hiukkasia lämpötilassa T , ja hiukkasten lukumäärän odotusarvoa kontrolloi kemiallinen potentiaali μ . Tämä on suurkanoninen joukko, jossa mikrotilan \mathbf{n} todennäköisyys on

$$p_{\mathbf{n}} = \frac{1}{\mathcal{Z}} e^{-\beta(E_{\mathbf{n}} - \mu N_{\mathbf{n}})} = \frac{1}{\mathcal{Z}} e^{-\beta[(\sum_i n_i \epsilon_i) - \mu(\sum_i n_i)]} = \frac{1}{\mathcal{Z}} e^{-\beta \sum_i (\epsilon_i - \mu) n_i} . \quad (3.143)$$

Vuorovaikuttamattomien hiukkasten suurkanoninen partitiofunktio on

$$\mathcal{Z} = \sum_{\mathbf{n}} e^{-\beta \sum_i (\epsilon_i - \mu) n_i} , \quad (3.144)$$

jonka voi kirjoittaa yksihiukkastilojen partitiofunktioiden Z_i tulona,

$$\mathcal{Z} = \prod_i Z_i \quad \text{tulo yli yksihiukkastilojen} \quad (3.145)$$

$$Z_i := \sum_n e^{-\beta(\epsilon_i - \mu)n} \quad \text{summa yli mahdollisten miehitysten} . \quad (3.146)$$

Todistus. Välivaiheitten selventämiseksi yksihiukkastilat on numeroitu $i = 1, 2, 3, \dots$,

$$\mathcal{Z} = \sum_{\mathbf{n}} e^{-\sum_i \beta(\epsilon_i - \mu) n_i} = \sum_{\mathbf{n}} \prod_i e^{-\beta(\epsilon_i - \mu) n_i} = \sum_{\mathbf{n}} e^{-\beta(\epsilon_1 - \mu) n_1} e^{-\beta(\epsilon_2 - \mu) n_2} \dots \quad (3.147)$$

$$= \sum_{n_1} e^{-\beta(\epsilon_1 - \mu) n_1} \times \sum_{n_2} e^{-\beta(\epsilon_2 - \mu) n_2} \times \dots \quad (3.148)$$

$$= \sum_n e^{-\beta(\epsilon_1 - \mu) n} \times \sum_n e^{-\beta(\epsilon_2 - \mu) n} \times \dots = \prod_i \sum_n e^{-\beta(\epsilon_i - \mu) n} = \prod_i Z_i . \quad (3.149)$$

□

Vuorovaikuttamattomien hiukkasten partitiofunktion tuloutuminen oli odotettavissa, koska *kaikki* vuorovaikuttamattomat, ts. energiaa vaihtamattomat, osat tuloutuvat samalla tavalla. Näin käy molekyylien rotaation, vibraation ja translaation kesken (energiaa ei siirry esim. rotaatiosta vibraatioon), samoin ideaalisen paramagneetin tapauksessa (ks. kurssin A-osa).

Lasketaan seuraavaksi yksihiukkastilan i partitiofunktio Z_i bosoneille ja fermioneille, ja siitä tulo $\mathcal{Z} = \prod_i Z_i$.

Laskentateknistä verryttelyä:

\mathcal{Z} kanonisen partitiofunktion avulla

Tällä tavalla näkee selvästi, missä reunaehto $\delta_{N, \sum_i n_i}$ häviää:

$$\mathcal{Z} = \sum_N z^N Z_N = \sum_N e^{\beta\mu N} \sum_{\mathbf{n}} e^{-\beta E_{\mathbf{n}}} \delta_{N, \sum_i n_i} \quad (3.150)$$

$$= \sum_{\mathbf{n}} e^{-\beta E_{\mathbf{n}}} \sum_N e^{\beta\mu N} \delta_{N, \sum_i n_i} \quad \leftarrow N\text{-summassa on vain yksi termi!} \quad (3.151)$$

$$= \sum_{\mathbf{n}} e^{-\beta \sum_i n_i \epsilon_i} e^{\beta\mu \sum_i n_i} = \sum_{\mathbf{n}} \prod_i e^{-\beta(\epsilon_i - \mu)n_i} = \prod_i \sum_n e^{-\beta(\epsilon_i - \mu)n} = \prod_i \mathcal{Z}_i . \quad (3.152)$$

\mathcal{Z} jäljen avulla

Suurkanoninen partitiofunktio tilojen $|\mathbf{n}\rangle$ kannassa, eli Fock-avaruudessa, on

$$\mathcal{Z} := \text{Tr}[e^{-\beta(\hat{\mathcal{H}} - \mu\hat{N})}] = \sum_{\mathbf{n}} \langle \mathbf{n} | e^{-\beta(\hat{\mathcal{H}} - \mu\hat{N})} | \mathbf{n} \rangle \quad (3.153)$$

$$= \sum_{\mathbf{n}} \langle \mathbf{n} | e^{-\beta(\sum_i \epsilon_i n_i - \mu \sum_i n_i)} | \mathbf{n} \rangle \quad (3.154)$$

$$= \sum_{\mathbf{n}} e^{-\beta(\sum_i \epsilon_i n_i - \mu \sum_i n_i)} \langle \mathbf{n} | \mathbf{n} \rangle \quad \leftarrow \langle \mathbf{n} | \mathbf{n} \rangle = 1, \text{ tila on normitettu} \quad (3.155)$$

$$= \sum_{\mathbf{n}} e^{-\beta(\sum_i \epsilon_i n_i - \mu \sum_i n_i)} = \prod_i \sum_n e^{-\beta(\epsilon_i - \mu)n} = \prod_i \mathcal{Z}_i . \quad (3.156)$$

3.6.1 Yksihiukastilan partitiofunktio \mathcal{Z}_i bosoneille ja fermioneille

Tarkastellaan yhtä ainutta yksihiukastilaa i , jonka energia on ϵ_i .

Bosonit: Bosoneja voi olla samassa tilassa mielivaltainen määrä, eli $n = 0, 1, 2, \dots, \infty$,

$$\begin{aligned}\mathcal{Z}_i &:= \sum_{n=0}^{\infty} e^{-\beta(\epsilon_i - \mu)n} \\ &= 1 + e^{-\beta(\epsilon_i - \mu)} + e^{-\beta(\epsilon_i - \mu)2} + \dots \\ &= \frac{1}{1 - e^{-\beta(\epsilon_i - \mu)}} ,\end{aligned}\quad (3.157)$$

Fermionit: Fermioneja voi samassa tilassa olla 0 tai 1, joten summassa on vain kaksi termiä,

$$\mathcal{Z}_i = \sum_{n=0}^1 e^{-\beta(\epsilon_i - \mu)n} = 1 + e^{-\beta(\epsilon_i - \mu)} . \quad (3.158)$$

koska summa on geometrinen sarja.

Yksihiukastilan partitiofunktioista voi nyt laskea vuorovaikuttamattomien hiukkasten partitiofunktion $\mathcal{Z} = \prod_i \mathcal{Z}_i$,

$$\mathcal{Z}_{\text{BE}} = \prod_i \frac{1}{1 - e^{-\beta(\epsilon_i - \mu)}} \quad (3.159)$$

$$\mathcal{Z}_{\text{FD}} = \prod_i [1 + e^{-\beta(\epsilon_i - \mu)}] . \quad (3.160)$$

3.6.2 Suuri potentiaali ja miehitysluvun odotusarvo bosoneille ja fermioneille

Lasketaan partitiofunktioista aluksi suuri potentiaali,

$$\Omega = -k_B T \ln \mathcal{Z} , \quad (3.161)$$

ja koska tulon logaritmi on logaritmien summa, saadaan bosoneille ja fermioneille tulos (ylemmät merkit bosoneille, alemmat fermioneille)

$$\Omega(T, V, \mu) = \pm k_B T \sum_i \ln [1 \mp e^{-\beta(\epsilon_i - \mu)}] \quad \begin{array}{l} \text{BE} \\ \text{FD} \end{array} . \quad (3.162)$$

Yksihiukastilan i miehitysluvun odotusarvo on (huom: indeksii i ei summata)

$$\langle n_i \rangle = \sum_{\mathbf{n}} p_{\mathbf{n}} n_i = \frac{1}{\mathcal{Z}} \sum_{\mathbf{n}} e^{-\beta(E_{\mathbf{n}} - \mu N_{\mathbf{n}})} n_i = \frac{1}{\mathcal{Z}} \sum_{\mathbf{n}} e^{-\beta \sum_k (\epsilon_k - \mu) n_k} n_i \quad (3.163)$$

$$= -\frac{1}{\mathcal{Z}} \frac{1}{\beta} \frac{\partial}{\partial \epsilon_i} \sum_{\mathbf{n}} e^{-\beta \sum_k (\epsilon_k - \mu) n_k} = -k_B T \frac{\partial \ln \mathcal{Z}}{\partial \epsilon_i} \equiv \frac{\partial \Omega}{\partial \epsilon_i} , \quad (3.164)$$

ja derivoinnin tuloksena saadaan miehitysluvun odotusarvoksi

$$\langle n_i \rangle_{\text{BE}} = \frac{1}{e^{\beta(\epsilon_i - \mu)} - 1} \quad (3.165)$$

$$\langle n_i \rangle_{\text{FD}} = \frac{1}{e^{\beta(\epsilon_i - \mu)} + 1} . \quad (3.166)$$

Maxwell-Boltzmann (MB) statistiikan tulos saadaan edellisistä tapauksessa $\langle n_i \rangle \ll 1$,

$$\langle n_i \rangle_{\text{MB}} = e^{-\beta(\epsilon_i - \mu)} . \quad (3.167)$$

Välillä on hyödyllistä kääntää kaavat, ja kirjoittaa ϵ_i odotusarvon $\langle n_i \rangle$ avulla,

$$\langle n_i \rangle_{\text{BE}} = \frac{1}{e^{\beta(\epsilon_i - \mu)} - 1} \Leftrightarrow \beta(\epsilon_i - \mu) = \ln \left(\frac{1 + \langle n_i \rangle}{\langle n_i \rangle} \right)_{\text{BE}} \quad (3.168)$$

$$\langle n_i \rangle_{\text{FD}} = \frac{1}{e^{\beta(\epsilon_i - \mu)} + 1} \Leftrightarrow \beta(\epsilon_i - \mu) = \ln \left(\frac{1 - \langle n_i \rangle}{\langle n_i \rangle} \right)_{\text{FD}} . \quad (3.169)$$

Suuresta potentiaalista Ω saadaan lisää termodynaamisia suureita,

$$S = - \left(\frac{\partial \Omega}{\partial T} \right)_{\mu, V} = -k_B \sum_i [\langle n_i \rangle \ln \langle n_i \rangle \mp (1 \pm \langle n_i \rangle) \ln(1 \pm \langle n_i \rangle)] \quad \begin{array}{l} \text{BE} \\ \text{FD} \end{array} \quad (3.170)$$

$$N = - \left(\frac{\partial \Omega}{\partial \mu} \right)_{V, T} = \sum_i \langle n_i \rangle \quad (3.171)$$

$$U = \sum_i \langle n_i \rangle \epsilon_i . \quad (3.172)$$

Hiukkasluvun ja sisäenergian lausekkeet on muutenkin helppo arvata,

$$N = \langle N \rangle = \left\langle \sum_i n_i \right\rangle = \sum_i \langle n_i \rangle \quad (3.173)$$

$$U = \langle E \rangle = \left\langle \sum_i n_i \epsilon_i \right\rangle = \sum_i \langle n_i \rangle \epsilon_i , \quad (3.174)$$

sillä yksihiukkastilojen energiat ϵ_i eivät riipu jakaumasta, $\langle \epsilon_i \rangle = \epsilon_i$.

3.6.3 Tilatiheys ja tilojen kertymäfunktio

Monihiukkassysteemissä tiloja on hyvin tiheässä, eikä partitiofunktion laskeminen summana ole käytännöllistä. Määritellään apusuure,

Tilojen kertymäfunktio $N(\epsilon)$ on niiden tilojen lukumäärä, joiden energia on alle ϵ .

ja siitä saatava

Tilatiheys on kertymäfunktion derivaatta,

$$g(\epsilon) := \frac{dN(\epsilon)}{d\epsilon} . \quad (3.176)$$

Tilojen kertymäfunktio ja tilatiheys ovat jatkuvia funktioita termodynaamisella rajalla. Mikrotilojen lukumäärä energiavälillä $[E, E + dE]$ on $g(E)dE$.

(Kanonisen) partitiofunktion voi usein kirjoittaa tilatiheyden avulla, summa yli mikrotilojen i vaihdetaan integroinniksi,

$$Z = \sum_i e^{-\beta E_i} \approx \int dE g(E) e^{-\beta E} \quad \text{partitiofunktio tilatiheyden avulla} \quad (3.177)$$

Tässä E on integrointimuuttuja ja tekijä $e^{-\beta E}$ on painokerroin.

Tilatiheydestä saa integroimalla partitiofunktion, joten myös tilatiheys sisältää kaiken termodynaamisen tiedon systeemistä.

Tilatiheys on vain apukeino muuttaa summa integraaliksi, joten sitä voi käyttää muihinkin energian funktioihin kuin $e^{-\beta E_i}$.

Tilatiheyden $g(\epsilon)$ käyttö: Summaa yli mikrotilojen i , kun $f(\epsilon)$ on jokin energian funktio, voidaan usein approksimoida integraalina

$$\sum_i f(\epsilon_i) \approx \int_0^\infty d\epsilon g(\epsilon) f(\epsilon) . \quad (3.179)$$

Varoitus: Summaa yli mikrotilojen ei voi aina suoraviivaisesti muuttaa integraaliksi, ei edes termodynaamisella rajalla! Integraali antaa väärän tuloksen mm. Bose-Einstein kondensaatio- lämpötilan alapuolella, kuten pian havaitaan.

Summan yli mikrotilojen saa muutettua integraaliksi käyttäen Diracin deltaa, jolla on ominaisuus

$$\int_a^b dx \delta(x - x_0) f(x) = f(x_0) , \text{ jos } a \leq x_0 \leq b . \quad (3.180)$$

Käytetään tätä partitiofunktioon, ja merkitään integrointimuuttujaa E :llä,

$$Z = \sum_i e^{-\beta E_i} = \sum_i \int dE \delta(E - E_i) e^{-\beta E} = \int dE \left[\sum_i \delta(E - E_i) \right] e^{-\beta E} , \quad (3.181)$$

mikäli summan ja integroinnin järjestyksen saa vaihtaa. Vertailu kaavaan (3.177) osoittaa, että tilatiheys on $g(E) = \sum_i \delta(E - E_i)$. Tästä on helppo jatkaa ja todistaa, että tilatiheyden saa kertymäfunktion derivaattana:

$$\int_0^\epsilon d\epsilon' g(\epsilon') = \int_0^\epsilon d\epsilon' \sum_i \delta(\epsilon' - \epsilon_i) = \sum_i \underbrace{\int_0^\epsilon d\epsilon' \delta(\epsilon' - \epsilon_i)}_{1, \text{ jos } \epsilon_i \leq \epsilon, 0 \text{ muulloin}} = \sum_{i, \epsilon_i \leq \epsilon} 1 := N(\epsilon) \Rightarrow g(\epsilon) := \frac{dN(\epsilon)}{d\epsilon} , \quad (3.182)$$

koska $\frac{d}{dx} \int_0^x dy f(y) = f(x)$, jos f toteuttaa muutamia ehtoja.

Partitiofunktio on yhtälön (3.177) mukaan tilatiheyden *Laplace-muunnos*. Jos partitiofunktio tunnetaan, niin tilatiheys voidaan laskea käänteisellä Laplace-muunnoksella, käyttäen kompleksista $\beta = \beta' + i\beta''$,²⁴

$$g(E) = \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{\infty} d\beta'' e^{(\beta' + i\beta'')E} Z(\beta' + i\beta'') . \quad (3.183)$$

Kaava on hiukan kömpelö käyttää ja selviämme näissä luennoissa ilmeisesti.

24. R. K. Pathria ja P. D. Beale, *Statistical Mechanics*.

3.6.4 Hiukkanen laatikossa: tilatiheys

Ennen tilatiheyden laskemista pitää selvittää energiatilat. Aloitetaan ideaalisen kvanttikaasun tiloista laatikkopotentialissa. Potentiaali

$$V(x, y, z) = \begin{cases} 0, & \text{jos } x, y, z \in [0, L] \\ \infty, & \text{muualla} \end{cases}, \quad (3.184)$$

määrittelee L^3 -kokoisen 3D laatikon. Yhden m -massaisen hiukkasen Schrödingerin yhtälö karteesisissa koordinaateissa on

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \left(\frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} + \frac{\partial^2}{\partial z^2} \right) \psi_i(x, y, z) + V(x, y, z) \psi_i(x, y, z) = \epsilon_i \psi_i(x, y, z). \quad (3.185)$$

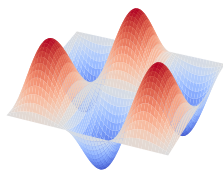
Aaltofunktion pitää mennä nolleen laatikon reunalla ja sen ulkopuolella, muuten $V(x, y, z) \psi_i(x, y, z)$ on ääretön ja energia on ääretön. Tämä aiheuttaa tilojen kvantittumisen, ja ratkaisu on

$$\psi_i(x, y, z) = \left(\frac{\pi}{2L} \right)^3 \sin(k_{xi}x) \sin(k_{yi}y) \sin(k_{zi}z) \quad \text{aaltofunktio} \quad (3.186)$$

$$\mathbf{k}_i := (k_{xi}, k_{yi}, k_{zi}) = (i_1, i_2, i_3) \frac{\pi}{L}, \quad i_1, i_2, i_3 = 1, 2, 3, \dots \quad \text{mahdolliset } \mathbf{k}_i\text{:n arvot} \quad (3.187)$$

$$\epsilon_i = \frac{\hbar^2 |\mathbf{k}_i|^2}{2m} := \frac{\hbar^2 k_i^2}{2m} \quad \text{energiatilat eli spektri} . \quad (3.188)$$

Tilan indeksit eivät ala nolasta, koska jos jokin \mathbf{k}_i :n komponentti olisi nolla, niin aaltofunktio olisi nolla, eikä sitä voisi normittaa (hiukkanen ei olisi laatikossa). Perustilan energia $\epsilon_{\text{perustila}} = \frac{\hbar^2 \pi^2}{2m L^2} 3$ saadaan indeksien arvoilla $(i_1, i_2, i_3) = (1, 1, 1)$. Rajalla $L \rightarrow \infty$ perustilan energia on hyvin lähellä nolaa.



Aaltofunktio 2-ulotteisessa tapauksessa indekseillä $i_1 = 3$ ja $i_2 = 2$.

Saadut yksihiukkastilat voi luetteloida vektorien \mathbf{k} avulla, tilan \mathbf{k} energia on²⁵

$$\epsilon_{\mathbf{k}} = \epsilon_k = \frac{\hbar^2 k^2}{2m}. \quad (3.189)$$

25. Vektoria \mathbf{k} kutsutaan usein aaltolukuvektoriksi, mutta se ei liity liikemäärään, $\mathbf{p} \neq \hbar \mathbf{k}$.

Kukin \mathbf{k} -tila on degeneroitunut. Jos hiukkasen spin on S , niin

$$\text{degeneraatio} = g_{\text{deg}} = 2S + 1 = \begin{cases} 1 & \text{BE, spin } S=0 \\ 2 & \text{FD, spin } S=1/2 \end{cases}, \quad (3.190)$$

Degeneraatio $2S+1$ kattaa kaikki mahdollisuudet, kuten $S = 0$ bosoni (alkeishiukkasista Higgs), $S = 1$ bosonit (alkeishiukkasista fotonit, gluonit, W ja Z) ja $S = 3/2$ fermionit (ei alkeishiukkasina). Myös elektronien rataliikkeestä johtuvan liikemäärämomentin L tilat ovat samalla tavalla degeneroituneet, tiloja on $2L + 1$, kuten Stern-Gerlach kokeen yhteydessä mainittiin.

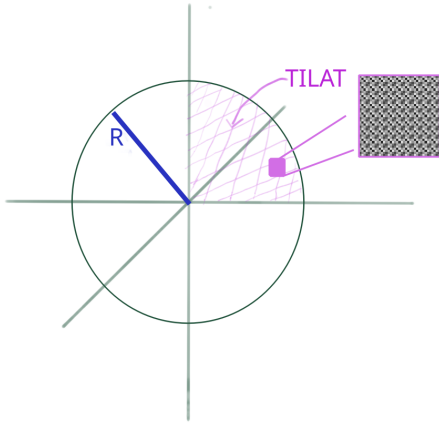
Tarkasteltava k -avaruus on kolmiulotteinen, ja kuten alussa totesimme, on tiloja siellä tasavälein, joten k -tilojen tilatiheys on vakio. Haluaisimme selvittää energiatilojen tilatiheyden $g(\epsilon)$; tämän voi tehdä kahdella tavalla:

- Lasketaan k -tilojen tilatiheys ja siitä muuttujan vaihdolla energiatilojen tilatiheys
- Lasketaan energiatilojen kertymäfunktio $N(\epsilon)$ ja $g(\epsilon) = dN(\epsilon)/d\epsilon$.

Käytetään jälkimmäistä tapaa. Kertymäfunktio $N(\epsilon)$ kertoo, monenko tilan energia on alle ϵ . Pisteet (i_1, i_2, i_3) , joiden energia on alle ϵ , toteuttavat ehdon

$$\epsilon_i = \frac{\hbar^2 \pi^2}{2m L^2} (i_1^2 + i_2^2 + i_3^2) < \epsilon \Leftrightarrow (i_1^2 + i_2^2 + i_3^2) < \frac{2m L^2}{\hbar^2 \pi^2} \epsilon := R^2, \quad (3.191)$$

joten ehdon toteuttavat pisteet (i_1, i_2, i_3) ovat R -säteisen pallossa.



Montako pistettä (i_1, i_2, i_3) on R -säteisessä pallossa? Kukin piste vie tilavuuden 1, koska lähimmät pisteet ovat aina etäisyyden 1 päässä. Jakamalla pallon tilavuus yhden pisteen viemällä tilavuudella saadaan pallossa olevien pisteiden lukumäärä, joten kokonaiseen palloon mahtuu $\frac{4}{3}\pi R^3$ pistettä. Luku on hyvin tarkka, koska makroskooppisissa systeemeissä L on suuri, joten $R \gg 1$, ja valtavan pallon voi jakaa hyvin tarkasti $1 \times 1 \times 1$ kuutioihin. Näin diskreeteistä tiloista päästään jatkuvaan kertymäfunktioon ja siitä tilatiheyteen.

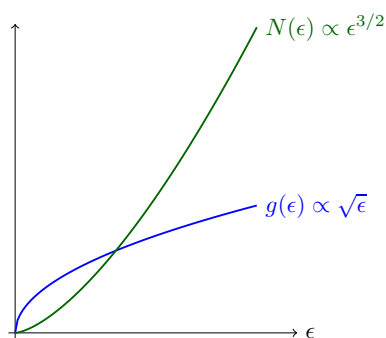
Koska i_1, i_2, i_3 ovat *positiivisia kokonaislukuja*, täyttävät pisteet (i_1, i_2, i_3) vain $1/8$ pallosta. Lisäksi kussakin pisteessä on degeneraation verran tiloja, joten kaiken kaikkiaan

$$N(\epsilon) = g_{\text{deg}} \times \frac{1}{8} \times \frac{4\pi}{3} R^3 = g_{\text{deg}} \frac{\pi}{6} \left(\frac{2m L^2}{\hbar^2 \pi^2} \epsilon \right)^{3/2}. \quad (3.192)$$

Kertymäfunktion derivaatta on tilatiheys:

Ideaalisen kvanttikaasun tilatiheys tilavuudessa $V = L^3$

$$g(\epsilon) = \frac{dN(\epsilon)}{d\epsilon} = g_{\text{deg}} \frac{\pi}{4} \left(\frac{2m L^2}{\hbar^2 \pi^2} \right)^{3/2} \epsilon^{1/2} = \frac{g_{\text{deg}} V}{4\pi^2} \left(\frac{2m}{\hbar^2} \right)^{3/2} \epsilon^{1/2}. \quad (3.194)$$



Tilatiheys k -avaruudessa

Eri dimensioissa k -tilojen indeksien i_1, i_2, i_3 positiivisuus aiheuttaa eri kertoimen tilatiheyteen: 1D-tapauksessa tilojen kertymäfunktion kerroin on $1/2$, 2D-tapauksessa $1/4$, ja 3D-tapauksessa $1/8$. Kerroin on d -dimensiossa 2^{-d} .

Hiukkanen laatikossa tapauksessa k -avaruudessa on tiloja tasavälein, laatikon koko on L^d , ja k -avaruuden tilatiheys d -dimensiossa on

$$\sum_k \rightarrow g_{\text{deg}} \int \frac{d^d k}{(2\pi/L)^d}, \quad (3.199)$$

missä g_{deg} on k -tilojen degeneraatio. Toisin sanoen,

$$\sum_k \rightarrow g_{\text{deg}} \int \frac{dk}{(2\pi/L)} \quad 1\text{D} \quad (3.200)$$

$$\sum_k \rightarrow g_{\text{deg}} \int \frac{d^2 k}{(2\pi/L)^2} \quad 2\text{D} \quad (3.201)$$

$$\sum_k \rightarrow g_{\text{deg}} \int \frac{d^3 k}{(2\pi/L)^3} \quad 3\text{D}, \quad (3.202)$$

mikäli summan muuttaminen integraaliksi on sallittua - ei Bose-Einstein kondensaatiossa.

Tilatiheyden $g(\epsilon)$ saa selville muuttujanvaihdolla, kun dispersio $\epsilon = \epsilon(k)$ on tunnettu.

4 Bosonit

4.1 Bose-Einstein kondensaatio (BEC)

Tarkastelun keskiössä on vuorovaikuttamattomien bosonien kemiallinen potentiaali matalissa lämpötiloissa, ja se, miten hiukkasluku lasketaan. Yksihiukkastilan i miehityksen odotusarvo ei voi olla negatiivinen,

$$\langle n_i \rangle \geq 0, \quad (4.1)$$

joten bosoneille tästä seuraa - muista, että $\mu = \mu(T)$ -

$$\langle n_i \rangle = \frac{1}{e^{\beta(\epsilon_i - \mu)} - 1} \geq 0 \Leftrightarrow \mu - \epsilon_i = -k_B T \ln \left(\frac{1}{\langle n_i \rangle} + 1 \right) \leq 0 \Rightarrow \mu \leq \epsilon_i \quad \forall i. \quad (4.2)$$

Perustilan energia on $\epsilon_i = 0$, joten

Ideaalisten bosonien kemiallinen potentiaali $\mu \leq 0$.

Lasketaan seuraavaksi termodynamiikan hiukkasluku N . Kirjoitetaan summa yli tilojen integraalina käyttäen tilatiheyttä, ja katsotaan mihin se johtaa. *Jos* summan yli tilojen saa muuttaa integraaliksi, on bosonien lukumäärä lämpötilassa T

$$N = \langle N \rangle = \sum_i \langle n_i \rangle = \sum_i \frac{1}{e^{\beta(\epsilon_i - \mu)} - 1} \stackrel{\text{oletus}}{\approx} \int_0^\infty d\epsilon g(\epsilon) \frac{1}{e^{\beta(\epsilon - \mu)} - 1}. \quad (4.3)$$

Kiinnittämällä hiukkasluvun N voi tästä ratkaista kemiallisen potentiaalin $\mu = \mu(T)$. Jos lämpötilaa lasketaan, niin ratkaisuna saatava kemiallinen potentiaali kasvaa. Toisaalta äsken todistettiin, että $\mu \leq 0$, joten jossain lämpötilassa T_c tulee raja vastaan. Tämä tapahtuu tilanteessa $\mu = 0^-$, ja koska yhtälöllä (4.3) on vielä ratkaisu, saadaan selville **kriittinen lämpötila** T_c ,

$$N = \int d\epsilon g(\epsilon) \frac{1}{e^{\beta_c \epsilon} - 1}, \quad \beta_c := \frac{1}{k_B T_c}. \quad \text{Kriittinen lämpötila } T_c. \quad (4.4)$$

Lämpötilassa $T < T_c$ ei yhtälöllä (4.3) ole ratkaisua.

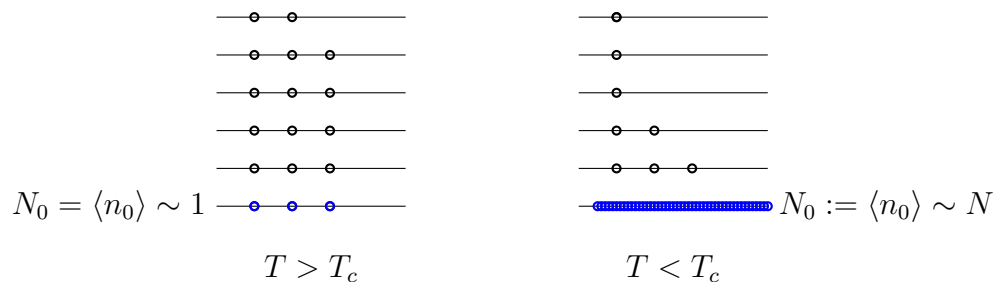
Perustilan miehityksen odotusarvoa $\langle n_0 \rangle$ kasvaa makroskooppiseksi, kun kemiallinen potentiaali lähestyy nollaa negatiiviselta puolelta,

$$\langle n_0 \rangle = \frac{1}{e^{-\beta\mu} - 1} \sim N, \text{ jos } \mu \sim 0^- . \quad (4.5)$$

Tilatiheysintegraali (4.3) ei ota huomioon perustilan makroskooppista miehitystä.

Bose-Einstein kondensaatio (BE-kondensaatio, BEC) (*Bose-Einstein condensation*)²
Perustilassa on makroskooppinen määrä bosoneja.

Alla on kaavamainen kuva tilojen miehityksistä ja makroskooppisen miehityksen synnystä.



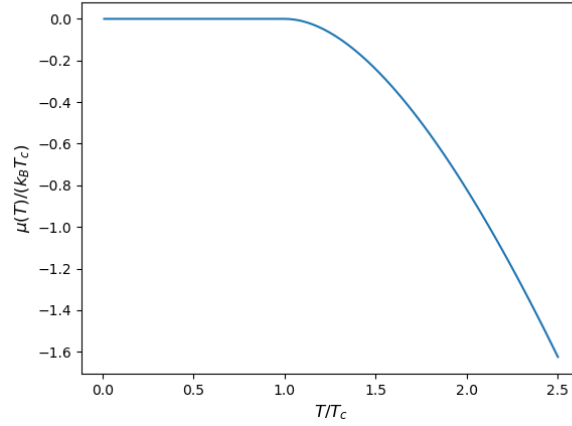
Miten hiukkasluku sitten pitäisi laskea? Yksinkertaisin tapa on ottaa perustilan miehitys erikseen ja laskea loput tilatiheydestä integroimalla,³

$$N \approx \underbrace{N_0(T)}_{\text{kondensoituneet hiukkaset}} + \underbrace{\int d\epsilon g(\epsilon) \frac{1}{e^{\beta(\epsilon - \mu(T))} - 1}}_{\text{“normaalit” hiukkaset}} . \quad (4.6)$$

BE-kondensaatiolämpötila T_c saadaan kaavasta (4.4), joka perustuu siihen, että lämpötilassa T_c kaikki hiukkaset ovat “normaaleja” hiukkasia ja kemiallinen potentiaali on rajalla $\mu = 0^-$.

2. Albert Einstein ja Satyendra Bose (1924).

3. Tämä ns. *semiklassinen approksimaatio* on usein erittäin tarkka, muttei eksakti.



Kuva 4.1: Ideaalisen bosonikaasun kemiallinen potentiaali hiukkasille laatikossa. Kuvassa on $\mu(T)$ yksiköissä $k_B T_c$. Tapaus $T > T_c$ on ratkaistu numeerisesti kaavasta (4.3) tilatiheydellä (3.194), ja tapauksessa $T < T_c$ on $\mu = 0^-$.

4.2 Ideaalisen Bosonikaasun Termodynamiikkaa

Suurkanoninen partitiofunktio, suuri potentiaali ja miehitys ovat (ks. (3.160) ja (3.162))

$$\mathcal{Z} = \prod_i \frac{1}{1 - e^{-\beta(\epsilon_i - \mu)}} \quad (4.7)$$

$$\Omega(T, V, \mu) = k_B T \sum_i \ln [1 - e^{-\beta(\epsilon_i - \mu)}] \quad (4.8)$$

$$\langle n_i \rangle = \frac{1}{e^{\beta(\epsilon_i - \mu)} - 1}. \quad (4.9)$$

Käytän jatkossa paljon fugasiteettia $z := e^{\beta\mu}$.

Lasketaan termodynaamisia suureita ideaaliselle bosonikaasulle tilavuudessa V . Yksihiukkasenergiat ovat $\epsilon_k = \frac{\hbar^2 k^2}{2m}$, ja spin-0 bosonien degeneraatio on $2S + 1 = 1$. Tilatiheys laskettiin aiemmin, ks. (3.194),

$$g(\epsilon) = \frac{V}{4\pi^2} \left(\frac{2m}{\hbar^2} \right)^{3/2} \epsilon^{1/2}. \quad (4.10)$$

Käsitellään summassa yli mikrotilojen perustila varmuuden vuoksi erikseen, ja loput tilat tila-

tiheysintegraalina. Suuri potentiaali on

$$\Omega(T, V, \mu) = k_B T \sum_i \ln [1 - e^{-\beta(\epsilon_i - \mu)}] \quad (4.11)$$

$$\begin{aligned} &= k_B T \ln [1 - e^{\beta\mu}] + k_B T \int_0^\infty d\epsilon g(\epsilon) \ln [1 - e^{-\beta(\epsilon - \mu)}] \\ &= k_B T \ln(1 - z) - \frac{V(k_B T)^{5/2}}{6\pi^2} \left(\frac{2m}{\hbar^2}\right)^{3/2} \int_0^\infty dx \frac{x^{3/2}}{z^{-1}e^x - 1}. \end{aligned} \quad (4.12)$$

Integraali on z :n funktio.

Integraalissa tehtiin muuttujanvaihto,

$$\begin{aligned} \Omega(T, V, \mu) &= k_B T \ln(1 - z) + \frac{V k_B T}{4\pi^2} \left(\frac{2m}{\hbar^2}\right)^{3/2} \int_0^\infty d\epsilon \epsilon^{1/2} \ln [1 - z e^{-\beta\epsilon}] \quad \left| x := \beta\epsilon \right. \\ &= k_B T \ln(1 - z) + \frac{V(k_B T)^{5/2}}{4\pi^2} \left(\frac{2m}{\hbar^2}\right)^{3/2} \int_0^\infty dx x^{1/2} \ln [1 - z^{-1}e^{-x}] \\ &= k_B T \ln(1 - z) - \frac{V(k_B T)^{5/2}}{6\pi^2} \left(\frac{2m}{\hbar^2}\right)^{3/2} \int_0^\infty dx x^{3/2} \frac{z e^{-x}}{1 - z e^{-x}} \\ &= k_B T \ln(1 - z) - \frac{V(k_B T)^{5/2}}{6\pi^2} \left(\frac{2m}{\hbar^2}\right)^{3/2} \int_0^\infty dx \frac{x^{3/2}}{z^{-1}e^x - 1}, \end{aligned} \quad (4.13)$$

Määritellään

Bose-integraali

$$g_p(z) := \frac{1}{\Gamma(p)} \int_0^\infty dx \frac{x^{p-1}}{z^{-1}e^x - 1} = \sum_{l=1}^\infty \frac{z^l}{l^p}. \quad (4.15)$$

Tämä on ns. **polylogaritmi**. Myös merkintää $\text{Li}_p(z)$ käytetään.

Bose-integraali esiintyy monissa kohta laskettavissa termodynaamisissa suureissa. BE-kondensaation rajalla $\mu = 0^-$, joten $z = 1$, ja Bose-integraali on

$$g_p(1) = \sum_{l=1}^\infty \frac{1}{l^p} := \zeta(p) \quad \text{Riemannin zetafunktio.} \quad (4.16)$$

Muutamia arvoja:

$$g_{3/2}(1) = \zeta(3/2) = 2.612375348685488343348567567924071630570800652... \quad (4.17)$$

$$g_{5/2}(1) = \zeta(5/2) = 1.341487257250917179756769693348612136623037629... \quad (4.18)$$

$$g_{7/2}(1) = \zeta(7/2) = 1.126733867317056646427812491854984272221996957... \quad (4.19)$$

$$g_{9/2}(1) = \zeta(9/2) = 1.054707510761454264022967288960280117272493832... , \quad (4.20)$$

ja $\Gamma(n) = (n-1)!$, puolilukuisilla argumenteilla

$$\Gamma(n/2) = \sqrt{\pi} \frac{(n-1)!!}{2^{(n-1)/2}} , \quad (4.21)$$

eli

$$\Gamma(1/2) = \sqrt{\pi} , \quad \Gamma(3/2) = \frac{\sqrt{\pi}}{2} , \quad \Gamma(5/2) = \frac{3\sqrt{\pi}}{4} , \quad \Gamma(7/2) = \frac{15\sqrt{\pi}}{8} . \quad (4.22)$$

Bose-integraalin avulla lausuttuna ideaalisen bosonikaasun suuri potentiaali on

$$\Omega(T, V, \mu) = k_B T \ln(1-z) - V(k_B T)^{5/2} \left(\frac{m}{2\pi\hbar^2} \right)^{3/2} g_{5/2}(z) \quad (4.23)$$

$$= k_B T \ln(1-z) - \frac{V k_B T}{\lambda_T^3} g_{5/2}(z) , \quad (4.24)$$

missä

$$\lambda_T := \sqrt{\frac{2\pi\hbar^2}{mk_B T}} \quad \text{terminen (de Broglie'n) aallonpituus} . \quad (4.25)$$

Terminen aallonpituus kertoo karkeasti ottaen, kuinka laajalle alueelle m -massaisen hiukkasen aaltofunktio ulottuu lämpötilassa T . Kvantti-ilmiöt tulevat merkittäviksi, jos λ_T on samaa suuruusluokkaa kuin hiukkasten välinen keskimääräinen etäisyys, koska silloin on todennäköistä, että hiukkaset pääsevät hyvin lähelle toisiaan (aaltopaketit menevät päällekkäin).

4.2.1 Bose-Einstein kondensaatiolämpötila

Hiukkasluku on (käytetään aputulosta $\frac{\partial}{\partial z} g_{5/2}(z) = \frac{1}{z} g_{3/2}(z)$)

$$N = z \frac{\partial \ln \mathcal{Z}}{\partial z} = -\beta z \frac{\partial \Omega}{\partial z} = \frac{z}{1-z} + \frac{V}{\lambda_T^3} g_{3/2}(z) := N_0 + \frac{V}{\lambda_T^3} g_{3/2}(z) , \quad (4.26)$$

missä $N_0 = N_0(T)$ on kondensoituneiden hiukkasten lukumäärä. Lämpötilassa $T < T_c$ on $\mu = 0^-$ ja ei-kondensoituneiden, “normaalien”, hiukkasten lukumäärä on ($g_{3/2}(1) = \zeta(3/2) \approx 2,61237$)

$$N - N_0 = \frac{V}{\lambda_T^3} \zeta(3/2) = V \zeta(3/2) \left(\frac{mk_B}{2\pi\hbar^2} \right)^{3/2} T^{3/2} \approx V \left(\frac{mk_B}{\hbar^2} \right)^{3/2} 0,166 \times T^{3/2}, \quad T < T_c.$$

(4.27)

Kuten aiemmin mainittiin, BE-kondensaatiolämpötila saadaan ehdosta, että lämpötilassa $T = T_c$ kaikki hiukkaset ovat “normaaleja” hiukkasia ja $\mu = 0^-$. Rajalla $T = T_c$ on $N_0 = 0$, joten kondensaatti syntyy, kun lämpötila alittaa kriittisen lämpötilan

$$T_c = \frac{2\pi\hbar^2}{mk_B} \zeta(3/2)^{-2/3} \left(\frac{N}{V} \right)^{2/3} \approx \frac{\hbar^2}{mk_B} 3,31 \times \left(\frac{N}{V} \right)^{2/3}.$$

(4.28)

Tästä voi päätellä, että kondensaatin voi synnyttää ainakin kahdella tavalla:

- Pidetään bosonikaasun tiheys N/V vakiona, ja jäädytetään kaasua, kunnes $T \leq T_c$.
- Pidetään bosonikaasun lämpötila T vakiona, ja kasvatetaan kaasun tiheyttä N/V , kunnes kriittinen lämpötila on noussut niin paljon, että $T_c \geq T$.

Identtisten hiukkasten vaihtosykli ja BE-kondensaatio

Pidetään hiukkasluku N vakiona. Jos BE-kondensaatio saadaan aikaan tiheyttä kasvattamalla, niin on olemassa kriittinen tilavuus hiukkasta kohti V_c/N , jonka alapuolella BE-kondensaatio tapahtuu. Kaavasta (4.27) seuraa, että

$$N = \frac{V_c}{\lambda_{T_c}^3} g_{3/2}(1) \Leftrightarrow \frac{V_c}{N} = \frac{1}{g_{3/2}(1)} \lambda_{T_c}^3,$$

(4.29)

josta seuraa, että BE-kondensaatiossa hiukkasten keskimääräinen etäisyys on suuruusluokkaa λ_{T_c} . Jos tämä ehto täyttyy, alkavat hiukkasten aaltofunktiot alkavat mennä päällekkäin, ja hiukkaset voivat vaihtaa paikkaa keskenään identtisten hiukkasten tapaan. Tämä hiukkasvaihto saattaa jatkua seuraavan kanssa jne., kunnes BE-kondensaatiolämpötilassa syntyy makroskooppisia vaihtosyklejä.

Kaikki Bose-Einstein kondensoituneet bosonit ovat samassa yksihiukkasstilassa, t.s. niillä on sama aaltofunktio.



Kuva 4.2: Bosonien aaltofunktio korkeassa lämpötilassa (yläkuva) ei ulotu bosonista toiseen, mutta matalassa lämpötilassa (alakuva) ulottuu, ja bosonien vaihtosyklistä voi tulla makroskooppisen mittainen. Kaikilla vaihtosykin bosoneilla on sama perustilan aaltofunktio, toisin sanoen se on *makroskooppinen aaltofunktio* (kattaa helposti vaikkapa kuutiometrin tilavuuden). Vaihtosykliä käsiteltiin myös polkuintegraalien yhteydessä kappaleessa 3.3.1.

Kuinka suuri osa hiukkasista on BE-kondensaatissa?

Edellä saatiin tulokset

$$N - N_0 = \text{vakio} \times T^{3/2} \quad , \quad \text{kun } T < T_c \quad (4.30)$$

$$N = \text{vakio} \times T_c^{3/2} \quad , \quad (4.31)$$

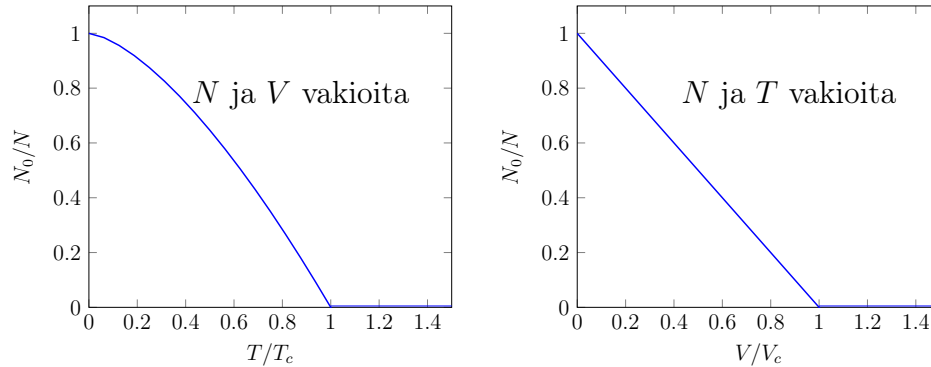
missä vakio on sama (!), joten ideaalisen bosonikaasun **kondensaattiosuus** (*condensate fraction*) on

$$\frac{N_0}{N} = 1 - \frac{N - N_0}{N} = 1 - \frac{\text{vakio} \times T^{3/2}}{\text{vakio} \times T_c^{3/2}} = 1 - \left(\frac{T}{T_c}\right)^{3/2} . \quad (4.32)$$

Jos lämpötilaa ja hiukkaslukua pidetään vakiona, mutta tilavuutta muutetaan, on

$$\frac{N_0}{N} = 1 - \frac{V}{V_c} \quad , \quad (4.33)$$

missä kriittisessä tilavuudessa V_c saavutetaan kriittinen hiukkastiheys, $\rho_c = N/V_c$.



Hiukkasten välinen vuorovaikutus vähentää kondensoituneiden bosonien määrää N_0 (*condensate depletion*). Heikkoa vuorovaikutusta riittää kuvaamaan vain yksi pieni parametri, **siron-****tapituus** (*scattering length*) a , jonka avulla vaikutus lämpötilassa $T = 0$ on⁴

$$N_0 = N \left(1 - \frac{8}{3} \left(\frac{Na^3}{V\pi} \right)^{1/2} + \dots \right). \quad (4.34)$$

⁴He supraneste ja BE-kondensaatio

⁴He -atomit ovat bosoneja (täydet elektronikuoret), ja ⁴He nesteen hiehumispiste on 4,22 K. Lämpötilassa $T_\lambda = 2,17$ K tapahtuu ns. lambda-transitio, jonka alapuolella neste on supranestettä.⁵ Sijoittamalla ideaalisen bosonikaasun yhtälöihin ⁴He-nesteen parametrit ($m = 6,647 \times 10^{-27}$ kg, $v = 27,6$ cm³/mol.), saa BE-kondensaatiolämpötilaksi $T_c = 3,14$ K, mikä on aika lähellä lämpötilaa T_λ . Tämän perusteella oli luonnollista olettaa, että ⁴He supranesteisyyden ja BE-kondensaation välillä on jokin yhteys. Silti jäljelle jäi pieni epäily siitä, voiko BE-kondensaatiota edes tapahtua ⁴He-nesteen kaltaisessa vahvasti vuorovaikuttavassa systeemissä. Ongelman ratkaisi 1950-luvulla Richard Feynman, joka todisti että ⁴He nesteessä tapahtuu BE-kondensaatio hiukkasten välisestä vuorovaikutuksesta huolimatta. Myöhemmin neutronisirontamittausten avulla on todistettu yksikäsitteisesti, että ⁴He nesteen perustilan miehitys muuttuu makroskooppiseksi täsmälleen siinä lämpötilassa, jossa aine muuttuu supranesteeksi.

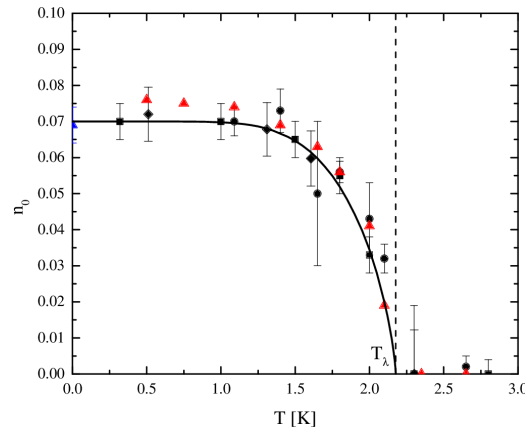
Kuten aiemmin todettiin, kaikki Bose-Einstein kondensoituneet bosonit ovat samassa tilassa, eli niillä on sama yksihiukkasaaltofunktio. Lämpötilan T_λ alapuolella ⁴He neste voidaan jakaa kondensoituneisiin atomeihin ja “normaaleihin” atomeihin, mutta vuorovaikutuksen takia on hyödyllisempää ajatella nesteen olevan supranestettä ja normaalinestettä; tämä on ns. kaksinestemalli. Jos ⁴He nestettä laittaa toruksen muotoiseen säiliöön voi tehdä kaksi mielenkiitoista havaintoa:⁷

4. Bogoliubovin teorian tulos, esim. I. Bloch, J. Dalibard ja W. Zwerger, Rev. Mod. Phys. 80, 885 (2008).

5. Kapitsa ja riippumattomasti Allen ja Misener v. 1937

6. T. R. Prisk, M. S. Bryan, P. Sokol, G. E. Granroth, S. Moroni ja M. Boninsegni, J. of Low Temp. Phys. 189, 158-184 (2017); 1703.03018.pdf @arxiv.org.

7. A. J. Leggett, Low Temperature Physics, Proceedings of Blydepoort South Africa, 1991, edited by M. J. R. Hoch and R. H. Lemmer (Springer-Verlag, Berlin, 1991).



Kuva 4.3: ${}^4\text{He}$ supranesteen kondensaattiosuus $n_0 := N_0/N$ lämpötilan funktiona. Ympyrät ovat neutronien Compton-sironnalla saatuja mittaustuloksia, kolmiot Monte-Carlo simulaatioiden tuloksia, ja yhtenäinen käyrä on yksinkertaisen teorian antama tulos (Giorgini, Pitaevskii ja Stringari: T_λ ja $n_0(T = 0) = 0.07$ on kiinnitetty). Vuorovaikutuksen vuoksi alle 10 % atomeista on kondensaatista.⁶

- Pyöritetään torusta hitaasti lämpötilassa $T > T_\lambda$ ja annetaan sen sitten pyöriä itseksään. Neste alkaa pyöriä toruksen mukana. Lasketaan lämpötilaa alle T_λ :n, jolloin supraneste ja normaalineste alkavat liikkua toisistaan riippumatta. Torus alkaa pyöriä nopeammin. Selitys: supraneste pyörii hitaammin, ehkä jopa pysähtyy. Kulmaliikemäärän säilymislain mukaan normaalineste, joka pyörii toruksen mukana, pyörii nopeammin. Tämä vastaa suprajohteiden Meissnerin ilmiötä.
- Pyöritetään torusta nopeasti lämpötilassa $T > T_\lambda$. Lasketaan lämpötilaa alle T_λ :n ja sen jälkeen pysäytetään torus. Normaalinesteen kitka toruksen seinämien kanssa pysäyttää normaalinesteen liikkeen. Päästetään torus irti ja nostetaan lämpötilaa T_λ :n yläpuolelle, jolloin torus alkaa jälleen pyöriä itseksään. Selitys: Supraneste jatkoi pyörimistään toruksen pysäyttämisen jälkeenkin (voi pyöriä hyvin pitkään, vuosia), ja kulmaliikemäärän säilymislain mukaan lämmittäessä syntynyt normaalineste alkaa pyöriä, pyörittäen mukanaan torusta. Supranesteen kitkaton virtaus vastaa suprajohteiden häviötöntä virtaa.

4.2.2 Ideaalisen bosonikaasun paine, sisäenergia ja lämpökapasiteetti

Tyypillisesti suureita on helpompi laskea BE-kondensaatiolämpötilan alapuolella kuin yläpuolella. Syynä on kemiallisen potentiaalin lämpötilariippuvuus,

$$\mu(T) = \begin{cases} 0^- & (T < T_c) \\ \text{ratkaistaan ehdosta, että hiukkasia on } N & (T > T_c) . \end{cases} \quad (4.35)$$

Fugasiteetille ehdot ovat

$$\begin{cases} z & = 1 & (T < T_c) \\ g_{3/2}(z) & = \lambda_T^3 \frac{N}{V} & (T > T_c) . \end{cases} \quad (4.36)$$

Homogeenisen systeemin paine on

$$P = -\frac{\Omega}{V} = -k_B T \frac{\ln(1-z)}{V} + \frac{k_B T}{\lambda_T^3} g_{5/2}(z) . \quad (4.37)$$

Perustilan miehitys lämpötilassa $T < T_c$ on (käytetään hyväksi tietoa $\mu = 0^-$)

$$N_0 \equiv \langle n_0 \rangle = \frac{1}{e^{-\beta\mu} - 1} \approx \frac{1}{1 - \beta\mu - 1} \approx -\frac{1}{\beta\mu} , \quad (4.38)$$

joten makroskooppinen miehitys tarkoittaa, että $N_0 \sim N$ ja

$$-\frac{1}{\beta\mu} \sim N \Rightarrow z = e^{\beta\mu} \approx 1 + \beta\mu \sim 1 - \frac{1}{N} \Rightarrow \ln(1-z) \sim \ln \frac{1}{N} = -\ln N . \quad (4.39)$$

Kondensoituneet hiukkaset eivät aiheuta painetta, koska

$$\frac{\ln(1-z)}{V} \sim -\frac{\ln N}{V} \rightarrow 0 \text{ termodynaamisella rajalla} . \quad (4.40)$$

BE-kondensaatio vaikuttaa kaasun paineeseen siten, että mitä enemmän hiukkasia kondensoituu, sitä vähemmän jää painetta aiheuttavia hiukkasia. Termodynaamisella rajalla paine on

$$P = \frac{k_B T}{\lambda_T^3} g_{5/2}(z) = \begin{cases} \frac{k_B T}{\lambda_T^3} g_{5/2}(1) = \text{vakio} \times T^{5/2} & (T < T_c) \\ \frac{k_B T}{\lambda_T^3} g_{5/2}(z) & (T > T_c) \end{cases} . \quad (4.41)$$

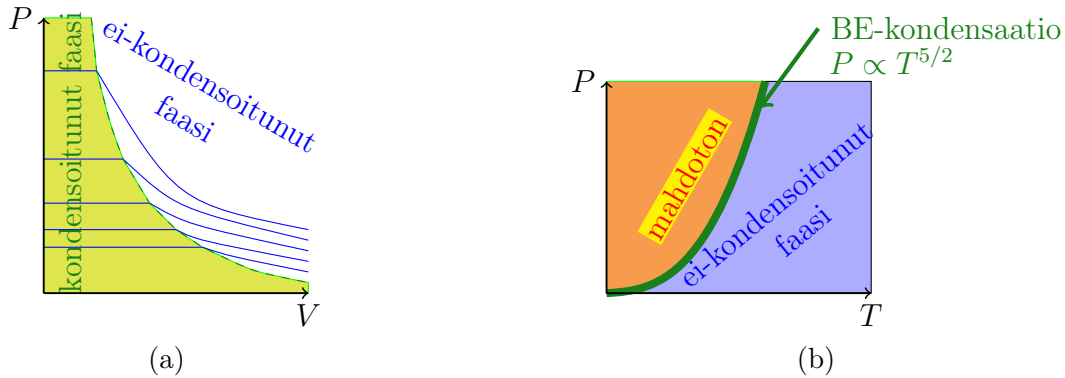
Tämä on mielenkiintoinen tulos:

Kriittisen lämpötilan alapuolella ideaalisen bosonikaasun paine ei riipu tilavuudesta.

Siksi kriittisen lämpötilan alapuolella ideaalisen bosonikaasun kokoonpuristuvuus on ääretön,

$$\left(\frac{\partial P}{\partial V} \right)_{T,N} = 0 \Rightarrow \kappa_T = -\frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial P} \right)_{T,N} = \infty \quad (T < T_c) . \quad (4.42)$$

BE-kondensaattiin ei liity energiaa, entropiaa, eikä painetta.



Kuva 4.4: Ideaalisen bosonikaasun faasidiagrammeja. (a) Muutamia $P(V)$ -isotermejä, ylemmillä käyrillä on korkeampi lämpötila. (b) Ideaalinen bosonikaasu näyttää (P, T) -tasossa aika omalaatuiselta. Kriittisen käyrän yläpuoli ei ole saavutettavissa. Jos tilavuutta pienennetään vakio­lämpötilassa (N vakio), niin paine kasvaa, kunnes BE-kondensaatio alkaa, jolloin paine ei enää riipu tilavuudesta, joten rajakäyrän $P = \text{vakio} \times T^{5/2}$ yläpuolelle ei voi päästä.

Yhtälöistä (4.41), (4.26) ja (4.32) saa ideaalisen bosonikaasun (P, V, T) tilayhtälön (joka ei ole erityisen kiinnostava),

$$PV = Nk_B T \left(1 - \frac{N_0}{N} \right) \frac{g_{5/2}(z)}{g_{3/2}(z)} \quad (4.43)$$

$$= \begin{cases} Nk_B T \frac{g_{5/2}(z)}{g_{3/2}(z)} & , \text{ kun } T > T_c \\ Nk_B T \left(\frac{T}{T_c} \right)^{3/2} \frac{g_{5/2}(1)}{g_{3/2}(1)} & , \text{ kun } T < T_c \end{cases} . \quad (4.44)$$

Sisäenergia on

$$U = - \left(\frac{\partial \ln \mathcal{Z}}{\partial \beta} \right)_{\mu, V} = \left(\frac{\partial(\beta\Omega)}{\partial \beta} \right)_{\mu, V} = \frac{3}{2} \frac{V k_B T}{\lambda_T^3} g_{5/2}(z) , \quad (4.45)$$

josta saadaan tulos

$$U = Nk_B \begin{cases} \frac{3}{2} \frac{g_{5/2}(1)}{g_{3/2}(1)} \frac{T^{5/2}}{T_c^{3/2}} \approx 0.771 \times \frac{T^{5/2}}{T_c^{3/2}} & (T < T_c) \\ \frac{3}{2} \frac{g_{5/2}(z)}{g_{3/2}(z)} T & (T > T_c) \end{cases} . \quad (4.46)$$

Sisäenergian johto tarkemmin:

$$U = - \left(\frac{\partial \ln \mathcal{Z}}{\partial \beta} \right)_{\mu, V} = \frac{3}{2} \frac{V k_B T}{\lambda_T^3} g_{5/2}(z) = \frac{3}{2} N k_B T \frac{g_{5/2}(z)}{g_{3/2}(z)} \frac{V}{N \lambda_T^3} g_{3/2}(z). \quad (4.47)$$

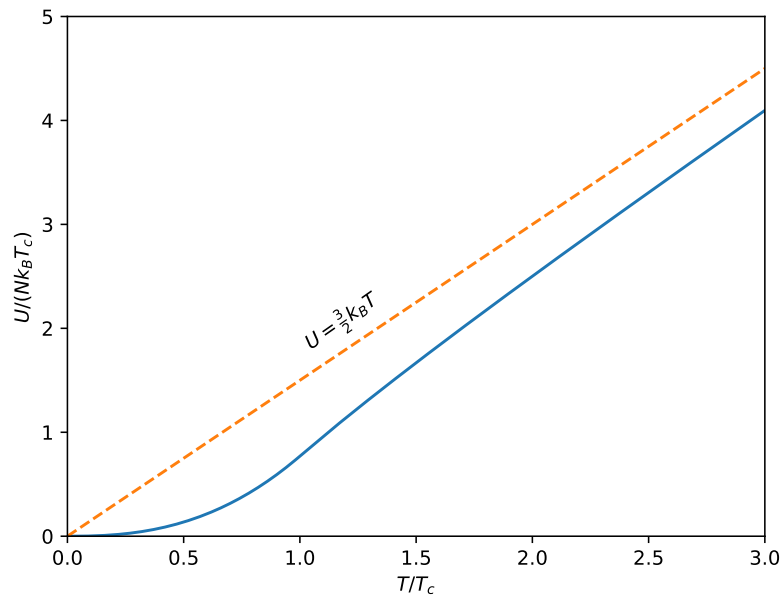
Kriittisen lämpötilan alapuolella $g_{3/2}(1) = \lambda_{T_c} \frac{N}{V}$, jossa ei ole tekijää λ_T , ja saadaan kaksi tapausta,

$$\frac{V}{N \lambda_T^3 g_{3/2}(z)} = \begin{cases} \frac{V}{N \lambda_{T_c}^3} g_{3/2}(1) \frac{\lambda_{T_c}^3}{\lambda_T^3} = \left(\frac{T}{T_c} \right)^{3/2} & (T < T_c) \\ 1 & (T > T_c), \end{cases} \quad (4.48)$$

Koska $\lambda_T = \text{vakio} \times T^{-3/2}$, tästä seuraa yhtälö (4.46).

Vertailemalla U :n ja P :n lausekkeita huomataan, että homogeenisessa aineessa paineen ja energiatiheyden välillä on yksinkertainen relaatio:

$$P = \frac{2}{3} \frac{U}{V} \quad \text{ideaalinen bosonikaasu.} \quad (4.49)$$

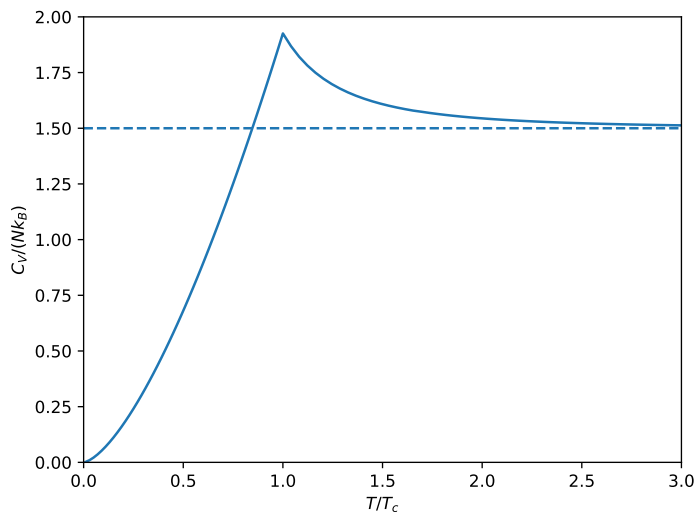


Kuva 4.5: Ideaalisen bosonikaasun sisäenergia U suurkanonisessa joukossa. Katkoviiva on klassinen raja $U = \frac{3}{2} N k_B T$ (yksiköissä $N k_B T_c$). Käyrän kulmakerroin on $C_V(T) = \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_V$, ks. kuva (4.6). Bosonikaasun sisäenergia ja paine ovat aina alle klassisen ideaalikaasun arvojen.

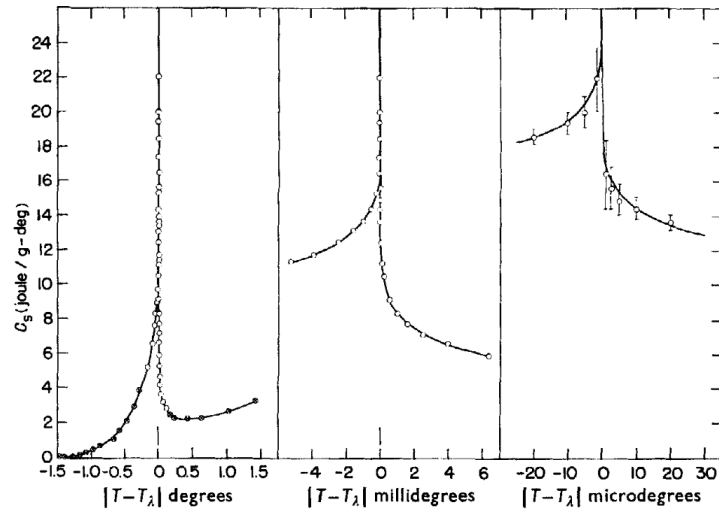
Lämpökapasiteetti on

$$\frac{C_V}{Nk_B} = \begin{cases} \frac{15}{4} \frac{g_{5/2}(1)}{g_{3/2}(1)} \left(\frac{T}{T_c}\right)^{3/2} \approx 1,926 \times \left(\frac{T}{T_c}\right)^{3/2} & (T \leq T_c) \\ \frac{15}{4} \frac{g_{5/2}(z)}{g_{3/2}(z)} - \frac{9}{4} \frac{g_{3/2}(z)}{g_{1/2}(z)} & (T > T_c) \end{cases}, \quad (4.50)$$

missä z ratkaistaan implisiittisestä yhtälöstä $g_{3/2}(z) = \frac{N}{V} \lambda_T^3$. Rajalla $T \gg T_c$ saadaan klassisen ideaalikaasun tulos $C_V = 3/2 Nk_B$. Ideaalisen bosonikaasun $C_V(T)$ käy yli tämän rajan ja on suurimmillaan $1,926 Nk_B$. Käyrä $C_V(T)$ on jatkuva, mutta sen derivaatta $\frac{\partial C_V(T)}{\partial T}$ on epäjatkuva.



Kuva 4.6: Ideaalisen bosonikaasun lämpökapasiteetti (suurkanoninen joukko). Katkoviiva on klassinen raja $C_V = \frac{3}{2} Nk_B$.



Kuva 4.7: ${}^4\text{He}$ kvanttinesteen ominaislämpö. ${}^8\text{P}$ iikin muodon vuoksi ${}^4\text{He}$:n faasimuutosta supra-nesteeksi nimitetään lambda-transitioksi, $T_\lambda = 2,172(2)$ K. Pystyakselin merkinnässä C_s viittaa alaindeksi S siihen, että ominaislämpö on mitattu helium-nesteelle saturoituneessa kaasussa - toisin sanoen neste on säiliössä, jossa on myös helium-kaasua niin paljon kuin sinne voi termodynaamisessa tasapainossa haihtuu. Neste on tämän saturoituneen kaasun paineessa, SVP (Saturated Vapor Pressure).

8. M. J. Buckingham ja W. M. Fairbank, Progr. in Low Temp. Phys. Volume 3, 80-112 (1961). Osaa yli 1,5 K datapisteistä oli mittaamassa suomalainen kylmäfysiikan pioneeri Olli Lounasmaa, joka perusti Teknillisen korkeakoulun Kylmälaboratorion vuonna 1965.

Aputuloksia:

$$\frac{dg_p(z)}{dz} = \frac{d}{dz} \sum_{l=1}^{\infty} \frac{z^l}{l^p} = \sum_{l=1}^{\infty} \frac{lz^{l-1}}{l^p} = z^{-1}g_{p-1}(z) \quad (4.51)$$

$$\left(\frac{\partial(\lambda_T^3)}{\partial T} \right)_V = -\frac{3}{2T} \lambda_T^3 \quad (4.52)$$

$$g_{3/2}(z) = \lambda_T^3 \frac{N}{V} \Rightarrow \left(\frac{\partial z}{\partial T} \right)_V = -\frac{3}{2T} \lambda_T^3 \frac{N}{V} \frac{1}{z^{-1}g_{1/2}(z)} = -\frac{3}{2T} z \frac{g_{3/2}(z)}{g_{1/2}(z)} \quad (T > T_c). \quad (4.53)$$

Lämpökapasiteetti on

$$C_V = \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_V = \left(\frac{\partial \left(\frac{3}{2} \frac{V k_B T}{\lambda_T^3} g_{5/2}(z) \right)}{\partial T} \right)_V \quad (4.54)$$

$$= \frac{3}{2} V k_B \left(\frac{1}{\lambda_T^3} g_{5/2}(z) - \frac{T}{(\lambda_T^3)^2} g_{5/2}(z) \left(\frac{\partial(\lambda_T^3)}{\partial T} \right)_V + \frac{T}{\lambda_T^3} \left(\frac{\partial g_{5/2}(z)}{\partial T} \right)_V \right) \quad (4.55)$$

$$= \frac{3}{2} V k_B \left(\frac{1}{\lambda_T^3} g_{5/2}(z) + \frac{T}{(\lambda_T^3)^2} g_{5/2}(z) \frac{3}{2T} \lambda_T^3 + \frac{T}{\lambda_T^3} z^{-1} g_{3/2}(z) \left(\frac{\partial z}{\partial T} \right)_V \right) \quad (4.56)$$

$$= \frac{3}{2} \frac{V k_B}{\lambda_T^3} \left(\frac{5}{2} g_{5/2}(z) + g_{3/2}(z) \left(\frac{\partial z}{\partial T} \right)_V \right) \quad (4.57)$$

$$= \frac{3}{2} N k_B \frac{V}{N \lambda_T^3} g_{3/2}(z) \left(\frac{5}{2} \frac{g_{5/2}(z)}{g_{3/2}(z)} + \left(\frac{\partial z}{\partial T} \right)_V \right). \quad (4.58)$$

Jos $T < T_c$, niin $\left(\frac{\partial z}{\partial T} \right)_V = 0$, muulloin käytetään aputuloksen kaavaa. Myös sinisellä merkitylle tekijälle saatiin aiemmin kaksi mahdollisuutta. Käyrä $C_V(T)$ on jatkuva, koska

$$g_{3/2}(1) = \zeta(3/2) \approx 2,612 \quad (4.59)$$

$$g_{1/2}(1) = \zeta(1/2) = \sum_{l=1}^{\infty} \frac{1}{l^{1/2}} = \infty, \quad (4.60)$$

joten lähestyttäessä T_c :tä yläpuolelta $C_V(T)$:n toinen termi lähestyy nollaa.

4.2.3 Ohjeita käytännön numeerisiin ratkaisuihin

Nämä ohjeet *eivät kuulu kurssin vaatimuksiin*, joten voit halutessasi jättää tämän luvun väliin.

Tässä annettujen ohjeiden tarkoitus on kertoa perusteellisesti, miten $\mu(T)$ vakiotiheydessä, $P(V)$ isotermit, ja $P(T)$ isokoorit voidaan laskea. Kirjoitin ohjeet myös siksi, etten itse unohtaisi miten tein kuvia.

$\mu(T)$ -käyrä vakiotiheydessä

Kriittisen lämpötilan yläpuolella μ , eli $z = e^{\beta\mu}$, on ratkaistava yhtälöstä (4.26)

$$g_{3/2}(z) = \lambda_T^3 \frac{N}{V} . \quad (4.61)$$

Usein halutaan laskea termodynamiikkaa olettamalla, että käsiteltävä hiukasmäärä, eli $N := \langle N \rangle$ pidetään vakiona. Toisaalta emme halua antaa N :lle tarpeettomasti tiettyä arvoa, joten kiinnitetään se T_c :n avulla ja edellä olleen yhtälön avulla ($z(T_c) = 1$),

$$N = \frac{V}{\lambda_{T_c}^3} g_{3/2}(1) = \frac{V}{\lambda_T^{3/2}} g_{3/2}(z) \Rightarrow g_{3/2}(z) = \frac{\lambda_T^3}{\lambda_{T_c}^3} g_{3/2}(1) = \left(\frac{T_c}{T} \right)^{3/2} g_{3/2}(1) . \quad (4.62)$$

Tämä kiinnitti itse asiassa tiheyden N/V ja kaikki λ_T :ssä esiintyvät vakiot hävisivät. Lämpötilaa kannattaa mitata T_c :n suhteen, eli asettaa $T_c = 1$, silloin kullakin T :n arvolla voi numeerisesti hakea funktion

$$f(z) := T^{3/2} g_{3/2}(z) - g_{3/2}(1) \quad \text{dimensioton } T \quad (4.63)$$

nollakohdan, alkuarvoksi voi laittaa esim. $z = 0.999$ (muista, että $\mu < 0$). Bose-integraalin laskemiseen voi käyttää `mpmath` modulin funktiota `polylog()`.⁹ Tuloksena on kuvassa (4.1) esitetty käyrä $\mu(T)$, kun tiheys N/V on vakio. (Linkki Python-ohjelmaan).

$P(V)$ -isotermit

Isotermin $P(V)$, kun N on vakio ja $T > T_c$, saa yhtälöstä (4.44),

$$P = \frac{N}{V} k_B T \frac{g_{5/2}(z)}{g_{3/2}(z)} . \quad (4.64)$$

9. Funktio `polylog()` jatkaa tulosta analyyttisesti epäfysikaalisilla arvoilla $z > 1$ ja palauttaa kompleksiluvun; tätä kannattaa varoa. Epätarkempia Bose-integraalin arvoja saa suoraan integroimalla (esim. välillä $0.1 \rightarrow 100.0$), tai käyttäen summakaavaa, kunhan ottaa mukaan hyvin monta termiä (silti epätarkka).

Yllä huomasimme, että T_c ja tiheys N/V riippuvat toisistaan. Nyt N on vakio ja V muuttuu, joten $T_c = T_c(V)$. Kriittisen lämpötilan sijaan oleellisempi suure on nyt kriittinen tilavuus (4.29), joka riippuu isotermistä,

$$V_c = N \frac{1}{g_{3/2}(1)} \lambda_T^3 \propto T^{-3/2} . \quad (4.65)$$

Emme kuitenkaan aseta $V_c = 1$, koska emme halua käyriä $P(V/V_c)$, joilla V -akselin mittakaava vaihtuisi isotermiltä toiselle ja kuvaa olisi vaikea tulkita. Otetaan siis vertailupisteiksi *kiinteät* arvot V_0 ja T_0 , jolloin

$$V_c = V_0 \left(\frac{T}{T_0} \right)^{-3/2} . \quad (4.66)$$

Fugasiteetti saadaan ehdosta

$$g_{3/2}(z) = \lambda_T^3 \frac{N}{V} , \quad g_{3/2}(1) = \lambda_T^3 \frac{N}{V_c} , \quad (4.67)$$

joten

$$g_{3/2}(z) = \frac{V_c}{V} g_{3/2}(1) = \frac{V_0}{V} \left(\frac{T}{T_0} \right)^{-3/2} g_{3/2}(1) . \quad (4.68)$$

Otetaan samalla periaatteella paineen yksiköksi kiinteä arvo $P_0 := P(T_0, V_0)$, eli paine isotermillä T_0 tilavuudessa $V_0 = V_c$; silloin $z = 1$, ja saamme

$$P_0 = \frac{N}{V_0} k_B T_0 \frac{g_{5/2}(1)}{g_{3/2}(1)} . \quad (4.69)$$

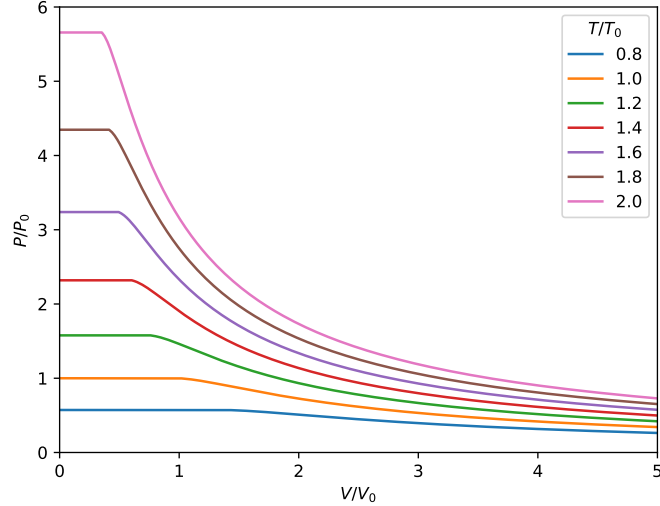
Näissä yksiköissä paine on

$$P = \frac{N}{V} k_B T \frac{g_{5/2}(z)}{g_{3/2}(z)} = P_0 \frac{V_0}{V} \frac{T}{T_0} \frac{g_{5/2}(z)}{g_{5/2}(1)} \frac{g_{3/2}(1)}{g_{3/2}(z)} . \quad (4.70)$$

Numeerista ratkaisua varten voimme valita $V_0 = 1$, $T_0 = 1$ ja $P_0 = 1$, jolloin ratkaistavaksi jää dimensiottomat yhtälöt

$$g_{3/2}(z) = V^{-1} T^{-3/2} g_{3/2}(1) \quad (4.71)$$

$$P = V^{-1} T \frac{g_{5/2}(z)}{g_{5/2}(1)} \frac{g_{3/2}(1)}{g_{3/2}(z)} \quad \text{dimensiottomat } P, V, T . \quad (4.72)$$



Kuva 4.8: Ideaalisen bosonikaasun $P(V)$ isotermejä. Tilavuutta pienennettäessä tasanne $P = \text{vakio}$ alkaa kriittisessä tilavuudessa, joka kuvassa valituilla yksiköillä on $V_c = V_0(T/T_0)^{-3/2}$. (Linkki Python-ohjelmaan)

$P(T)$ -isokoorit

Tarkastellaan jotakin isokooria, eli $V = \text{vakio}$. Kun T pienenee, niin P laskee, kunnes kriittisessä lämpötilassa paine saavuttaa rajakäyrän $P = \text{vakio} \times T^{5/2}$, eikä rajakäyrältä enää päästä pois vaikka lämpötilaa laskettaisiin lisää. Jos mennään kylmempään suuntaan T_c :n alapuolella, niin ainoastaan kondensoituneiden bosonien määrä kasvaa, mutta koska kondensaatissa bosonien liikemäärä $p = 0$, ne eivät lainkaan vaikuta paineeseen törmäilemällä astian seiniin.

Kullekin isokoorille T_c saadaan ratkaisemalla tuttu yhtälö

$$g_{3/2}(1) = \lambda_{T_c}^3 \frac{N}{V} . \quad (4.73)$$

Paine on

$$P = \frac{N}{V} k_B T \frac{g_{5/2}(z)}{g_{3/2}(z)} = \frac{k_B T}{\lambda_{T_c}^3} \frac{g_{5/2}(z)}{g_{3/2}(z) g_{3/2}(1)} . \quad (4.74)$$

Paineen yksiköksi ei kannata valita painetta $P(T_c)$, koska T_c on eri kullekin isokoorille, ja paine-akselin mittakaava vaihtuisi isokoorilta toiselle. Normaalifaasissa

$$g_{3/2}(z) = \lambda_T^3 \frac{N}{V} , \quad (4.75)$$

joten paine on

$$P = \frac{N}{V} k_B T \frac{g_{5/2}(z)}{g_{3/2}(z)} = \frac{k_B T}{\lambda_T^3} g_{5/2}(z) = \frac{k_B T}{\lambda_T^3} g_{5/2}(z) . \quad (4.76)$$

Normaalifaasin ja kondensoituneen faasin rajalla $z = 1$, ja kuten mainittiin, paine ei tällä rajalla enää riipu tilavuudesta. Siksi isokoorista riippumattomaksi kiinteäksi vertailupaineeksi voidaan valita faasien rajakäyrältä lämpötilan T_0 paine, joka on

$$P_0 = \frac{k_B T_0}{\lambda_{T_0}^3} g_{5/2}(1) . \quad (4.77)$$

Normaalifaasin paine on nyt

$$P = P_0 \frac{T}{T_0} \frac{\lambda_{T_0}^3}{\lambda_T^3} \frac{g_{5/2}(z)}{g_{5/2}(1)} = P_0 \left(\frac{T}{T_0} \right)^{5/2} \frac{g_{5/2}(z)}{g_{5/2}(1)} . \quad (4.78)$$

Valitaan vertailutilavuus V_0 siten, että

$$g_{3/2}(z) = \lambda_T^3 \frac{N}{V} = \left(\frac{T_0}{T} \right)^{3/2} \frac{V_0}{V} \quad (4.79)$$

Numeerista ratkaisua varten voimme valita $T_0 = 1$, $V_0 = 1$ ja $P_0 = 1$, jolloin ratkaistavaksi jää dimensiottomat yhtälöt

$$g_{3/2}(z) = T^{-3/2} V^{-1}$$

$$g_{3/2}(1) = T_c^{-3/2} V^{-1} \Leftrightarrow T_c = (V g_{3/2}(1))^{3/2}$$

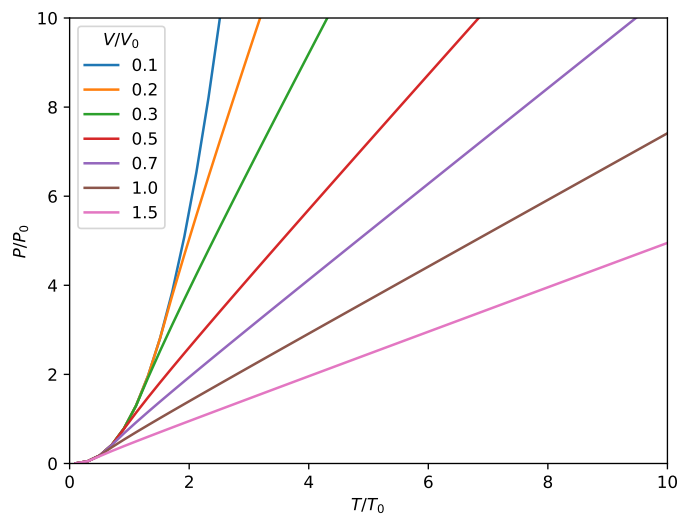
$$P = T^{5/2} \frac{g_{5/2}(z)}{g_{5/2}(1)}$$

normaalifaasi, dimensiottomat P, V, T .

(4.80)

(4.81)

(4.82)



Kuva 4.9: Ideaalisen bosonikaasun $P(T)$ isokooreja. Rajakäyrä on kuvan yksiköissä $P = T^{5/2}$ (käytännössä kuvan pienimmän tilavuuden käyrä). Rajakäyrän yläpuolta ei voi saavuttaa, vrt. kuva (4.4). (Linkki Python-ohjelmaan)

4.2.4 Yksi hiukkanen laatikossa

Perustilan tärkeys tulee esiin jo yhden hiukkasen tapauksessa. Yhdelle hiukkaselle on samantekevää, onko se bosoni vai fermioni, silti laskenta ilman perustilan huomioimista menee pieleen kummassakin tapauksessa. Tämä johtuu siitä, että rajalla $T \rightarrow 0$ hiukkasen täytyy päätyä yksittäiseen tilaan, jotta entropia menisi Nernstin teoreeman mukaisesti nolnaan. Jos tiloja kuitenkin käsittelee vain tilatiheytenä, niin yksittäinen tila ei missään lämpötilassa erotu joukosta, eikä entropia mene nolnaan.

Summa yli mikrotilojen on sama kuin summa yli \mathbf{k} -tilojen ja kunkin \mathbf{k} -tilan spintilojen. Jos summattava ei riipu spinistä, antaa spin-tilojen yli summaus pelkästään degeneraatiotekijän $2S + 1$. Käytän tässä $S = 0$ -bosonien degeneraatiota $2S + 1 = 1$. Laatikossa, jonka tilavuus on L^3 , tarkka partitiofunktio on

$$Z_1 = \sum_i e^{-\beta\epsilon_i} = \sum_{\text{spin-tilat}} \sum_{\mathbf{k}} e^{-\beta\epsilon_{\mathbf{k}}} = (2S + 1) \sum_{\mathbf{k}} e^{-\beta\epsilon_{\mathbf{k}}} = \sum_{i_1=1}^{\infty} \sum_{i_2=1}^{\infty} \sum_{i_3=1}^{\infty} e^{-\beta \frac{\hbar^2}{2m} \left(\frac{\pi}{L}\right)^2 (i_1^2 + i_2^2 + i_3^2)} \quad (4.83)$$

$$= \left[\sum_{n=1}^{\infty} e^{-\beta \frac{\hbar^2}{2m} \left(\frac{\pi}{L}\right)^2 n^2} \right]^3. \quad (4.84)$$

Summaa ei voi laskea suljetussa muodossa, mutta sen voi laskea numeerisesti tai sitä voi approksimoida. Yksinkertaisin "semiklassinen" approksimaatio summalle $\sum_{\mathbf{k}}$, kun L on suuri, on erottaa perustila (energia ϵ_0) ja laskea loput tilatiheyden avulla, kuten teimme yhtälössä (4.6). Kun L on suuri saadaan¹⁰

$$Z_1 = e^{-\beta\epsilon_0} + \sum_{i>0} e^{-\beta\epsilon_i} \approx e^{-\beta\epsilon_0} + \int_0^{\infty} d\epsilon g(\epsilon) e^{-\beta\epsilon} \quad (4.85)$$

$$= e^{-\beta \frac{\hbar^2}{2m} \left(\frac{\pi}{L}\right)^2} + \frac{V}{4\pi^2} \left(\frac{2m}{\hbar^2}\right)^{3/2} \int_0^{\infty} d\epsilon \epsilon^{1/2} e^{-\beta\epsilon} \quad (4.86)$$

$$\approx 1 + \frac{V}{4\pi^2} \left(\frac{2m}{\hbar^2}\right)^{3/2} \frac{\sqrt{\pi}}{2} \beta^{-3/2} := 1 + aT^{3/2}. \quad (4.87)$$

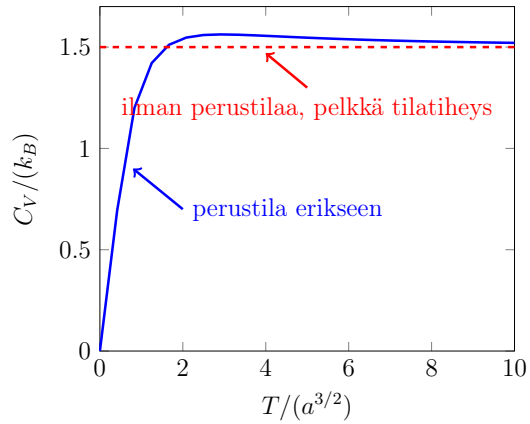
Lämpökapasiteetti on

$$C_V = T \left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_{V,N} = -T \left(\frac{\partial^2 F}{\partial T^2} \right)_{V,N} = -T \left(\frac{\partial^2 (-k_B T \ln Z_1)}{\partial T^2} \right)_{V,N} \quad (4.88)$$

$$= \frac{3k_B}{4} aT^{3/2} \frac{5 + 2aT^{3/2}}{(1 + aT^{3/2})^2} = \begin{cases} \frac{15}{4} k_B aT^{3/2} & , \text{ kun } T \text{ on pieni} \\ \frac{3}{2} k_B & , \text{ kun } T \text{ on suuri} \end{cases}. \quad (4.89)$$

10. Yhden hiukkasen venyttäminen valtavaan laatikkoon tarkoittaa sitä, että L kasvaa, mutta $N = 1$. Kyseessä ei siis ole termodynaaminen raja.

Tulos toteuttaa ehdon $C_V \rightarrow 0$, kun $T \rightarrow 0$, ja lähestyy klassista rajaa suurilla T . Jos perustilan jättää huomiotta, saakin vain klassisen tuloksen $C_V = \frac{3}{2}k_B$, mikä johtaa äärettömään entropiaan aivan kuten klassiselle ideaalikaasullekin: **Perustila on pakko ottaa huomioon**. Pelkästään tilatiheyden käyttö ei tuota oikein rajaa $T \rightarrow 0$.



Kuva 4.10: Yhden hiukkasen lämpökapasiteetti oikein ja väärin laskettuna.

4.2.5 Ideaalisten bosonien kanoninen partitiofunktio: rekursiokaava

Kappaleessa 8.3 esitetään vastaava rekursiokaava myös fermioneille, mutta pysytään toistaiseksi bosoneissa.

Ideaalisten bosonien kanoniselle partitiofunktiolle pätee rekursiokaava

$$\begin{aligned}
Z_0(\beta) &:= 1 \\
Z_1(\beta) &\text{ laskettava} \\
Z_2(\beta) &= \frac{1}{2}[Z_1(\beta)^2 + Z_1(2\beta)] \\
Z_3(\beta) &= \frac{1}{3}[Z_1(\beta)Z_2(\beta) + Z_1(2\beta)Z_1(\beta) + Z_1(3\beta)] \\
&= \frac{1}{3}[Z_1(\beta)\frac{1}{2}[Z_1(\beta)^2 + Z_1(2\beta)] + Z_1(2\beta)Z_1(\beta) + Z_1(3\beta)] \\
&= \frac{1}{6}[Z_1(\beta)^3 + 3Z_1(2\beta)Z_1(\beta) + 2Z_1(3\beta)] \\
&\vdots \\
Z_N(\beta) &= \frac{1}{N} \sum_{n=1}^N Z_1(n\beta)Z_{N-n}(\beta) .
\end{aligned} \tag{4.90}$$

Yksihiukkasenergiat ϵ_i osataan usein laskea analyttisesti, samoin partitiofunktio Z_1 . Rekursiokaava perustuu (i) vuorovaikuttamattomuuteen ja (ii) bosonitilojen symmetrisyyteen hiukkasten vaihdossa. Yksihiukkasenergioiden avulla

$$Z_1(\beta) = \sum_i e^{-\beta\epsilon_i} \tag{4.91}$$

$$\begin{aligned}
Z_2(\beta) &= \frac{1}{2!} \left[\sum_{ij} e^{-\beta(\epsilon_i+\epsilon_j)} + \sum_i e^{-2\beta\epsilon_i} \right] \\
Z_3(\beta) &= \frac{1}{3!} \left[\sum_{ijk} e^{-\beta(\epsilon_i+\epsilon_j+\epsilon_k)} + 3 \sum_{ij} e^{-2\beta\epsilon_i-\beta\epsilon_j} + 2 \sum_i e^{-3\beta\epsilon_i} \right] .
\end{aligned} \tag{4.92}$$

Kertoimet Z_3 :ssa johtuvat kombinatoriikasta (tarkemmin liitteessä 8.3).

Alla on $Z_2(\beta)$ graafisesti esitettynä. Kaksi lämpötilassa β olevaa bosonia näyttää hiukkasten vaihdon seurauksena yhdeltä bosonilta kylmemmässä lämpötilassa 2β . Syy on yksinkertainen, esimerkiksi seuraavat eksponentit ovat täsmälleen samat:

$$\begin{aligned}
e^{-\beta(\epsilon_i+\epsilon_i+\epsilon_i)} & \qquad \qquad \qquad 3 \text{ hiukkasta energiassa } \epsilon_i \text{ lämpötilassa } \beta \\
e^{-(3\beta)\epsilon_i} & \qquad \qquad \qquad \text{yksi hiukkanen energiassa } \epsilon_i \text{ lämpötilassa } 3\beta .
\end{aligned} \tag{4.93}$$

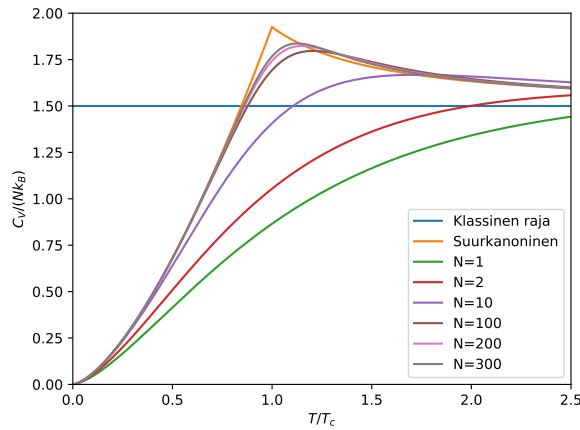
$$Z_2 = \frac{1}{2} \sum_{ij} \left(\begin{array}{c|c} i & j \\ \hline | & | \\ \hline i & j \end{array} + \begin{array}{c|c} i & j \\ \hline | & | \\ \hline j & i \end{array} \right) = \frac{1}{2} \sum_{ij} \left(\begin{array}{c|c} i & j \\ \hline | & | \\ \hline i & j \end{array} + \begin{array}{c} i \\ | \\ j \\ | \\ i \end{array} \right) = \frac{1}{2} \left(\left(\sum_i \begin{array}{c} i \\ | \\ i \end{array} \right)^2 + \sum_i \begin{array}{c} i \\ | \\ i \end{array} \right) \quad (4.94)$$

Ensimmäinen termi on kahden samanlaisen summan neliö (toisessa indeksi i , toisessa j). Toisessa termissä j -summa on yli täydellisten tilojen, joten $\sum_j |j\rangle\langle j| = \mathbb{1}$, ja j -summa katoaa

Aiemmin saatiin yhdelle bosonille laatikossa tulos $Z_1 = 1 + aT^{3/2}$, joten kahden bosonin partiofunktio on

$$Z_2(\beta) = \frac{1}{2} [Z_1(\beta)^2 + Z_1(2\beta)] = \frac{1}{2} [(1 + aT^{3/2})^2 + (1 + a(T/2)^{3/2})] . \quad (4.95)$$

Rekursiota on helppo jatkaa numeerisesti tai symbolista laskentaa käyttäen. Kuvassa 4.11 on numeerisella rekursiolla laskettu bosonien kanoninen lämpökapasiteetti. Kanoninen lämpökapasiteetti lähestyy suurkanonista kun N kasvaa, mutta melko hitaasti.



Kuva 4.11: Hiukkaset laatikossa, ideaalisten bosonien kanoninen vs. suurkanoninen lämpökapasiteetti.

Tämä on vapaaehtoista luettavaa.

Rekursio alkaa näin. Jos hiukkasia on yksi, on partitiofunktio

$$Z_1(\beta) = \sum_i \langle \phi_i(1) | e^{-\beta \hat{\mathcal{H}}_1} | \phi_i(1) \rangle = \sum_i e^{-\beta \epsilon_i}, \quad (4.96)$$

missä $\hat{\mathcal{H}}_1$ on hiukkasen 1 Hamilton, ja $\hat{\mathcal{H}}_1 | \phi_i(1) \rangle = \epsilon_i | \phi_i(1) \rangle$. Merkintä $\phi_i(1)$ tarkoittaa, että hiukkanen 1 on yksihiukkastilassa ϕ_i . Kahden vuorovaikuttamattoman bosonin Hamilton on $\hat{\mathcal{H}} = \hat{\mathcal{H}}_1 + \hat{\mathcal{H}}_2$ ja normitettu tila on symmetrinen tila

$$| \Psi_{ij}(1, 2) \rangle = \frac{1}{\sqrt{2!}} | \phi_i(1) \phi_j(2) + \phi_i(2) \phi_j(1) \rangle, \quad (4.97)$$

joten partitiofunktio on

$$Z_2(\beta) = \sum_{\text{tilat}} \langle \Psi_{ij}(1, 2) | e^{-\beta(\hat{\mathcal{H}}_1 + \hat{\mathcal{H}}_2)} | \Psi_{ij}(1, 2) \rangle \quad (4.98)$$

$$= \frac{1}{2!} \sum_{\text{tilat}} \langle \phi_i(1) \phi_j(2) + \phi_i(2) \phi_j(1) | e^{-\beta(\hat{\mathcal{H}}_1 + \hat{\mathcal{H}}_2)} | \phi_i(1) \phi_j(2) + \phi_i(2) \phi_j(1) \rangle. \quad (4.99)$$

Identtisille hiukkasille tapauksia $\langle \phi_i(1) \phi_j(2) | \dots | \phi_i(1) \phi_j(2) \rangle$ ja $\langle \phi_i(2) \phi_j(1) | \dots | \phi_i(2) \phi_j(1) \rangle$ ei laskea kahteen kertaan, samoin jää vain toinen tapauksista $\langle \phi_i(1) \phi_j(2) | \dots | \phi_i(2) \phi_j(1) \rangle$ ja $\langle \phi_i(2) \phi_j(1) | \dots | \phi_i(1) \phi_j(2) \rangle$. Jäljelle jäävissä termeissä kaksi bosonia joko eivät vaihdu tai vaihtuvat,

$$Z_2(\beta) = \frac{1}{2!} \sum_{ij} \left[\langle \phi_i(1) \phi_j(2) | e^{-\beta(\hat{\mathcal{H}}_1 + \hat{\mathcal{H}}_2)} | \phi_i(1) \phi_j(2) \rangle + \langle \phi_i(1) \phi_j(2) | e^{-\beta(\hat{\mathcal{H}}_1 + \hat{\mathcal{H}}_2)} | \phi_i(2) \phi_j(1) \rangle \right] \quad (4.100)$$

$$= \frac{1}{2!} \left[\sum_{ij} \langle \phi_i(1) | e^{-\beta \hat{\mathcal{H}}_1} | \phi_i(1) \rangle \langle \phi_j(2) | e^{-\beta \hat{\mathcal{H}}_2} | \phi_j(2) \rangle + \sum_{ij} \langle \phi_i(1) | e^{-\beta \hat{\mathcal{H}}_1} | \phi_j(1) \rangle \langle \phi_j(2) | e^{-\beta \hat{\mathcal{H}}_2} | \phi_i(2) \rangle \right]$$

$$= \frac{1}{2!} \left[\underbrace{\sum_i \langle \phi_i(1) | e^{-\beta \hat{\mathcal{H}}_1} | \phi_i(1) \rangle}_{Z_1(\beta)} \underbrace{\sum_j \langle \phi_j(2) | e^{-\beta \hat{\mathcal{H}}_2} | \phi_j(2) \rangle}_{Z_1(\beta)} + \sum_{ij} \langle \phi_i(1) | e^{-\beta \hat{\mathcal{H}}_1} | \phi_j(1) \rangle \langle \phi_j(2) | e^{-\beta \hat{\mathcal{H}}_2} | \phi_i(2) \rangle \right]$$

$$= \frac{1}{2!} \left[Z_1(\beta)^2 + \sum_{ij} \langle \phi_i(1) | e^{-\beta \epsilon_j} | \phi_j(1) \rangle \langle \phi_j(2) | e^{-\beta \epsilon_i} | \phi_i(2) \rangle \right] \quad (4.101)$$

$$= \frac{1}{2!} \left[Z_1(\beta)^2 + \sum_{ij} e^{-\beta \epsilon_j} e^{-\beta \epsilon_i} \underbrace{\langle \phi_i(1) | \phi_j(1) \rangle}_{\delta_{ij}} \underbrace{\langle \phi_j(2) | \phi_i(2) \rangle}_{\delta_{ij}} \right] \quad (4.102)$$

$$= \frac{1}{2!} \left[Z_1(\beta)^2 + \sum_i e^{-2\beta \epsilon_i} \right] = \frac{1}{2!} \left[Z_1(\beta)^2 + Z_1(2\beta) \right]. \quad (4.103)$$

4.3 ODLRO ja Bose-Einstein kondensaatio

BE-kondensaation yhteydessä mainitaan usein termi

Ei-diagonaalinen pitkän kantaman järjestys
(*Off Diagonal Long Range Order (ODLRO)*).

Katsotaan lyhyesti mitä tällä tarkoitetaan. Lähtökohtana on kondensaation käsittely vuorovai-
kuttavissa systeemeissä, jonka esittivät Penrose ja Onsager vuonna 1956 ¹¹

Tiheysoperaattori

$$\hat{\rho} = \frac{1}{\mathcal{Z}} e^{-\beta(\hat{\mathcal{H}} - \mu\hat{N})} = \frac{1}{\mathcal{Z}} \sum_i e^{-\beta(E_i - \mu N_i)} |\phi_i\rangle\langle\phi_i| = \sum_i p_i |\phi_i\rangle\langle\phi_i| \quad (4.104)$$

on monihiukkasoperaattori, joka käsittelee koko äärellisen lämpötilan systeemiä kerralla. Tässä
esimerkkinä käytettiin $\hat{\mathcal{H}}$:n ominaistiloja $|\phi_i\rangle$, jotka nekin ovat monihiukkastiloja. Koska tihey-
soperaattori sisältää tiedon lämpötilasta ja kaikesta systeemin kvanttimekaniikasta $\hat{\mathcal{H}}$:n kautta,
niin aivan varmasti se sisältää kaiken tiedon myös BE-kondensaatiosta.

Tiheysmatriisi ρ on tiheysoperaattori $\hat{\rho}$ esitettynä jossain tilojen kannassa, $\hat{\mathcal{H}}$:n ominaistilojen
kannassa se on diagonaalimatriisi, elementteinä todennäköisyydet, $\rho_{ij} = p_i \delta_{ij}$. Mielivaltaisessa
kannassa $\{|i\rangle\}$ esitettynä

$$\rho_{ij} = \langle i|\hat{\rho}|j\rangle, \quad (4.105)$$

missä diagonaalilla on jälleen tilan $|i\rangle$ todennäköisyys, mutta ei-diagonaalielementtejä ei voi
tulkita todennäköisyyksinä. Kirjoitetaan tiheysmatriisi paikkakannassa $\{|\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_N\rangle\}$, ¹²

$$\rho(\mathbf{r}'_1, \dots, \mathbf{r}'_N, \mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_N) = \langle \mathbf{r}'_1, \dots, \mathbf{r}'_N | \hat{\rho} | \mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_N \rangle. \quad (4.106)$$

Tiheysmatriisi riippuu hiukkasten koordinaateista ennen tiheysoperaattorilla operointia,
 $\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_N$, ja operoinnin jälkeen, $\mathbf{r}'_1, \dots, \mathbf{r}'_N$. Tämä antaa ymmärtää, että tiheysoperaattori $\hat{\rho}$ tekee
jotain hiukkasten paikoille ja se saattaa sisältää identtisten hiukkasten vaihdon, joka bosonien
tapauksessa on BE-kondensaation alku ja juuri.

BE-kondensaation tarkasteluun riittää vähempikin, voimme tarkastella vain yhtä hiukkasta ja
integroida kaikkien muiden hiukkasten koordinaatit pois. Näin saadaan ns. **yksihiukkasti-**
heysmatriisi (*single-particle density matrix*), ¹³

$$\rho_1(\mathbf{r}', \mathbf{r}) := \int d\mathbf{r}_2 \dots d\mathbf{r}_N d\mathbf{r}'_2 \dots d\mathbf{r}'_N \rho(\mathbf{r}', \mathbf{r}'_2, \dots, \mathbf{r}'_N, \mathbf{r}, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_N). \quad (4.107)$$

11. O. Penrose, L. Onsager, *Bose-Einstein Condensation and Liquid Helium*, Phys. Rev. 104, 576 (1956).

12. Paikkakannan täydellisyys on $\int d\mathbf{r}_1 \dots d\mathbf{r}_N |\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_N\rangle\langle\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_N| = \mathbb{1}$.

13. Nimitys *reduoitu* yksihiukkastiheysmatriisi korostaa sitä, että koordinaatteja on integroitu pois.

Hiukkastiheys on yksihiukkastiheysmatriisin diagonaaliosa, $\rho(\mathbf{r}) = \rho_1(\mathbf{r}, \mathbf{r})$, joka normitettuna on todennäköisyys, että hiukkanen on paikassa \mathbf{r} . Tiheydessä ei ole mitään BE-kondensaatioon liittyvää tietoa, joten mielenkiintoista onkin tarkastella mitä ei-diagonaalilla $\rho_1(\mathbf{r}', \mathbf{r})$, $\mathbf{r}' \neq \mathbf{r}$ tapahtuu. Äkkiseltään voisi arvella, että jos tarkasteltavien pisteiden etäisyys kasvaa, niin niiden välinen yhteys myös katoaa,

$$\lim_{|\mathbf{r}' - \mathbf{r}| \rightarrow \infty} \rho_1(\mathbf{r}', \mathbf{r}) = 0 \quad \text{ei pitkänkantaman järjestystä,} \quad (4.108)$$

mutta näin ei aina käy. Homogeenisessa aineessa yksihiukkastiheysmatriisi riippuu vain etäisyydestä $\rho_1 = \rho_1(x)$, missä $x = |\mathbf{r}' - \mathbf{r}|$. Tämän yhden muuttujan funktion voi Fourier-muuntaa liikemääräksi p ,

$$n(p) = \int dx e^{ipx} \rho_1(x), \quad (4.109)$$

missä $n(p)$ on **liikemääräjakauma** (*momentum distribution*), ts. $n(p)$ on verrannollinen todennäköisyyteen, että hiukkasella on liikemäärä p . BE-kondensaatioissa on perustilaan $p = 0$ kertynyt makroskooppinen määrä hiukkasia (N_0 , tiheys $n_0 = N_0/V$), loput ovat tiloissa $p > 0$. Kondensaatin osuus on siis Diracin deltafunktio,

$$n(p) = \underbrace{n_0 \delta(p)}_{\text{kondensaatti}} + \underbrace{\tilde{n}(p)}_{\text{ei-kondensoituneet hiukkaset}}. \quad (4.110)$$

Yksihiukkastiheysmatriisiin saa ottamalla käänteisen Fourier-muunnoksen,

$$\rho_1(|\mathbf{r}' - \mathbf{r}|) := \rho_1(x) = \int dp e^{-ipx} n(p) = n_0 \int dp e^{-ipx} \delta(p) + \int dp e^{-ipx} \tilde{n}(p) \quad (4.111)$$

$$= \underbrace{n_0}_{\text{kondensaatti}} + \underbrace{\int dp e^{-ipx} \tilde{n}(p)}_{\text{ei-kondensoituneet hiukkaset}}. \quad (4.112)$$

Normaaliosa menee nolnaan etäisyyden $|\mathbf{r}' - \mathbf{r}|$ kasvaessa, mutta kondensaatti tuottaa yllätyksen, koska deltafunktion Fourier-muunnos on vakio,

$$\boxed{\lim_{|\mathbf{r}' - \mathbf{r}| \rightarrow \infty} \rho_1(\mathbf{r}', \mathbf{r}) = \underbrace{n_0}_{\text{BE-kondensaatio}}.} \quad (4.113)$$

Ei-diagonaalinen pitkän kantaman järjestys (ODLRO) on BE-kondensaatiota.

Huom: missään vaiheessa ei oletettu hiukkasia vuorovaikuttamattomiksi!

4.3.1 ODLRO ideaalisten bosonien tapauksessa

Katsotaan vielä mitä ODLRO tarkoittaa ideaalisten bosonien tapauksessa. Monihiukkasaaltofunktio on tulo,

$$\Psi(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_N) = \prod_{i=1}^N \phi_i(\mathbf{r}_i), \quad (4.114)$$

Vuorovaikuttamattomien hiukkasten koordinaatit ovat toisistaan riippumattomia - siksi tulomuotoinen aaltofunktio on oikea - ja tämä todella on *bosonien* aaltofunktio, koska se on symmetrinen hiukkasten vaihdossa. Lämpötilassa $T = 0$ ovat kaikki hiukkaset perustilassa $|\phi_0\rangle$, joten aaltofunktio on

$$\Psi_0(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_N) = \prod_{i=1}^N \phi_0(\mathbf{r}_i) \quad (T = 0) . \quad (4.115)$$

Tulomuotoinen aaltofunktio kuvaa kondensaattia hyvin myös vuorovaikuttavassa bosonikaasussa, ja aaltofunktio tunnetaan nimellä Gross-Pitaevskii aaltofunktio. Yksihiukkastilat $\phi_0(\mathbf{r}_i)$ voidaan silloin ratkaista kuuluisista **Gross-Pitaevskii -yhtälöistä**. Gross-Pitaevskii -yhtälöt ovat epälineaarisia Schrödingerin yhtälöitä, joissa potentiaali riippuu aaltofunktiosta $\phi_0(\mathbf{r})$.

Koska ideaaliset bosonit ovat lämpötilassa $T = 0$ todennäköisyydellä 1 perustilassa, on tiheysoperaattori

$$\hat{\rho} = |\Psi_0\rangle\langle\Psi_0| , \quad (4.116)$$

ja tiheysmatriisi on

$$\rho(\mathbf{r}'_1, \dots, \mathbf{r}'_N, \mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_N) = \langle \mathbf{r}'_1, \dots, \mathbf{r}'_N | \Psi_0 \rangle \langle \Psi_0 | \mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_N \rangle = \prod_{i=1}^N \phi_0(\mathbf{r}'_i) \prod_{j=1}^N \phi_0^*(\mathbf{r}_j) . \quad (4.117)$$

Yksihiukkastiheysmatriisi saadaan integroimalla muiden hiukkasten koordinaatit pois,

$$\rho_1(\mathbf{r}', \mathbf{r}) = \phi_0(\mathbf{r}') \phi_0^*(\mathbf{r}) \underbrace{\int d\mathbf{r}'_2 \dots d\mathbf{r}'_N d\mathbf{r}_2 \dots d\mathbf{r}_N \prod_{i=2}^N \phi_0(\mathbf{r}'_i) \prod_{j=2}^N \phi_0^*(\mathbf{r}_j)}_{\text{vakio}} . \quad (4.118)$$

Yksihiukkastiheysmatriisi tuloutuu (ja se on aina symmetrinen $\rho_1(\mathbf{r}, \mathbf{r}') = \rho_1(\mathbf{r}', \mathbf{r})$),

$$\rho_1(\mathbf{r}', \mathbf{r}) = \text{vakio} \times \phi_0(\mathbf{r}) \phi_0^*(\mathbf{r}') \quad (\text{ideaaliset bosonit, } T = 0) . \quad (4.119)$$

Homogeenisen, ideaalisen bosonikaasun aaltofunktio on tasoaalto, jonka vaihe riippuu liikemäärästä \mathbf{p} ,

$$\phi_{\mathbf{p}}(\mathbf{r}) = \frac{1}{\sqrt{V}} e^{i\mathbf{p}\cdot\mathbf{r}/\hbar} . \quad (4.120)$$

Perustilassa $\mathbf{p} = 0$, joten N hiukkasen perustilan aaltofunktio on

$$\Psi_0(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_N) = \phi_0(\mathbf{r}_1)\phi_0(\mathbf{r}_2)\dots\phi_0(\mathbf{r}_N) = V^{-3N/2} . \quad (4.121)$$

Tämä on ideaalisen bosonikaasun aaltofunktio lämpötilassa $T = 0$.

Yksihiukkastiheysmatriisi on liikemääräjakauman Fourier-muunnos (ks. demotehtävä),

$$\rho_1(\mathbf{r}', \mathbf{r}) = \frac{1}{V} \int d\mathbf{p} n(p) e^{i\mathbf{p}\cdot(\mathbf{r}'-\mathbf{r})/\hbar} . \quad (4.122)$$

Rajalla $|\mathbf{r}' - \mathbf{r}| \rightarrow \infty$ termien $p > 0$ vaihe on satunnainen ja niiden summa häviää, jäljelle jää vain perustilan termi $n_0 := n(p = 0)$, joka on vakio,

$$\lim_{|\mathbf{r}'-\mathbf{r}|\rightarrow\infty} \rho_1(\mathbf{r}', \mathbf{r}) = n_0 . \quad (4.123)$$

Tuloksena on ei-diagonaalinen pitkän kantaman järjestys (ODLRO). Oleellista sen syntymiseen on, ettei perustilan osuus yksihiukkastiheysmatriisissa mene nolnaan, koska *perustilan vaihe on kaikkialla sama*. Tämä **vaihekoherenssi** (*phase coherence*) on tärkeä BE-kondensaation syntymiselle.

Lisätietoa: ODLRO Äärellisessä systeemissä

Äärellisessä systeemissä, kuten bosonit harmonisessa loukussa, täytyy ideaa hiukan kehitellä, koska raja $|\mathbf{r}' - \mathbf{r}| \rightarrow \infty$ ei ole mielekäs. Yksihiukkastiheysmatriisi on itseadjungoitu (fyysikot sanovat hermiittinen) ja positiividefiniitti, ja sen reaaliset ominaisarvot ja ominaisvektorit saa ominaisarvoyhtälöstä ¹⁴

$$\int d\mathbf{r} \rho_1(\mathbf{r}', \mathbf{r}) \xi_i(\mathbf{r}) = \lambda_i \xi_i(\mathbf{r}') . \quad (4.124)$$

Tästä saa ominaisvektorikehitelmän

$$\rho_1(\mathbf{r}', \mathbf{r}) = \sum_i \lambda_i \xi_i^*(\mathbf{r}') \xi_i(\mathbf{r}) , \quad (4.125)$$

missä $\xi_i(\mathbf{r})$ ovat yksihiukkasaaltofunktiot, ja ominaisarvot λ_i ovat tilojen miehitysluvut. Äärellisessä vuorovaikuttavassa systeemissä aiemmin kuvattu ei-diagonaalinen pitkän kantaman järjestys yleistetään sanomalla, että yksi ominaisarvoista λ_i on kertaluokkaa N .¹⁵

14. Ominaisarvoyhtälö on yleensä $Ax = \lambda x$, nyt paikka \mathbf{r} on jatkuva muuttuja, siksi matriisi \times vektori esitetään integraalina.

15. C. J. Pethick ja H. Smith, *Bose-Einstein Condensation in Dilute Gases*, Cambridge University Press (2002).

Lisätietoa: Yksihiukkastiheysmatriisi ja kenttäoperaattorit

Yksihiukkastiheysmatriisissa $\rho_1(\mathbf{r}', \mathbf{r})$ esiintyy aaltofunktio kahdessa paikassa, \mathbf{r}' ja \mathbf{r} , joten se liittyy mahdollisuuteen siirtää hiukkanen paikasta toiseen. Olisi siis kiva, jos käytössä olisi kvanttimekaaninen operaattori, joka ottaa hiukkasen pois jostain paikasta ja toinen, joka panee hiukkasen johonkin paikkaan. Aiemmin mainitut operaattorit \hat{a}_k^\dagger ja \hat{a}_k luovat ja hävittävät hiukkasen tilasta k , joten ne eivät sellaisenaan kelpaa. Tilojen aaltofunktioissa $\varphi_k(\mathbf{r})$ on tieto paikasta, joten yhdistämällä nämä tiedot saadaan halutut operaattorit, jotka luovat ja hävittävät hiukkasia tietyissä paikoissa, ns. **kenttäoperaattorit** (*field operators*):

$$\hat{\Psi}^\dagger(\mathbf{r}) = \sum_k \langle k|\mathbf{r}\rangle \hat{a}_k^\dagger = \sum_k \varphi_k^*(\mathbf{r}) \hat{a}_k^\dagger \quad \text{luo hiukkasen paikkaan } \mathbf{r} \quad (4.126)$$

$$\hat{\Psi}(\mathbf{r}) = \sum_k \langle \mathbf{r}|k\rangle \hat{a}_k = \sum_k \varphi_k(\mathbf{r}) \hat{a}_k \quad \text{hävittää hiukkasen paikasta } \mathbf{r} . \quad (4.127)$$

Esim. hiukkasille periodisessa tilavuudessa V saadaan

$$\hat{\Psi}^\dagger(\mathbf{r}) = \frac{1}{\sqrt{V}} \sum_k e^{-i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}} \hat{a}_k^\dagger \quad (4.128)$$

$$\hat{\Psi}(\mathbf{r}) = \frac{1}{\sqrt{V}} \sum_k e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}} \hat{a}_k . \quad (4.129)$$

Hiukkasten bosoni- tai fermioniluonne on operaattoreiden \hat{a}^\dagger ja \hat{a} kommutaatio tai antikommutaatio säännöissä, jotka periytyvät kenttäoperaattorien vastaaviksi säännöiksi. Paikatilan voi esittää luomalla hiukkasia k.o. paikkoihin lähtien tyhjiöstä $|0\rangle$,

$$|\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_N\rangle = \frac{1}{\sqrt{N!}} \prod_{i=1}^N \hat{\Psi}^\dagger(\mathbf{r}_i) |0\rangle . \quad (4.130)$$

Menemättä yksityiskohtiin, kenttäoperaattoreiden avulla esitettynä yksihiukkastiheysmatriisi on

$$\rho_1(\mathbf{r}', \mathbf{r}) = \langle \hat{\Psi}^\dagger(\mathbf{r}') \hat{\Psi}(\mathbf{r}) \rangle \equiv \text{Tr} \left[\frac{1}{\mathcal{Z}} e^{-\beta(\hat{\mathcal{H}} - \mu \hat{N})} \hat{\Psi}^\dagger(\mathbf{r}') \hat{\Psi}(\mathbf{r}) \right] . \quad (4.131)$$

4.4 Bose-Einstein kondensaatio ultrakylmässä bosonikaasussa

The achievement of Bose-Einstein condensation required first the identification of an atomic system which would stay gaseous all the way to the BEC transition, and second, the development of cooling and trapping techniques to reach the required regime of temperature and density. Even around 1990, it was not certain that Nature would provide us with such a system. Indeed, many people doubted that BEC could ever be achieved, and it was regarded as an elusive goal. Many believed that pursuing BEC would result in new and interesting physics, but whenever one would come close, some new phenomenon or technical limitation would show up. A news article in 1994 quoted Steve Chu: "I am betting on Nature to hide Bose condensation from us. The last 15 years she's been doing a great job".

Wolfgang Ketterle, Nobel lecture: When atoms behave as waves: Bose-Einstein condensation and the atom laser, Rev. of Mod. Phys., Vol. 74, (2002).

Carl Wieman (U. Colorado), Eric Cornell (NIST) ja Wolfgang Ketterle (MIT) saivat Nobelin vuonna 2001: *"For the achievement of Bose-Einstein condensation in dilute gases of alkali atoms, and for early fundamental studies of the properties of the condensates".*

BE-kondensaatio havaittiin vuonna 1995¹⁶. Kokeessa jäähdytettiin laserien ja magneettiloukkujen avulla n. 10^4 kappaletta ^{87}Rb atomia; tämä on hyvin harva bosonikaasu:

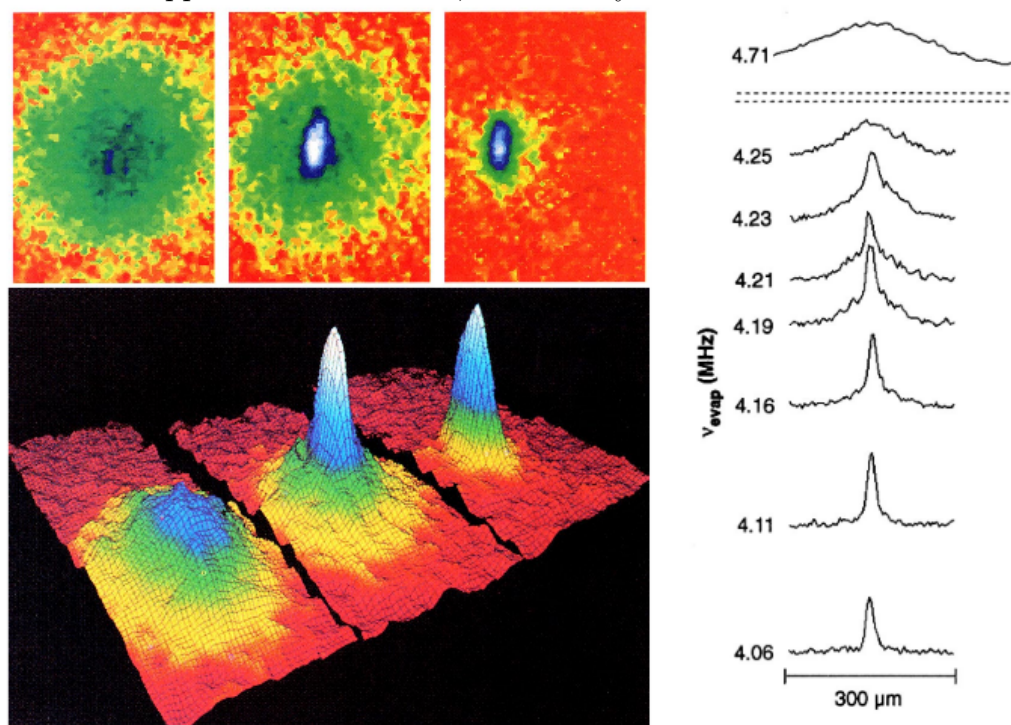


Figure 1: Observation of BEC in rubidium by the JILA group. The upper left sequence of pictures shows the shadow created by absorption in the expanding atomic cloud released from the trap. Below, the same data are shown in another representation, where the distribution of the atoms in the cloud is depicted. In the first frame to the left, we see the situation just before the condensation sets in, in the middle a condensate peak with a thermal background is observed, whereas the third figure shows the situation where almost all atoms participate in the condensate. The thermal cloud is seen as a spherically symmetric broad background, whereas the sharp peak describing the condensate displays the squeezed shape expected in an asymmetric trap. The diagram to the right cuts through the atomic cloud when it is cooled by more and more atoms being evaporated. The figures are from publication [8].

Doppler-jäähdytyksessä valolähdettä kohti tuleva atomi näkee valon sopivalla taajuudella, josta se voi absorboida fotonin ja hidastua; fotoni emittoituu satunnaiseen suuntaan eikä keskimäärin vaikuta nopeuteen. Atomin takaa tuleva fotoni on Doppler-siirtynyt matalammalle taajuudelle,

16. Carl Wieman ja Eric Cornell, Science 269 (1995).

jolla atomi ei absorboi valoa.¹⁷

Beginning with atoms of rubidium gas at room temperature, the JILA team first slowed the rubidium and captured it in a trap created by light from the lasers. The infrared beams were aligned so that the atoms are bombarded by a steady stream of photons from all directions—front, back, left, right, up and down. The wavelength of the photons was chosen so that they would interact only with atoms that moved toward the photons.

For the atoms, "It's like running in a hail storm so that no matter what direction you run the hail is always hitting you in the face," Wieman said. "So you stop."¹⁸

Tarkasteltava bosonikaasu on hyvin harvaa, joten atomien välinen vuorovaikutus voidaan unohtaa, ja riittää kun otamme huomioon ulkoisen potentiaalin. Tarvitaan vain ideaalinen bosonikaasu oikeanlaisessa potentiaalissa ja laskettuja tuloksia voi heti verrata koetuloksiin! Vuoden 1995 jälkeen suuri joukko kokeellisia ja teoreettisia fyysikoita ryhtyi tutkimaan kylmiä bosonikaasuja, jopa siinä määrin, että kollegat alkoivat hermostua rahoituksen valumisesta laserlaboratorioihin.

Bosonikaasua pitää koossa harmoninen anisotrooppinen potentiaali

$$U(\mathbf{r}) = \frac{1}{2}M(\omega_1^2 x^2 + \omega_2^2 y^2 + \omega_3^2 z^2) . \quad (4.132)$$

Perustilan aaltofunktio on kolmen Gaussin funktion tulo,

$$\phi_0(\mathbf{r}) = \frac{1}{\pi^{3/4} a_1 a_2 a_3} e^{-\frac{x^2}{2a_1^2}} e^{-\frac{y^2}{2a_2^2}} e^{-\frac{z^2}{2a_3^2}} , \quad a_i := \sqrt{\frac{\hbar}{m\omega_i}} , i = 1, 2, 3 , \quad (4.133)$$

ja yksihiukkastilat ovat (1D harmonisen oskillaattorin energia $(n + \frac{1}{2})\hbar\omega$ kolmeen suuntaan)

$$\epsilon_{n_1, n_2, n_3} = \frac{1}{2}\hbar(\omega_1 + \omega_2 + \omega_3) + \hbar(n_1\omega_1 + n_2\omega_2 + n_3\omega_3) , \quad n_x, n_y, n_z = 0, 1, 2, \dots , \quad (4.134)$$

missä ensimmäinen termi on nollapiste-energia. Suuri potentiaali on (ks. (4.9))

$$\Omega = k_B T \sum_{n_1, n_2, n_3} \ln[1 - e^{\beta(\epsilon_{n_1, n_2, n_3} - \mu)}] . \quad (4.135)$$

Summaa ei voi laskea analyttisesti. Lasketaan sen sijaan tilatiheys $g(\epsilon)$, joka on sileä funktio kun luvut n_i muodostavat jatkumon; nollapiste-energiat $\frac{1}{2}\hbar\omega$ unohtetaan.

17. BE-kondensaatiota, atomien hyperhienorakennetta, ja magneto-optisten loukkujen rakentamista käsitellään hienosti Darmstadtin yliopiston seminaariesitelmässä (pdf).

18. www.nist.gov:bose-einstein-condensate-new-form-matter.

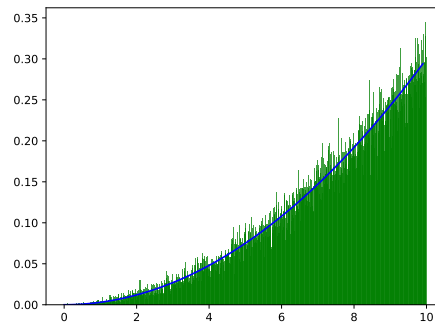
Pethick ja Smith¹⁹ laskevat tilatiheyden näin. Merkitään energiaspektriä $\epsilon_i := \hbar\omega_i n_i$, $i = 1, 2, 3$. Lasketaan $N(\epsilon)$, tilojen määrä energian ϵ alapuolella, ts. tilojen kertymäfunktio. Nyt energia-avaruus on 3-ulotteinen, ja positiivisen energian tilat ovat avaruuden 1. oktantin tilavuudessa, ja siellä energian ϵ alapuolella olevat tilat ovat tason $\epsilon_1 + \epsilon_2 + \epsilon_3 = \epsilon$ alapuolella, eli $\epsilon_1 + \epsilon_2 + \epsilon_3 < \epsilon$. Koska energiatiloja on tasavälein, on tilatiheys vakio, ja yksi tila vie tilavuuden $\hbar^3\omega_1\omega_2\omega_3$.²⁰ Energian ϵ alapuolella olevien tilojen määrä on siis

$$N(\epsilon) = \frac{1}{\hbar^3\omega_1\omega_2\omega_3} \int_0^\epsilon d\epsilon_1 \int_0^{\epsilon-\epsilon_1} d\epsilon_2 \int_0^{\epsilon-\epsilon_1-\epsilon_2} d\epsilon_3 = \frac{\epsilon^3}{6\hbar^3\omega_1\omega_2\omega_3}, \quad (4.136)$$

ja koska tilatiheys on $g(\epsilon) = dN(\epsilon)/d\epsilon$, saadaan²¹

$$g(\epsilon) = \frac{\epsilon^2}{2\hbar^3\omega_1\omega_2\omega_3}. \quad (4.137)$$

Alla on numeerinen tarkistus, joka havainnollistaa sitä, miten toinen tapa esittää tilatiheys muodossa $g(\epsilon) = \sum_i \delta(\epsilon - \epsilon_i)$ lähestyy jatkuvaa funktiota, kun δ -piikkien määrä kasvaa hyvin suureksi.



Kuva 4.12: Äärellisen summan $\sum_i \delta(\epsilon - \epsilon_i)$ histogrammi ja tilatiheys $g(\epsilon) \sim \epsilon^2$ (mieliv. yksiköt).

19. C. J. Pethick ja H. Smith, *Bose-Einstein Condensation in Dilute Gases*, Cambridge University Press (2002).

20. Yhdessä suunnassa tiloja on pisteissä $\hbar\omega_1, 2\hbar\omega_1, 3\hbar\omega_1, \dots$, joten kukin tila vie tässä suunnassa energiapätjän $\hbar\omega_1$. Kolmessa suunnassa tila vie energiatilavuuden $\hbar\omega_1 \times \hbar\omega_2 \times \hbar\omega_3$.

21. Myös Pathria ja Beale antavat tämän tilatiheyden.

Merkitään

$$\bar{\omega} := (\omega_1\omega_2\omega_3)^{1/3} \quad (\text{geometrinen keskiarvo}) , \quad (4.138)$$

ja käytetään tilatiheyttä (4.137). Kun $T > T_c$, on $(\Gamma(3) = 2! = 2)$

$$N = \int_0^\infty d\epsilon g(\epsilon) \langle n_\epsilon \rangle = \int_0^\infty d\epsilon g(\epsilon) \frac{1}{z^{-1}e^{\beta\epsilon} - 1} = \frac{g_3(z)k_B^3}{\hbar^3\bar{\omega}^3} T^3 . \quad (4.139)$$

Kun $T < T_c$, on ei-kondensoituneiden hiukkasten määrä

$$N - N_0 = \int_0^\infty d\epsilon g(\epsilon) \langle n_\epsilon \rangle = \int_0^\infty d\epsilon g(\epsilon) \frac{1}{e^{-\beta\epsilon} - 1} = \frac{1}{2\hbar^3\bar{\omega}^3} \int_0^\infty d\epsilon \frac{\epsilon^2}{e^{\beta\epsilon} - 1} = \frac{\zeta(3)k_B^3}{\hbar^3\bar{\omega}^3} T^3 , \quad (4.140)$$

missä $\zeta(3) \approx 1,202$. BE-kondensaatio tapahtuu siis lämpötilassa

$$k_B T_c = \left(\frac{\hbar^3\bar{\omega}^3}{\zeta(3)} \right)^{1/3} N^{1/3} \approx 0,94\hbar\bar{\omega} N^{1/3} , \quad (4.141)$$

ja kondensaattiosuus on (vrt. yhtälön (4.32) johto)

$$\frac{N_0}{N} = 1 - \left(\frac{T}{T_c} \right)^3 . \quad (4.142)$$

Alla on saadun teoreettisen tuloksen vertailu mittaustuloksiin.²²

22. J. R. Ensher, D. S. Jin, M. R. Matthews, C. E. Wieman, ja E. A. Cornell, Phys. Rev. Lett. 77, 25, 4984 (1996).

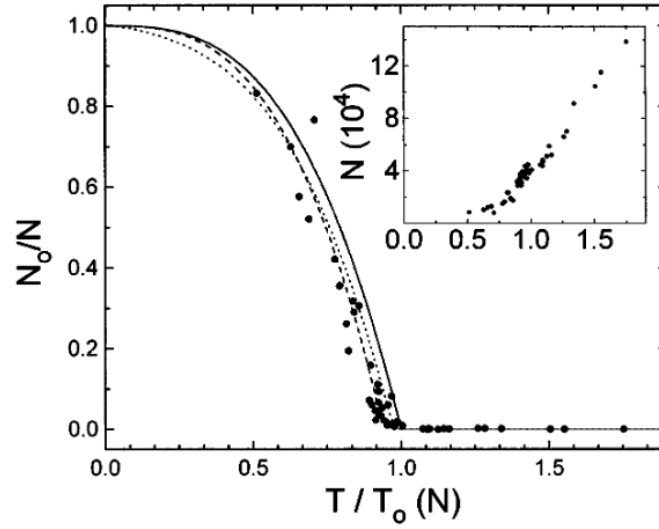


FIG. 1. Total number N (inset) and ground-state fraction N_o/N as a function of scaled temperature T/T_o . The scale temperature $T_o(N)$ is the predicted critical temperature, in the thermodynamic (infinite N) limit, for an ideal gas in a harmonic potential. The solid (dotted) line shows the infinite (finite) N theory curves. At the transition, the cloud consists of 40 000 atoms at 280 nK. The dashed line is a least-squares fit to the form $N_o/N = 1 - (T/T_c)^3$ which gives $T_c = 0.94(5)T_o$. Each point represents the average of three separate images.

Kondensaatin koon voi lukea perustilan aaltofunktiosta (koko ei riipu N :stä),

$$a \approx \sqrt{\frac{\hbar}{m\bar{\omega}}}, \quad (4.143)$$

joka vuoden 1995 mittauksissa oli $a \approx 1 \mu m$. Sisäenergia on

$$U = \int_0^\infty g(\epsilon)\epsilon \langle n_\epsilon \rangle = \frac{1}{\hbar^3 \bar{\omega}^3} \int_0^\infty d\epsilon \frac{\epsilon^3}{z^{-1}e^{\beta\epsilon} - 1} = \frac{3g_4(z)}{\hbar^3 \bar{\omega}^3} (k_B T)^4. \quad (4.144)$$

Käytetään energian mittana suuretta

$$N k_B T_c = \frac{\zeta(3)}{\hbar^3 \bar{\omega}^3} (k_B T_c)^4, \quad (4.145)$$

jolloin

$$\frac{U}{N k_B T_c} = \begin{cases} \frac{3\zeta(4)}{\zeta(3)} \left(\frac{T}{T_c}\right)^4, & \text{kun } T \leq T_c \\ \frac{3g_4(z)}{\zeta(3)} \left(\frac{T}{T_c}\right)^4, & \text{kun } T > T_c \end{cases}. \quad (4.146)$$

Tästä saadaan lämpökapasiteetti C_N , kun N on vakio. Kehitellään sitä hiukan,

$$C_N = \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_N = \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_\mu + \left(\frac{\partial U}{\partial \mu} \right)_T \left(\frac{\partial \mu}{\partial T} \right)_N = \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_\mu - \frac{\left(\frac{\partial U}{\partial \mu} \right)_T \left(\frac{\partial N}{\partial T} \right)_\mu}{\left(\frac{\partial N}{\partial \mu} \right)_T}. \quad (4.147)$$

Välivaiheet:

$$dU = \left(\frac{\partial U}{\partial \mu} \right)_T d\mu + \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_\mu dT \quad (4.148)$$

$$= \left(\frac{\partial U}{\partial \mu} \right)_T \left[\left(\frac{\partial \mu}{\partial N} \right)_T dN + \left(\frac{\partial \mu}{\partial T} \right)_N dT \right] + \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_\mu dT, \quad (4.149)$$

joten dT :n kertoimista seuraa

$$\left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_N = \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_\mu + \left(\frac{\partial U}{\partial \mu} \right)_T \left(\frac{\partial \mu}{\partial T} \right)_N. \quad (4.150)$$

Samoin $\mu = \mu(T, N)$ johtaa sykliseen osittaisderivoimien sääntöön

$$\left(\frac{\partial \mu}{\partial T} \right)_N \left(\frac{\partial T}{\partial N} \right)_\mu \left(\frac{\partial N}{\partial \mu} \right)_T = -1, \quad (4.151)$$

ja näitä käyttämällä saadaan yllä esitetty muoto C_N :lle.

Osittaisderivaatta $\left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_\mu$ saadaan kaavasta (4.146). Lasketaan loput kolme osittaisderivaattaa; aluksi aputulos

$$\left(\frac{\partial g_p(z)}{\partial \mu} \right)_T = \left(\frac{\partial \sum_{l=1}^{\infty} \frac{z^l}{l^p}}{\partial \mu} \right)_T = \sum_{l=1}^{\infty} \frac{z^{l-1}}{l^{p-1}} \beta z = \beta \sum_{l=1}^{\infty} \frac{z^l}{l^{p-1}} = \beta g_{p-1}(z), \quad (4.152)$$

joten yhtälöstä (4.146) saadaan ($T > T_c$)

$$\left(\frac{\partial U}{\partial \mu} \right)_T = \left(\frac{\partial \left(\frac{3g_4(z)}{\zeta(3)} \left(\frac{T}{T_c} \right)^4 \right)}{\partial \mu} \right)_T = \frac{3\beta g_3(z)}{\zeta(3)} \left(\frac{T}{T_c} \right)^4 = \frac{3g_3(z)}{k_B \zeta(3)} \frac{T^3}{T_c^4} \quad (4.153)$$

ja yhtälöstä (4.139) seuraa ($T > T_c$)

$$\left(\frac{\partial N}{\partial T} \right)_\mu = \frac{3g_3(z) k_B^3}{\hbar^3 \bar{\omega}^3} T^2 \quad (4.154)$$

$$\left(\frac{\partial N}{\partial \mu} \right)_T = \frac{k_B^3}{\hbar^3 \bar{\omega}^3} T^3 \left(\frac{\partial g_3(z)}{\partial \mu} \right)_T = \frac{k_B^2}{\hbar^3 \bar{\omega}^3} T^2 g_2(z). \quad (4.155)$$

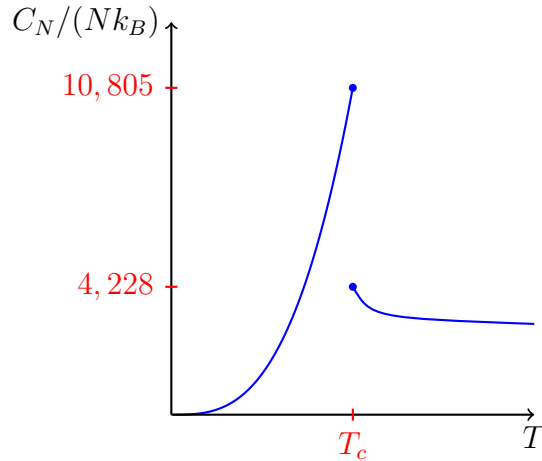
Kootaan tulos,

$$\frac{C_N}{Nk_B} = \begin{cases} \left(\frac{T}{T_c}\right)^3 \frac{12\zeta(4)}{\zeta(3)}, & \text{kun } T \leq T_c \\ \left(\frac{T}{T_c}\right)^3 \left[\frac{12g_4(z)}{\zeta(3)} - \frac{9g_3(z)^2}{\zeta(3)g_2(z)} \right], & \text{kun } T \geq T_c \end{cases}. \quad (4.156)$$

Lämpökapasiteetti on epäjatkuvuutta T_c :n kohdalla ($g_p(1) = \zeta(p)$), epäjatkuvuuden suuruus on

$$\Delta C_N := C_N(T_c^-) - C_N(T_c^+) = Nk_B \frac{9g_3(1)^2}{\zeta(3)g_2(1)} = Nk_B \frac{9\zeta(3)}{\zeta(2)} \approx \frac{9 \times 1,202}{\pi^2/6} Nk_B \quad (4.157)$$

$$= 6,577 \times Nk_B. \quad (4.158)$$



Kuva 4.13: Ideaalisen bosonikaasun lämpökapasiteetti harmonisessa loukussa.

Vertailun vuoksi on syytä muistuttaa, ettei ideaalisella bosonikaasulla laatikossa ole epäjatkuvuutta lämpökapasiteetissa.

Ultrakylmien kaasujen monen kappaleen fysiikkaa yleisesti käsittelee mm. artikkeli I. Bloch, J. Dalibard ja W. Zwerger, *Many-Body Physics with Ultracold Gases* <https://arxiv.org/pdf/0704.3011.pdf>.

Lisätietoa: Suurkanoninen flukтуаatiokatastrofi

Kondensaatissa on keskimäärin $\langle N_0 \rangle$ hiukkasta ja niiden määrä fluktuoi. Suurkanonisessa joukossa tilan i miehityksen varianssi on

$$\sigma_{n_i}^2 := \langle (\Delta n_i)^2 \rangle := \langle n_i^2 \rangle - \langle n_i \rangle^2 . \quad (4.159)$$

Jälkimmäisen termin saa tutusta bosonien miehitysluvun odotusarvosta (yhtälö (3.166)),

$$\langle n_i \rangle = \frac{1}{e^{\beta(\epsilon_i - \mu)} - 1} , \quad (4.160)$$

ja edellinen termi on (\mathbf{n} on kaikki mahdolliset miehitykset)

$$\langle n_i^2 \rangle = \sum_{\mathbf{n}} p_{\mathbf{n}} n_i^2 = \frac{1}{\mathcal{Z}} \sum_{\mathbf{n}} e^{-\beta \sum_k (\epsilon_k - \mu) n_k} n_i^2 \quad (4.161)$$

$$= -\frac{1}{\mathcal{Z}} \frac{1}{\beta} \frac{\partial}{\partial \epsilon_i} \sum_{\mathbf{n}} e^{-\beta \sum_k (\epsilon_k - \mu) n_k} n_i = -\frac{1}{\mathcal{Z}} \frac{1}{\beta} \frac{\partial}{\partial \epsilon_i} \left[\mathcal{Z} \sum_{\mathbf{n}} p_{\mathbf{n}} n_i \right] = -\frac{1}{\mathcal{Z}} \frac{1}{\beta} \frac{\partial}{\partial \epsilon_i} [\mathcal{Z} \langle n_i \rangle] \quad (4.162)$$

$$= -\frac{1}{\mathcal{Z}} \frac{1}{\beta} \langle n_i \rangle \frac{\partial}{\partial \epsilon_i} \mathcal{Z} - \frac{1}{\beta} \frac{-\beta e^{\beta(\epsilon_i - \mu)}}{(e^{\beta(\epsilon_i - \mu)} - 1)^2} \quad (4.163)$$

$$= -\frac{1}{\mathcal{Z}} \frac{1}{\beta} \langle n_i \rangle \frac{\partial}{\partial \epsilon_i} \left[\sum_{\mathbf{n}} e^{-\beta \sum_k (\epsilon_k - \mu) n_k} \right] + \frac{e^{\beta(\epsilon_i - \mu)}}{(e^{\beta(\epsilon_i - \mu)} - 1)^2} \quad (4.164)$$

$$= \langle n_i \rangle \frac{1}{\mathcal{Z}} \sum_{\mathbf{n}} e^{-\beta \sum_k (\epsilon_k - \mu) n_k} n_i + \langle n_i \rangle^2 e^{\beta(\epsilon_i - \mu)} \quad (4.165)$$

$$= \langle n_i \rangle^2 (1 + e^{\beta(\epsilon_i - \mu)}) = \langle n_i \rangle^2 \left(2 + \frac{1}{\langle n_i \rangle} \right) = 2\langle n_i \rangle^2 + \langle n_i \rangle . \quad (4.166)$$

Tilan i miehityksen varianssiksi saadaan

$$\sigma_{n_i}^2 = \langle n_i \rangle^2 + \langle n_i \rangle = \langle n_i \rangle (\langle n_i \rangle + 1) . \quad (4.167)$$

Kondensaatissa voi olla makroskooppinen määrä hiukkasia, joten perustilan miehitys fluktuoi aivan liikaa: tulos on *epäfyysikaalinen*, sillä lämpötilan laskiessa hiukkasia kertyy kondensaattiin ja flukтуаatioiden pitäisi vähentyä. Ongelmaa kutsutaan **suurkanoniseksi flukтуаatiokatastrofiksi**. Jotain tällaista oli odotettavissa, koska suurkanonisessa joukossa hiukkasluku kokonaisuudessaan fluktuoi määrän

$$\sigma_N^2 := \langle N^2 \rangle - \langle N \rangle^2 = \frac{1}{\beta} \left(\frac{\partial \langle N \rangle}{\partial \mu} \right)_{V,T} = \frac{N \kappa_T}{\beta V} , \quad (4.168)$$

joten Bose-Einstein kondensaatin kemiallinen potentiaali $\mu = 0^-$ ja siitä seuraava kondensaatin valtava (ideaalisilla bosoneilla ääretön) kokoonpuristuvuus lupaa ongelmia.

Sensijaan kanonisessa ja mikrokanonisessa joukossa saadaan järkevä tulos.²³ Kokeellisesti havaitut kondensaatin flukтуаatiot tukevat johtopäätöstä, ettei suurkanoninen flukтуаatio pidä paikkaansa²⁴

Suurkanoninen flukтуаatiokatastrofi on esimerkki tilanteesta, johon joudutaan käytettäessä suurkanonista joukkoa väärissä olosuhteissa. Suurkanonisen joukon oletama hiukkaskylpy ei aina ole järkevä oletus. Merkittävää esim. harmonisen loukun tapauksessa on, että vaikka loukussa olisi kuin paljon hiukkasia hyvänsä, ei tulos koskaan lähesty suurkanonista. Kanonisen joukon rajatapauksena ei siis aina ole suurkanoninen joukko. Harmonisessa loukussa oleva systeemi on mikrokanoninen, ja vaikka tilojen miehitysten odotusarvojen osalta statistisen fysiikan standardiympäristöt, mikrokanoninen, kanoninen ja suurkanoninen, ovat ekvivalentteja, ei tämä ekvivalenssi enää päde tarkasteltaessa miehitysten flukтуаatioita.

23. M. Holthaus, E. Kalinowski, K. Kirsten, *Condensate Fluctuations in Trapped Bose Gases: Canonical vs. Microcanonical Ensemble*, arXiv 9804171 (1998).

24. J. Schmitt *et al.*, *Observation of Grand-Canonical Number Statistics in a Photon Bose-Einstein Condensate*, Phys. Rev. Lett. 112, 030401 (2014).

4.5 Mustan kappaleen säteily

Mustan kappaleen säteily on lämpösäteilyä kappaleesta, joka imee kaiken siihen tulevan säteilyn. Yksi esimerkki on laatikko, jossa on tyhjiö, seinät lämpötilassa T . Jossain voi olla pieni aukko, josta voi kurkistaa sisään nähdäkseen millaista säteilyä sieltä tulee.

Mustan kappaleen säteilyn voi tulkita kahdella aika erilaisilta vaikuttavalla tavalla:

Planck:

Mustan kappaleen säteily on joukko vuorovaikuttamattomia harmonisia oskillaattoreita, kullakin on energia $\epsilon_s = (n_s + 1/2)\hbar\omega_s$. Partitiofunktio on $\mathcal{Z} = \prod_s Z_s$, missä tilan s partitiofunktio on

$$Z_s = \sum_{n_s=0}^{\infty} e^{-\beta(n_s+1/2)\hbar\omega_s} = e^{-\beta\frac{1}{2}\hbar\omega_s} \sum_{n=0}^{\infty} [e^{-\beta\hbar\omega_s}]^n = \frac{e^{-\beta\frac{1}{2}\hbar\omega_s}}{1 - e^{-\beta\hbar\omega_s}} = \frac{e^{\beta\frac{1}{2}\hbar\omega_s}}{e^{\beta\hbar\omega_s} - 1}. \quad (4.169)$$

Yhden oskillaattorin energian odotusarvo on

$$\langle \epsilon_s \rangle = \frac{1}{2}\hbar\omega_s + \frac{\hbar\omega_s}{e^{\beta\hbar\omega_s} - 1}. \quad (4.170)$$

Nollapiste-energia $\frac{1}{2}\hbar\omega_s$ ei vaikuta mustan kappaleen säteilyyn ja sen voi nyt unohtaa.

Bose ja Einstein:

Mustan kappaleen säteily on vuorovaikuttamattomien fotonien muodostama fotonikaasu, missä fotonin energia on $\hbar\omega_s$ säteilymoodissa, jonka kulmataajuus on ω_s . Tilan miehityksen odotusarvo lämpötilassa T on

$$\langle n_s \rangle = \frac{\sum_{n_s=0}^{\infty} n_s e^{-\beta n_s \hbar\omega_s}}{\sum_{n_s=0}^{\infty} e^{-\beta n_s \hbar\omega_s}} = \frac{1}{e^{\beta\hbar\omega_s} - 1}. \quad (4.171)$$

$$x := e^{-\beta\hbar\omega_s}, \quad \sum_{n_s=0}^{\infty} e^{-\beta n_s \hbar\omega_s} = \sum_{n=0}^{\infty} x^n = \frac{1}{1-x} \quad (\text{aputulos}) \quad (4.172)$$

$$\langle n_s \rangle = \frac{\sum_{n=0}^{\infty} n x^n}{\sum_{n=0}^{\infty} x^n} = \frac{x \frac{\partial}{\partial x} \sum_{n=0}^{\infty} x^n}{\sum_{n=0}^{\infty} x^n} = \frac{x \frac{\partial}{\partial x} \left(\frac{1}{1-x} \right)}{\frac{1}{1-x}} = \frac{x}{1-x} = \frac{1}{x^{-1} - 1} = \frac{1}{e^{\beta\hbar\omega_s} - 1}. \quad (4.173)$$

Fotonit ovat bosoneja, joiden lukumäärä ei säily, siksi Helmholtzin vapaa energia F ei voi riippua hiukkasluvusta ja

$$\mu = \left(\frac{\partial F}{\partial N} \right)_{T,V} = 0, \quad (4.174)$$

joten saatu $\langle n_s \rangle$ todella on keskimääräinen miehitys BE-statistiikassa. Fotonin energian odotusarvo on

$$\langle \epsilon_s \rangle = \langle n_s \rangle \hbar \omega_s = \frac{\hbar \omega_s}{e^{\beta \hbar \omega_s} - 1}, \quad (4.175)$$

sama kuin Planckin oskillaattoritulkinnassa.

Kaksi ekvivalenttia tulkintaa:

Oskillaattorit	Fotonikaasu
ominaistilan kvanttiluku n_s	n_s fotonia
oskillaattorin energia $\epsilon_s = (n_s + \frac{1}{2})\hbar\omega_s$	tilassa, jonka energia on $\epsilon_s = \hbar\omega_s$
energian odotusarvo $\langle \epsilon_s \rangle = \frac{\hbar\omega_s}{e^{\beta\hbar\omega_s} - 1}$	energian odotusarvo $\langle \epsilon_s \rangle = \frac{\hbar\omega_s}{e^{\beta\hbar\omega_s} - 1}$

Nyt kun olemme vakuuttuneet tulosten olevan samat, voimme laskea säteilyn energiatihedden taajuuksvälillä $[\omega, \omega + d\omega]$ joko oskillaattoreina tai fotonikaasuna.

Tarkastellaan fotoneja tilavuudessa V . Yksihiukkastilat ovat kvantittuneet samaan tapaan kuin hiukkanen laatikossa tapauksessa kappaleessa 3.6.4. Tilat ovat tasavälein k -avaruudessa, ja yksi k -tila vie tilavuuden $(2\pi)^3/V$ - tämä on k -avaruuden tilatiheys. Koska fotonit ovat massattomia, ovat yksihiukkastilojen energiat $\epsilon = \hbar ck$, missä c on valon nopeus ja k on aaltoluku. Lasken vaihteeksi tilatiheyden käyttäen Diracin deltafunktiota (aputulos: $\delta(ax) = \frac{1}{|a|}\delta(x)$),

$$g(\epsilon) = \sum_i \delta(\epsilon - \epsilon_i) \approx g_{\text{deg}} \int \frac{d^3k}{(2\pi)^3} \delta(\epsilon - \hbar ck) = \frac{g_{\text{deg}} V}{2\pi^2} \frac{1}{\hbar c} \int_0^\infty dk k^2 \delta\left(\frac{\epsilon}{\hbar c} - k\right) = \frac{g_{\text{deg}} V}{(\hbar c)^3 2\pi^2} \epsilon^2. \quad (4.176)$$

Degeneraatio on $g_{\text{deg}} = 2$, koska fotonilla on kaksi helisiteettiä²⁵

$$g(\epsilon) = \frac{V}{(\hbar c)^3 \pi^2} \epsilon^2 \quad \text{fotonien tilatiheys}, \quad (4.177)$$

ja yhden fotonin energia kulmataajuuden ω avulla lausuttuna on $\epsilon = \hbar\omega$. Energiatiheys on

$$\frac{E}{V} = \frac{1}{V} \sum_i \langle n_i \rangle \epsilon_i = \frac{1}{V} \int_0^\infty d\epsilon g(\epsilon) \langle n(\epsilon) \rangle \epsilon = \int_0^\infty d\epsilon \frac{\epsilon^2}{\hbar^3 c^3 \pi^2} \frac{\epsilon}{e^{\beta\epsilon} - 1} \quad (4.178)$$

$$= \int_0^\infty d\omega \frac{\hbar\omega^3}{c^3 \pi^2} \frac{1}{e^{\beta\hbar\omega} - 1} := \int_0^\infty d\omega u(\omega, T). \quad (4.179)$$

25. Fotonin spin on $S = 1$ ja suoraviivaisesti se antaisi degeneraatioksi $2S + 1 = 3$. Fotoni on kuitenkin massaton ja se liikkuu valon nopeudella, minkä vuoksi sillä on vain kaksi helisiteettiä (spinin projektiota liikemäärän suuntaan). Valo on valtava määrä fotoneja, spin vastaa Maxwellin yhtälöissä ympyräpolarisoidun valon oikea- ja vasenkätistä polarisaatiota. Tasopolarisoidun valon fotoneilla spinin komponentti liikemäärän suuntaan on yhtä todennäköisesti $\pm\hbar$.

Tulos on

Planckin säteilylaki

Mustan kappaleen säteilyn energiatiheys taajuusvälillä $[\omega, \omega + d\omega]$ on

$$u(\omega, T) = \frac{1}{c^3 \pi^2} \frac{\hbar \omega^3}{e^{\beta \hbar \omega} - 1} . \quad (4.181)$$

Wienin siirtymälaki (Planckin säteilylain seuraus)

$$\omega_{\max} \propto T . \quad (4.183)$$

Wienin siirtymälain mukaan energiatiheyden käyrän maksimi siirtyy lämpötilan kasvaessa suuremmille taajuuksille, eli lyhyemmille aallonpituuksille. Kuumennettaessa metallikappale muuttuu ensin punaiseksi, sitten valkohehkuseksi.

Stefan-Boltzmann laki, eli mustan kappaleen säteilyteho

Lasketaan mustan kappaleen säteilyn kokonaisenergiatiheys $e(T)$, joka on taajuuserotellun energiatiheyden $u(\omega, T)$ integraali yli kaikkien taajuuksien,

$$e(T) = \int_0^\infty d\omega u(\omega, T) = \int_0^\infty d\omega \frac{1}{c^3 \pi^2} \frac{\hbar \omega^3}{e^{\beta \hbar \omega} - 1} = \frac{(k_B T)^4}{(\hbar c)^3 \pi^2} \int_0^\infty d\omega \frac{x^3}{e^x - 1} \quad (4.184)$$

$$= \frac{(k_B T)^4}{(\hbar c)^3 \pi^2} \underbrace{\Gamma(4)\zeta(4)}_{\pi^4/15} = \frac{\pi^2 (k_B T)^4}{15 (\hbar c)^3 \pi^2} , \quad (4.185)$$

joten

$$e(T) = \frac{4}{c} \sigma T^4 \quad , \quad \sigma = \frac{k_B^4 \pi^2}{60 \hbar^3 c^2} \text{ Stefan-Boltzmann vakio} . \quad (4.186)$$

Monissa fysiikan suurissa edistysaskelissa luonnonvakioiden määrä vähenee, energian kvantittumisen myötä Stefan-Boltzmann vakio poistui listalta.

Loppu on geometriaa. Lasketaan paljonko säteilyä lähtee avaruuskulmaan $d\Omega$ pinta-alan A kautta.²⁶ Avaruuskulman määrittelevät kulmat θ ja ϕ .

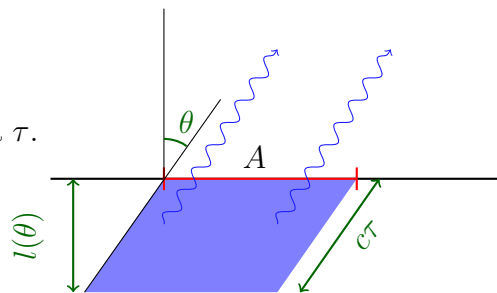
$$d\Omega = \sin \theta d\theta d\phi \quad , \quad \int d\Omega = \int_0^\pi d\theta \sin \theta \int_0^{2\pi} d\phi = 4\pi . \quad (4.187)$$

26. Oikeastaan suuretta $d\Omega$ pitäisi nimittää differentiaaliseksi avaruuskulmaksi erottamaan se avaruuskulmasta Ω , mutta eiköhän differentiaalinen merkki d tee asian selväksi. Lisätietoa: Solid Angle (Wikipedia).

Integrointi yli kulmien tarkoittaa integrointia yli 1-säteisen pallopinnan, ja tuloksena on sen pinta-ala 4π . Ajassa τ kulmaan θ lähtevä säteily on peräisin pinnan alapuolella olevasta tilavuudesta $Al(\theta)$, missä

$$l(\theta) = c\tau \cos \theta . \quad (4.188)$$

Sivukuva tilanteesta.
Kaikki väritetyssä alueessa suuntaan (θ, ϕ)
lähtevät fotonit ehtivät pinnan A läpi ajassa τ .



Säteilyn kokonaisenergiatiheys on edellä laskettu $e(T)$ ja osa $d\Omega/(4\pi)$ lähtee avaruuskulmaan $d\Omega$, joten ajassa τ sinne lähtee säteilyenergiaa määrä

$$dE_{\text{sät.}}(\theta, \phi) = e(T)Al(\theta)\frac{d\Omega}{4\pi} = e(T)Ac\tau \cos \theta \frac{d\Omega}{4\pi} = e(T)Ac\tau \cos \theta \frac{\sin \theta d\theta d\phi}{4\pi} . \quad (4.189)$$

Integroimalla yli kulmien saadaan pinnan A läpi ajassa τ menevä säteilyenergia, (integroidaan vain kulmat pinnan A yläpuolella, siksi integroinnissa $\theta \in [0, \pi/2]$)

$$E_{\text{sät.}} = \frac{1}{4\pi} e(T)Ac\tau \int_0^{\pi/2} d\theta \int_0^{2\pi} d\phi \cos \theta \sin \theta \quad (4.190)$$

$$= \frac{1}{4\pi} e(T)Ac\tau \int_0^1 d \cos \theta \cos \theta \int_0^{2\pi} d\phi = \frac{1}{4} e(T)Ac\tau = \sigma T^4 A\tau . \quad (4.191)$$

Tästä saadaan säteilyenergia per aika per pinta-ala, eli säteilyteho pintayksikköä kohti.

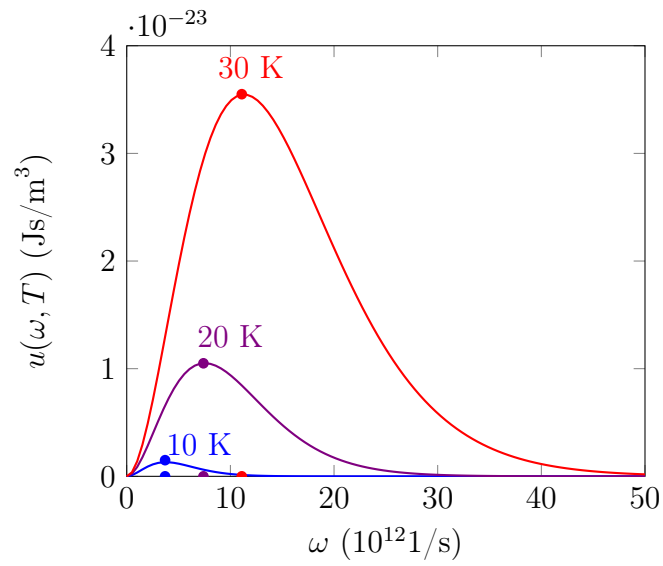
Stefan-Boltmann laki (Planckin säteilylain seuraus)

Säteilyteho pintayksikköä kohti on

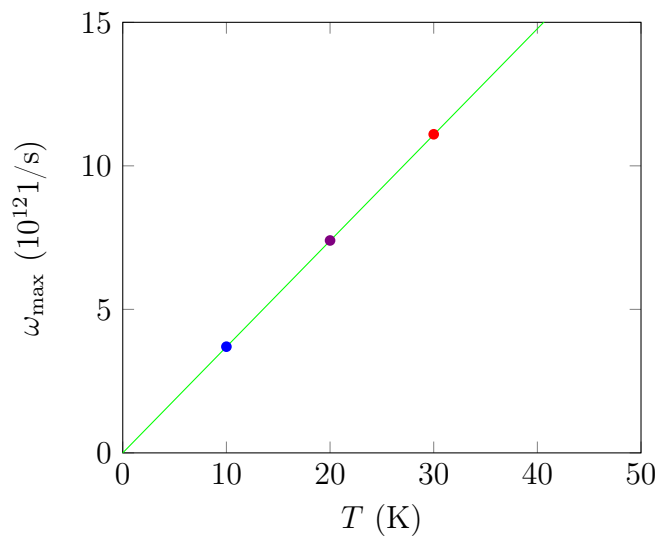
$$I = \sigma T^4 , \quad (4.193)$$

missä $\sigma = k_B^4 \pi^2 / (60 \hbar^3 c^2)$ on Stefan-Boltzmann vakio (tai Stefanin vakio).

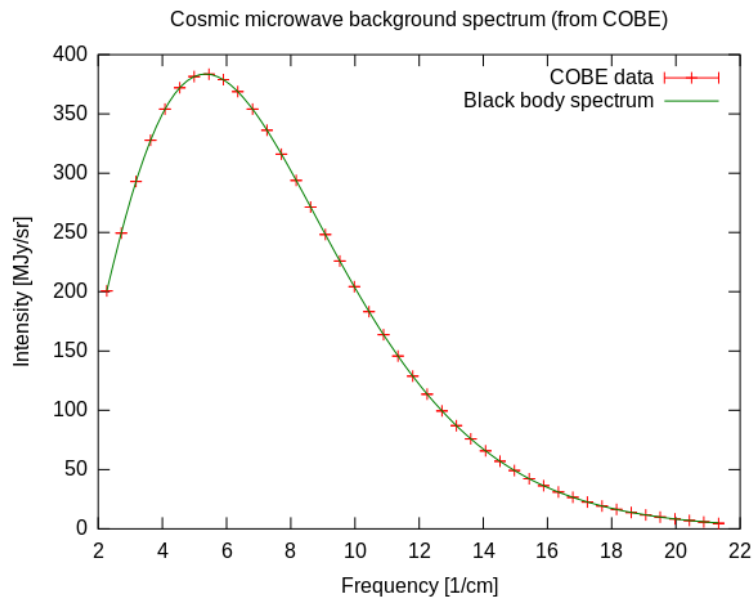
Liitteessä 8.1 arvioidaan maapallon lämpötilaa auringon säteilyn perusteella.



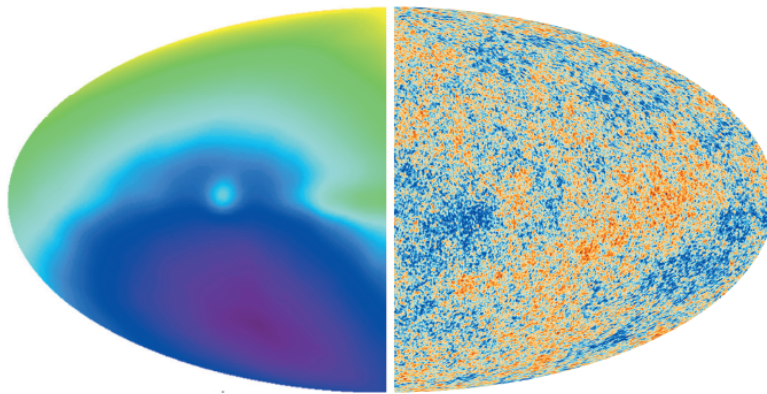
Kuva 4.14: Planckin säteilylain mukainen mustan kappaleen energiatiheyden käyrä muutamilla lämpötilan arvoilla. Lämpötilat on valittu tasavälein, joten maksimien kohdat ω -akselilla ovat myös tasavälein Wienin siirtymälain mukaisesti (ks. kuva alla).



Kuva 4.15: Mustan kappaleen energiatiheyden maksimin siirtyminen lämpötilan mukana. Pisteen ovat maksimit edellisen kuvan lämpötiloissa ja suora on Wienin siirtymälaki (4.183).



(a)



(b)

Kuva 4.16:

(a) Cobe satelliitin (Cosmic Background Explorer) mittaama maailmankaikkeuden taustasäteily verrattuna mustan kappaleen säteilyyn lämpötilassa $T = 2,73$ K. Kuva: Wikipedia.

(b) Kun mitatusta taustasäteilystä vähennetään mustan kappaleen spektri, tunnettujen ekstragalaktisten mikroaaltolähteiden säteily, ja kuvan vasemman puolen esittämä Doppler asymmetria ($\Delta T/T = 1,23 \times 10^{-3}$, johtuu maapallon liikkeestä n. 600 km/s), niin jäljelle jää kuvan oikean puolen esittämä taustasäteilyn fluktuaatio ($\Delta T/T = 6 \times 10^{-6}$, alkuperä on tuntematon). (Lähde: NASA, WMAP Science Team) Mikroaaltotaustasäteilyn löysivät 1964 Arno Penzias and Robert Wilson.

Lisätietoa: Planckin säteilylain historiaa

Max Planck "johti" säteilylain vuonna 1900 tunnettujen Wienin siirtymälain ja Rayleigh-Jeansin lain (pienillä ω pätee $u(\omega, T) \sim w^2 T$) interpolaationa termodynamiikan avulla; lasku on toistettu kirjassa Arponen ja Honkonen *Statistinen Fysiikka*. Rayleigh-Jeans laki syntyi klassisen ekvipartitioteoreeman pohjalta ja johtaa *ultraviolettikatastrofiin*: taajuuden kasvaessa energiatiheys kasvaa rajatta. Koska Planckin saama tulos sopi mittauksiin erittäin tarkasti, hän lopulta esitti kvanttihypoteesin selittämään fysiikan, johon se perustuu - rohkea ajatus tutkijalta, joka vielä tuolloin ei pitänyt atomien tai molekyylien olemassaoloa lainkaan varmana. Mittauksissa käytettiin uuneja ja uunin seinien ja säteilyn vuorovaikutus tuntui erittäin monimutkaiselta. Onneksi Kirchoff todisti, että jos kahden samassa lämpötilassa olevan uunin lähettämän säteilyn energiajakaumat olisivat erilaiset, niin energiaa voisi siirtyä uunista toiseen ja se rikkoisi termodynamiikan 2. pääsääntöä. Siispä yksinkertainen uuni kelpaa, joten Planck vei yksinkertaisuuden äärimmilleen ja oletti uunin olevan joukko vuorovaikuttamattomia harmonisia oskillaattoreita.

"I had already been struggling with the problem of the equilibrium between matter and radiation for six years without success. I knew the formula that reproduces the energy distribution in the normal spectrum; a theoretical interpretation had to be found at any cost, no matter how high" - Max Planck

Lisätietoa: Richard Feynman kuvailee oskillaattori/fotonikaasu dualismia

Luennoissaan vuodelta 1965 Feynman kuvailee dualismia näin:

"If one begins by considering a kind of state or condition for Bose particles which do not interact with each other (we have assumed that the photons do not interact with each other), and then considers that into this state there can be put either zero, or one, or two,... up to any number n of particles, one finds that this system behaves for all quantum mechanical purposes exactly like a harmonic oscillator. By such an oscillator we mean a dynamic system like a weight on a spring or a standing wave in a resonant cavity. And that is why it is possible to represent the electromagnetic field by photon particles. From one point of view, we can analyze the electromagnetic field in a box or cavity in terms of a lot of harmonic oscillators, treating each mode of oscillation according to quantum mechanics as a harmonic oscillator. From a different point of view, we can analyze the same physics in terms of identical Bose particles. And the results of both ways of working are always in exact agreement. There is no way to make up your mind whether the electromagnetic field is really to be described as a quantized harmonic oscillator or by giving how many photons there are in each condition. The two views turn out to be mathematically identical. So in the future we can speak either about the number of photons in a particular state in a box or the number of the energy level associated with a particular mode of oscillation of the electromagnetic field. They are two ways of saying the same thing. The same is true of photons in free space. They are equivalent to oscillations of a cavity whose walls have receded to infinity. "

4.6 Fotonikaasun termodynamiikka

Jälleen pätevät ideaalisen bosonikaasun kaavat, nyt tilanteessa

$$\mu = 0 \quad (4.194)$$

$$\epsilon_k = \hbar ck . \quad (4.195)$$

Suurkanoninen partitiofunktio, suuri potentiaali ja miehitys ovat (ks. (4.9))

$$\mathcal{Z} = \prod_i \frac{1}{1 - e^{-\beta\epsilon_i}} \quad (4.196)$$

$$\Omega(T, V, \mu) = k_B T \sum_i \ln(1 - e^{-\beta\epsilon_i}) \quad (4.197)$$

$$\langle n_i \rangle = \frac{1}{e^{\beta\epsilon_i} - 1} . \quad (4.198)$$

Koska $\mu = 0$, on fotonien suuri potentiaali sama kuin Helmholtzin vapaa energia,

$$\Omega = F - \mu N \stackrel{(\mu=0)}{=} F . \quad (4.199)$$

Fotonien tilatiheys on (ks. (4.177)),

$$g(\epsilon) = \frac{V}{(\hbar c)^3 \pi^2} \epsilon^2 , \quad (4.200)$$

ja summa yli mikrotilojen saadaan integraalista (turvallista, koska fotoneilla ei ole BE-kondensaatiota)

$$\sum_{\text{mikrotilat } i} f_i = \int_0^\infty d\epsilon g(\epsilon) f(\epsilon) \quad (\text{fotoneille}) . \quad (4.201)$$

Suuri potentiaali on

$$\Omega = k_B T \frac{V}{(\hbar c)^3 \pi^2} \int_0^\infty d\epsilon \epsilon^2 \ln(1 - e^{-\beta\epsilon}) = (k_B T)^4 \frac{V}{(\hbar c)^3 \pi^2} \int_0^\infty dx x^2 \ln(1 - e^{-x}) \quad (4.202)$$

$$= (k_B T)^4 \frac{V}{(\hbar c)^3 \pi^2} \left[\frac{1}{3} x^3 \ln(1 - e^{-x}) \Big|_0^\infty - \int_0^\infty dx \frac{\frac{1}{3} x^3}{e^x - 1} \right] \quad (4.203)$$

$$= -2\zeta(4) \frac{V}{(\hbar c)^3 \pi^2} (k_B T)^4 = -\frac{\pi^2 V}{45(\hbar c)^3} (k_B T)^4 , \quad (4.204)$$

mistä saadaan fotonikaasun entropia ja sisäenergia,

$$S = - \left(\frac{\partial \Omega}{\partial T} \right)_{V, \mu} = \frac{4\pi^2 V}{45(\hbar c)^3} k_B^4 T^3 \quad (4.205)$$

$$U = F + TS \stackrel{(\mu=0)}{=} \Omega + TS = \frac{\pi^2 V}{15(\hbar c)^3} (k_B T)^4 . \quad (4.206)$$

Paineen ja energiatiheyden välillä on jälleen yksinkertainen relaatio,

Säteilypain (*radiation pressure*)

$$P = - \left(\frac{\partial \Omega}{\partial V} \right)_{T, \mu} = \frac{\pi^2}{45(\hbar c)^3} (k_B T)^4 = \frac{1}{3} \frac{U}{V}. \quad (4.208)$$

Muistutuksena, ideaalisille bosoneille dispersiolla $\epsilon = \frac{\hbar^2 k^2}{2m}$ relaatio on $P = \frac{2}{3} \frac{U}{V}$ (ks. (4.49)).

Säteilypain on tärkeä suure astrofysiikassa. Fotonikaasun paine on $P = P(T)$, eli se ei riipu lainkaan tilavuudesta. Tämän vuoksi fotonikaasulle ei voi määrittellä isotermistä kokoonpuristuvuutta κ_T (ks. demotehtävä).

Fotonien lukumäärätiheys on ($\zeta(3) \approx 1.20205$)

$$n = \frac{N}{V} = \frac{1}{V} \sum_i \langle n_i \rangle = \frac{1}{V} \int_0^\infty d\epsilon g(\epsilon) \frac{1}{e^{\beta\epsilon} - 1} = \frac{1}{\hbar^3 c^3 \pi^2} \int_0^\infty d\epsilon \frac{\epsilon^2}{e^{\beta\epsilon} - 1} \quad (4.209)$$

$$= \frac{(k_B T)^3}{\hbar^3 c^3 \pi^2} \int_0^\infty dx \frac{x^2}{e^x - 1} = \frac{2\zeta(3)}{\hbar^3 c^3 \pi^2} (k_B T)^3 \approx 2,029 \times 10^7 \frac{1}{\text{K}^3 \text{m}^3} T^3, \quad (4.210)$$

eli $n = n(T)$. Mitä kuumempi laatikko, sitä enemmän siellä on fotoneja.

Miten fotonikaasu voi olla termodynaamisessa tasapainossa?

Arponen ja Honkonen huomauttavat, ettei fotonikaasu pääse itseksensä termodynaamiseen tasapainoon, koska fotonifotonivuorovaikutus on äärimmäisen heikko. Fotonikaasun tasapaino on riippuvainen ympäristöstä, joka on musta kappale. Yleisesti ottaen lämpökylvyn tai muunlaisen ympäristön ja ideaalikaasun vuorovaikutus on aina tuotava reunaehtona. Pelkästään ideaalikaasun pitäminen tilavuudessa V vaatii vuorovaikutuksen kaasun ja seinien välille, ja tämä hoidetaan kaasun geometriaan tehtävänä reunaehtona.

4.7 Kidevärähtelyjen teoria

Tehtävänä on laskea kiteisen aineen lämpökapasiteetti $C(T)$. Teorian lähtökohtana on ajatus, että kiinteän aineen atomien ja molekyylien ytimet liikkuvat paljon hitaammin kuin elektronit, joten voimme erottaa ytimien ja elektronien vapausasteet:

Born-Oppenheimer approksimaatio (*Born-Oppenheimer approximation*)

Kun ytimien paikat on annettu, tunnetaan elektroni-ydin potentiaalit, ja elektronirakenne voidaan ratkaista Schrödingerin yhtälöstä. Ytimet liikkuvat toisten ytimien ja elektronien synnyttämässä efektiivisessä potentiaalissa.

Born-Oppenheimer approksimaatio tunnetaan myös adiabaattisena approksimaationa. Elektronien tehtäväksi jää ytimien välisen efektiivisen vuorovaikutuksen luominen. Syntyvä sidos voi olla metallisidos (metallit), kovalentti sidos (pii ja timantti), ionisidos (suolat), van der Waals sidos (grafiitti) tai vetysidos (jää). Käytännössä elektronirakenteen voi laskea tiheysfunktionaaliteorialla (DFT).

Lisätietoa: Kiinteän aineen fysiikkaa: Mahdollisia 3D kidesymmetrioita on 14 kappaletta, nämä ovat **Bravaisin hiloja**. Kiteitä on 7 eri tyyppiä, kussakin yksi tai useampia Bravaisin hiloja: Trikliininen (1 kpl), monokliininen (2 kpl), ortorombinen (4 kpl), tetragonaalinen (2 kpl), heksagonaalinen (2 kpl) ja kuutiollinen (3 kpl). Kide luodaan toistamalla näitä periodisesti. Kaikki hilapisteet saadaan alkeisvektoreista \mathbf{a}_1 , \mathbf{a}_2 ja \mathbf{a}_3 lineaarikombinaationa $\mathbf{R}_n = n_1\mathbf{a}_1 + n_2\mathbf{a}_2 + n_3\mathbf{a}_3$, missä kokonaisluvut n_i ovat Millerin indeksejä. **Alkeiskoppi** on tilavuudeltaan pienin rakenne, jota periodisesti monistamalla saadaan haluttu kide. Alkeiskopin määrittelevät kantavektorit. Bravaisin hilasta saamme hilapisteet, eli atomiydinten koordinaatit kiteessä.

4.7.1 Kidevärähtelyjen kvantittuminen

Aloitetaan klassisen kiteen potentiaalienergiasta ja osoitetaan, että Hamiltonin funktio voidaan kirjoittaa vuorovaikuttamattomien harmonisten oskillaattorien summana. Harmonisen oskillaattori puolestaan osataan kvantittaa, joten tätä kautta päästään kidevärähtelyiden kvanttiteoriaan.

Paljonko kiteen klassinen potentiaalienergia muuttuu, kun kiteen atomeja poikkeutetaan tasapainoasemastaan hiukan, paljon vähemmän kuin etäisyys naapuriatomiin? Jos poikkeamat ovat pieniä, on potentiaalienergia analyttinen funktio tasapainoaseman ympärillä, ts. potentiaalienergialla on Taylorin sarja.

Aloitetaan yhdellä atomilla yksiulotteisessa hilassa - aika pieni "hila". Jos atomin tasapainoasema on x^0 ja sitä poikkeutetaan tasapainosta määrä δx , niin poikkeutetun atomin potentiaalienergian U (tässä U ei ole sisäenergia) voi kirjoittaa Taylorin sarjana

$$U(x^0 + \delta x) = U(x^0) + \left. \frac{dU}{dx} \right|_{x=x^0} \delta x + \frac{1}{2} \left. \frac{d^2U}{dx^2} \right|_{x=x^0} \delta x^2 + \dots \quad \text{potentiaalienergia} . \quad (4.211)$$

Tasapainoasemassa potentiaali on minimissa, joten $\frac{dU}{dx}|_{x=x^0} = 0$. Potentiaalin nollatason voi valita mielivaltaisesti, joten potentiaalienergia poikkeutetussa tilanteessa on

$$U(x^0 + \delta x) = \frac{1}{2} \frac{d^2U}{dx^2} \Big|_{x=x^0} \delta x^2, \quad (4.212)$$

missä loput δx^3 ja pienemmät termit voi jättää pois kun poikkeama on pieni - tämä on **harmoinen approksimaatio**. Jos atomeja on N kappaletta ja atomin i tasapainoasema on $(x_i)^0$, niin yksiulotteisen hilan potentiaalienergia on summa

$$\sum_{i=1}^N U((x_i)^0 + \delta x_i) = \underbrace{\sum_{i=1}^N U((x_i)^0)}_{=0, \text{ valinta}} + \sum_{i=1}^N \underbrace{\frac{\partial U}{\partial x_i} \Big|_{x_i=(x_i)^0}}_{=0, \text{ minimi}} \delta x_i + \frac{1}{2} \sum_{i=1}^N \frac{\partial^2 U}{\partial x_i^2} \Big|_{x_i=(x_i)^0} \delta x_i^2. \quad (4.213)$$

Merkintä alkaa muuttua sotkuisemmaksi. Pahennetaan tilannetta ottamalla kolme ulottuvuutta, jolloin hiukkasen i paikka on vektori \mathbf{x}_i , poikkeama on vektori $\delta \mathbf{x}_i$, ja derivaatat pitää ottaa i :nnen atomin paikan k :nnen koordinaatin suhteen.

Kolmiulotteisessa avaruudessa tasapainoasemasta poikkeutettujen atomien potentiaalienergia on

$$U = \frac{1}{2} \sum_{i=1}^{3N} \sum_{j=1}^{3N} \frac{\partial^2 U}{\partial x_i \partial x_j} \Big|_{\text{tasap.}} \delta x_i \delta x_j := \frac{1}{2} \sum_{i=1}^{3N} \sum_{j=1}^{3N} h_{ij} \delta x_i \delta x_j. \quad (4.214)$$

Potentiaalienergian osittaisderivaatat h_{ij} muodostavat **Hessin matriisin** h (*Hessian*, dynaaminen matriisi), edelleen laskettuna atomien tasapainoasemissa. Tämä on **klassisen harmonisen kiteen potentiaalienergia**.

Olisi mukavampaa, jos poikkeamat eri suuntiin eivät tällä tavalla sekoittuisi. Diagonalisoidaan Hessin matriisi tekemällä reaalin ortogonaalimuunnos, ²⁷ kertomalla matriisilla \mathcal{U} ,

$$\mathcal{U}^T h \mathcal{U} = d, \quad \text{missä } \mathcal{U}^T \mathcal{U} = \mathcal{I} \text{ (yksikkömatriisi)}. \quad (4.215)$$

Tässä \mathcal{U}^T on transponoitu \mathcal{U} , ja d on diagonaalimatriisi. Tästä voi ratkaista h :n, kerrotaan vasemmalta \mathcal{U} :llä ja oikealta \mathcal{U}^T :llä,

$$h = \mathcal{U} d \mathcal{U}^T, \quad (4.216)$$

joka komponenttimuodossa on

$$h_{ij} = \sum_{n=1}^{3N} \mathcal{U}_{in} d_{nn} (\mathcal{U}^T)_{nj} = \sum_{n=1}^{3N} \mathcal{U}_{in} d_{nn} \mathcal{U}_{jn}. \quad (4.217)$$

27. Reaalin ortogonaalimuunnos on unitaarinen, eli se ei muuta vektorien pituuksia. Matriisi \mathcal{U} kääntelee vektoreita venyttämättä niitä.

Sijoitetaan tämä harmonisen kiteen potentiaalienergian lausekkeeseen,

$$U = \frac{1}{2} \sum_{i=1}^{3N} \sum_{j=1}^{3N} h_{ij} \delta x_i \delta x_j = \frac{1}{2} \sum_{i=1}^{3N} \sum_{j=1}^{3N} \sum_{n=1}^{3N} \mathcal{U}_{in} d_{nn} \mathcal{U}_{jn} \delta x_i \delta x_j \quad (4.218)$$

$$= \frac{1}{2} \sum_{n=1}^{3N} d_{nn} \left[\sum_{i=1}^{3N} \mathcal{U}_{in} \delta x_i \right] \left[\sum_{j=1}^{3N} \mathcal{U}_{jn} \delta x_j \right]. \quad (4.219)$$

Hakasuluissa on uudet poikkeamat, joita nimitetään **normaalikoordinaateiksi** (*normal coordinates*),

$$Q_i := \sum_{n=1}^{3N} \mathcal{U}_{ni} \delta x_n. \quad (4.220)$$

Muunnoksen unitaarisuus oli tarpeen, koska emme halua venytellä tai kutistella poikkeamia δx_n . Normaalikoordinaateissa ilmaistuna potentiaalienergia on

$$U = \frac{1}{2} \sum_{i=1}^{3N} d_{ii} Q_i^2. \quad (4.221)$$

Nyt summa käy kunkin atomin kaikki kolme koordinaattia erikseen, joten kannattaa kirjoittaa tämä vektorimuotoon,

$$U = \frac{1}{2} \sum_{i=1}^N \omega_i \mathbf{Q}_i^2. \quad (4.222)$$

Normaalimoodien taajuuudet ω_i kuvaavat sitä, kuinka nopeasti potentiaali kasvaa mentäessä normaalikoordinaatin \mathbf{Q}_i suuntaan. Normaalikoordinaatteihin liittyy M_i -massaisilla atomeilla liikemäärä

$$\mathbf{P}_i := M_i \dot{\mathbf{Q}}_i, \quad (4.223)$$

joten Hamiltonin funktio on

$$\mathcal{H} = \sum_{i=1}^N \left[\frac{\mathbf{P}_i^2}{2M_i} + \frac{1}{2} \omega_i \mathbf{Q}_i^2 \right] \quad \text{klassinen harmoninen kide.} \quad (4.224)$$

Tähän päättyy vaivannäkö.

Klassisen harmonisen kiteen värähtelyjä voidaan kuvata joukkona vuorovaikuttamattomia harmonisia oskillaattoreita.

Harmoniset oskillaattorit me osaamme kvantittaa, $E_n = (n + \frac{1}{2})\hbar\omega$, kvanttiluku $n = 0, 1, 2, \dots$. Jos klassisen värähtelyn normaalimoodin i aaltoluku on \mathbf{k}_i ja taajuus $\omega_i = \omega(\mathbf{k}_i)$, niin kvanttimekaaninen Hamilton on

$$\hat{\mathcal{H}} = \sum_i \hbar\omega_i \left(\hat{n}_i + \frac{1}{2} \right) \quad \text{kidevärähtelyiden Hamilton ,} \quad (4.225)$$

missä \hat{n}_i on **fononien** lukumääräoperaattori,

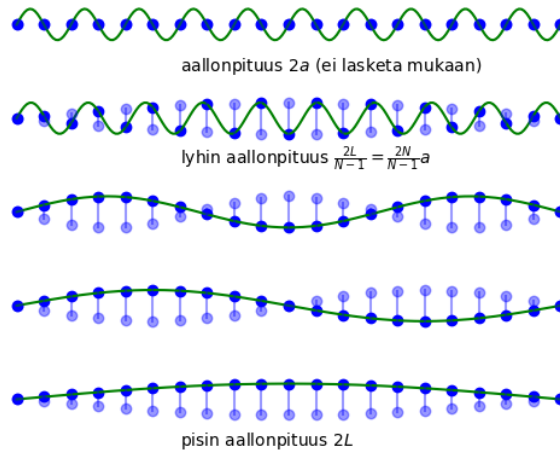
$$\hat{n}_i = a_i^\dagger a_i , \quad (4.226)$$

missä a_i^\dagger luo ja a_i hävittää fononin tilasta i . Klassisen teorian kidevärähtelyt ovat $3N$ normaalimoodin kuvaamia ääniaaltoja, joita kvanttimekaniikka kuvaa fononeina, ja normaalimoodien energioita vastaavat kvanttimekaniikassa fononien energiatasot.

Sähkömagneettinen säteily: sähkömagneettisen kentän harmonisia oskillaattoreita tai fotoneja
Hilavärähtelyt: hila-atomien harmonisia oskillaattoreita tai fononeja.

Sähkömagneettisen kentän kvantit ovat fotoneja, kidevärähtelyjen kvantit ovat fononeja. Fotoneja voi olla mielivaltaisen määrä, mutta fononien määrää rajoittaa äärellinen hilapisteiden lukumäärä ja tämä vaikuttaa paljon fononien termodynamiikkaan.

Miksi fononien määrä on rajallinen? Otetaan esimerkiksi kuvan 4.17 1-ulotteinen hila, eli ketju jossa on N atomia tasavälein. Pisin poikittaisten värähtelyjen aallonpituus on värähtelyllä, jossa ketjun päät ovat paikallaan ja muut atomit liikkuvat ensin samaan suuntaan ja sitten vastakkaiseen. Lyhin poikittaisten värähtelyjen aallonpituus on värähtelyllä, jossa vierekkäiset atomit liikkuvat vastakkaisiin suuntiin. Sama pätee värähtelyille kaikkiin suuntiin, joten värähtelymoodeja on rajallinen määrä,



Kuva 4.17: Jos hilassa on $N + 1$ atomia, ja atomien välimatka on a , niin hilan pituus on $L = Na$. Kuvassa päätepisteiden atomit pidetään aloillaan ja tarkastellaan vain poikittaista värähtelyä kuvan tasossa. Mahdollisia aallonpituuksia ovat $\frac{2L}{1}, \frac{2L}{2}, \frac{2L}{3}, \dots, \frac{2L}{N-1}$. Aallonpituutta $\frac{2L}{N} = 2a$ ei lasketa mukaan, koska silloin atomit eivät liikkuisi lainkaan.

- Fononi on **kollektiivinen moodi (kollektiivinen eksitaatio)** (*collective mode*): yhdessä fononissa on mukana useiden atomien liikettä.
- Fononit ovat **bosoneja**: fononien aaltofunktio on hila-atomin poikkeutuksen todennäköisyysamplitudi, ja ko. aaltofunktio on symmetrinen fononien vaihdossa. Foneja ei rajoita Paulin kieltoääntö, ja hilavärähtelyä voi lisätä laittamalla samat atomit liikumaan enemmän.²⁸ Teknisesti foneja kuvataan toisessa kvantisoinnissa luomis- ja hävittämisoperaattoreilla, ja koska fononit ovat bosoneja, toteuttavat operaattorit a_i^\dagger ja a_i bosonien kommutaatioääntöt.
- Fononien määrä ei säily, joten niiden kemiallinen potentiaali $\mu = 0$.
- Fononit ovat **kvasihiukkasia** (*quasiparticles*), keskenään heikosti vuorovaikuttavia otuksia, joiden avulla voimakkaasti vuorovaikuttavien hilan atomien liikettä voidaan helpommin käsitellä. Fononi on tavallaan suuren mittakaavan kokonaiskuva hilavärähtelyistä. Jos sitä vastoin seuraa yksittäisen atomin värähtelyä kiteessä, niin fononista käsitteenä ei ole paljonkaan hyötyä. Ajatteleamalla foneja kvasihiukkasina on helpompi käsitellä mm. fononi-fononi -sirontaa ja elektroni-fononi -sirontaa. Muita kvasihiukkasia ovat eksitoni (elektronin ja aukon sidottu tila puolijohteissa), plasmoni (fotonien ja vapaiden elektronien vuorovaikutuksesta syntyvä kvasihiukkanen), polaroni (elektronin ja

28. Tässä ei ole kysymys siitä, mikä hilan muodostavien hiukkasten statistiikka on, vaan siitä mikä hilavärähtelyn kvanttien statistiikka on. Klassinen raja on hyvin monta kvanttia, klassinen värähtely koostuu valtavasta määrästä foneja, samoin kuin klassinen sähkömagneettinen kenttä koostuu valtavasta määrästä fotoneja.

ympäröivän hilan vuorovaikutuksesta syntyvä kvasihiukkanen) ja Majorana fermioni.

Fononien sisäenergian lämpötilassa T saa ottamalla Hamiltonista (4.225) odotusarvon Boltzmannin jakauman yli,

$$U = \langle \hat{\mathcal{H}} \rangle = \sum_i \hbar\omega_i \left(\langle \hat{n}_i \rangle + \frac{1}{2} \right) = \sum_i \frac{1}{2} \hbar\omega_i + \sum_i \frac{\hbar\omega_i}{e^{\beta\hbar\omega_i} - 1}, \quad (4.227)$$

missä käytettiin BE-statistiikan miehitysluvun odotusarvoa ($\mu = 0$)

$$\langle n_i \rangle = \frac{1}{e^{\beta\hbar\omega_i} - 1}. \quad (4.228)$$

Tiloja i on valtavasti, joten kirjoitetaan summa yli tilojen integraalina yli energioiden. Fononien tilatiheyden $g(\epsilon)$ avulla lämpökapasiteetti on helppo laskea,

$$C_V(T) = \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_V = k_B \sum_i \frac{(\beta\hbar\omega_i)^2 e^{\beta\hbar\omega_i}}{(e^{\beta\hbar\omega_i} - 1)^2} = k_B \int_0^\infty d\omega g(\omega) \frac{(\beta\hbar\omega)^2 e^{\beta\hbar\omega}}{(e^{\beta\hbar\omega} - 1)^2}. \quad (4.229)$$

Tilavuus pidetään vakiona, koska emme halua muuttaa taajuuksia ω_i puristamalla kidettä. Fononien tilatiheys $g(\omega)$ riippuu fononien dispersiosta $\omega(\mathbf{k})$.²⁹

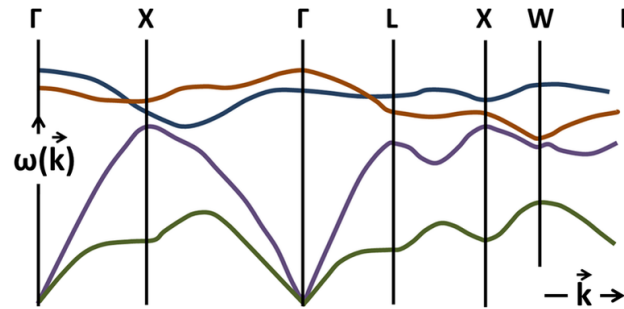
Fononien dispersio

Jos yksikkökopissa on N_{cell} atomia, niin moodeja eli $w(\mathbf{k})$ -haaroja on seuraavasti:

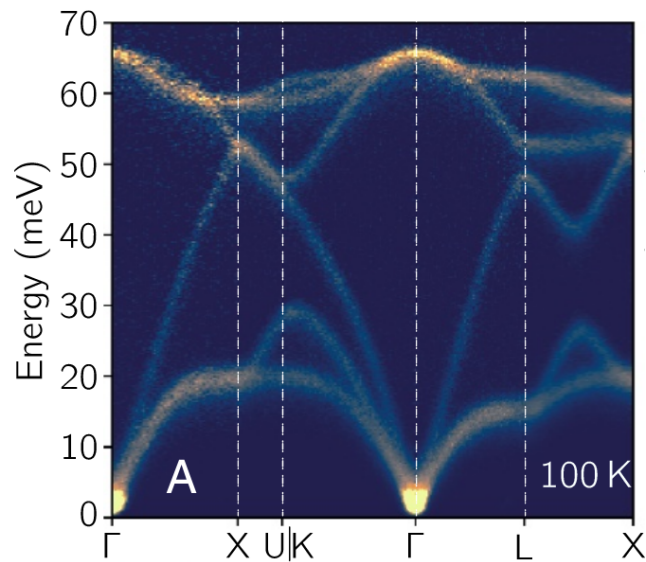
akustiset moodit	optiset moodit
$\hbar\omega = \hbar ck$ (k pieni)	$\hbar\omega = \text{vakio}$ (k pieni)
$2N_{\text{cell}}$ poikittaista N_{cell} pitkittäistä $= 3N_{\text{cell}}$ moodia	$N_{\text{cell}} - 1$ poikittaista $2N_{\text{cell}} - 2$ pitkittäistä $= 3N_{\text{cell}} - 3$ moodia
atomit liikkuvat vaiheessa <i>in-phase</i>	atomit liikkuvat vastavaiheessa <i>out-of-phase</i>

Optinen moodi on usein infrapuna-alueella, siitä nimitys "optinen".

29. Fononien energioiden funktiona lausuttu tilatiheys $g(\epsilon)$ riippuu energiaspektristä $\epsilon(\mathbf{k}) = \hbar\omega(\mathbf{k})$.

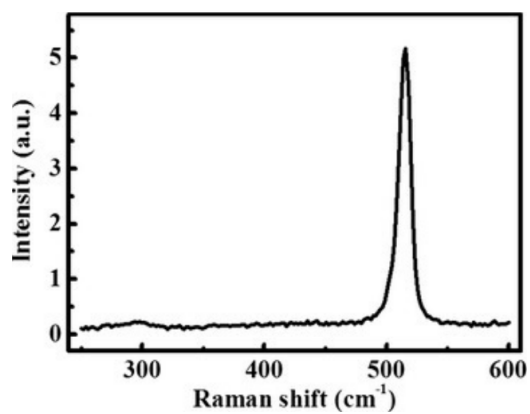


Kuva 4.18: GaAs: fononien dispersio (wikimedia).



Kuva 4.19: Neutronisironnalla mitattu fononien dispersio piikiteessä (Si) ³⁰Kuvassa kirkkaus on intensiteetti $S(\mathbf{q}, \omega)$, joka kuvaa todennäköisyyttä, että neutroni virittää fononin jonka aaltovectori on \mathbf{q} (vaaka-akseli, kidesuuntina symmetriapisteen $\Gamma, X \dots$ avulla) ja energia $\hbar\omega$. Kirkas optinen moodi energiassa $\hbar\omega \approx 64 \text{ meV} \approx 520 \text{ cm}^{-1}$ näkyy Si:n Raman siroinnassa terävänä piikkinä (kuva alla; $1 \text{ meV} = 8,066 \text{ cm}^{-1}$). Fononien dispersio voi myös laskea varsin tarkasti tiheysfunktioaaliteorialla (DFT).

30. D. S. Kim *et al.*, PNAS (2018).; Arxiv 1610.08737.pdf).



Kuva 4.20: Piinanolangan Raman spektri.³¹

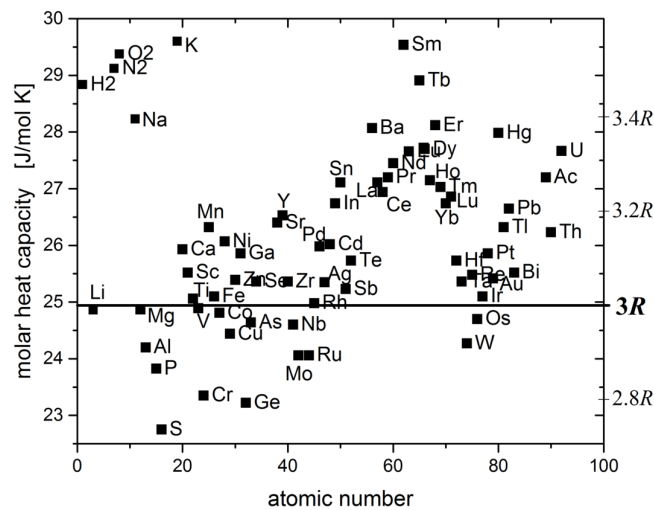
Ab initio: lämpökapasiteetti lasketaan joko mitatusta tai lasketusta fononien tilatiheydestä.

31. S. Wu *et al.* *Nanosc. Res. Lett.* (2015).

4.7.2 Klassinen malli: Dulong-Petit (1819)

Hamiltonin funktio normaalikoordinaateissa on neliöllinen poikkeamien funktio, samoin liike-määrätermi on neliöllinen, joten ekvipartitioteoreema on voimassa, ja kutakin Hamiltonin funktion neliöllistä termiä kohti on sisäenergia $\frac{1}{2}k_B T$. Yksiatomisella kiteellä neliöllisiä termejä on $6N$ ($3N$ liikemäärää ja $3N$ potentiaalia), joten sisäenergia on $U = 6N \times \frac{1}{2}k_B T = 3Nk_B T$ ja lämpökapasiteetti on vakio,

$$C_V(T) = 3Nk_B \Rightarrow c_V(T) = 3N_A k_B = 3R \approx 24,9 \text{ J}/(\text{mol K}) \quad \text{Dulong-Petit.} \quad (4.230)$$



Kuva 4.21: Klassinen Dulong-Petit malli toimii kohtuullisesti useille kiteille huoneenlämpötilassa (25°C).³²

32. Wikipedia; Nick B. - Own work, CC BY-SA 4.0, <https://commons.wikimedia.org/w/index.php?curid=54031939>.

4.7.3 Einsteinin malli (1907)

Einstein oletti yksinkertaisuuden vuoksi, ettei fononeilla ole lainkaan dispersiota, ts. niiden taajuus on vakio $\omega = \omega_E$. Toisin kuin Dulong-Petit -mallissa, Einsteinin mallissa on sentään *jotain*, mikä kuvaa kyseistä ainetta, nimittäin ω_E . Einsteinin mallin heikkous on, että se kuvaa vain **optisia fononeja** ja niitäkin vain jollain tavoin keskimäärin.

Jos kaikilla fononeilla on sama taajuus, on tilatiheys vain yksittäinen korkea deltapiikki tällä kohdalla,

$$g(\omega) = \sum_i \delta(\omega - \omega_i) \stackrel{\text{malli}}{=} \sum_i \delta(\omega - \omega_E) = 3N\delta(\omega - \omega_E) , \quad (4.231)$$

ja lämpökapasiteetti on helppo laskea yhtälöstä (4.229),

$$C_V(T) = 3Nk_B \int_0^\infty d\omega \delta(\omega - \omega_E) \frac{(\beta\hbar\omega)^2 e^{\beta\hbar\omega}}{(e^{\beta\hbar\omega} - 1)^2} \quad (4.232)$$

$$= 3Nk_B \frac{(\beta\hbar\omega_E)^2 e^{\beta\hbar\omega_E}}{(e^{\beta\hbar\omega_E} - 1)^2} \quad \text{Einsteinin malli .} \quad (4.233)$$

4.7.4 Debyen malli (1912)

Debye oletti, että fononien spektri on jatkuva, mutta katkeaa **Debye taajuudessa** ω_D niin, että moodeja on $3N$. Malli ottaa huomioon vain **akustiset moodit** (lähellä $k = 0$ eli Γ -pistettä), jotka todellisuudessa katkeavat Brillouinin vyöhykkeen rajalla (k -pisteissä X ja L , ks. kuva 4.18). Oletetaan, että akustisia moodeja on kaksi poikittaista (t , *transverse*) ja yksi pitkittäinen (l , *longitudinal*), ja että niillä on äänen nopeudet c_t ja c_l , ja koska ne ovat akustisia moodeja, niillä on lineaariset dispersiot $\omega_{t,l}(\mathbf{k}) = c_{t,l}|\mathbf{k}| = c_{t,l}k$.

Aputuloksia: \mathbf{k} -tilojen tiheys on $V/(2\pi)^3$, joten summan yli tilojen voi kirjoittaa integraalina

$$\sum_{\mathbf{k}} f(k) = \frac{V}{(2\pi)^3} \int d^3k f(k) = \frac{V}{(2\pi)^3} 4\pi \int dk k^2 f(k), \quad (4.234)$$

missä $f(k)$ on jokin $k := |\mathbf{k}|$:n funktio. Käytän myös Diracin deltan laskusääntöä

$$\delta(y - ax) = \frac{1}{a} \delta\left(\frac{y}{a} - x\right) = \frac{1}{a} \delta\left(x - \frac{y}{a}\right). \quad (4.235)$$

Tilatiheys on

$$g(\omega) = \sum_{\mathbf{k}} [2\delta(\omega - \omega_t(\mathbf{k})) + \delta(\omega - \omega_l(\mathbf{k}))] \quad (4.236)$$

$$= \frac{V}{(2\pi)^3} \int_0^\infty dk k^2 [2\delta(\omega - c_t k) + \delta(\omega - c_l k)] \quad (4.237)$$

$$= \frac{V}{(2\pi)^3} \int_0^\infty dk k^2 \left[\frac{2}{c_t} \delta\left(k - \frac{\omega}{c_t}\right) + \frac{1}{c_l} \delta\left(k - \frac{\omega}{c_l}\right) \right] \quad (4.238)$$

$$= \omega^2 \frac{V}{(2\pi)^3} \left[\frac{2}{c_t^3} + \frac{1}{c_l^3} \right]. \quad (4.239)$$

Mallissa moodien suurin taajuus on Debye taajuus ω_D ja moodeja on $3N$ kappaletta, joten

$$3N = \int_0^{\omega_D} d\omega g(\omega) = \frac{V}{(2\pi)^3} \left[\frac{2}{c_t^3} + \frac{1}{c_l^3} \right] \frac{1}{3} \omega_D^3. \quad (4.240)$$

Debyen mallissa fononien tilatiheys on siis

$$g(\omega) = \begin{cases} \frac{9N}{\omega_D^3} \omega^2, & \text{kun } \omega < \omega_D \\ 0, & \text{muulloin} \end{cases}. \quad (4.241)$$

Koska äänen nopeudet katosivat lopputuloksesta, voi niitä käsitellä monella tavalla. Yksi vaihtoehto on käyttää vain yhtä moodia ja "keskimääräistä" äänen nopeutta. Pääasia, että dispersio on lineaarinen.

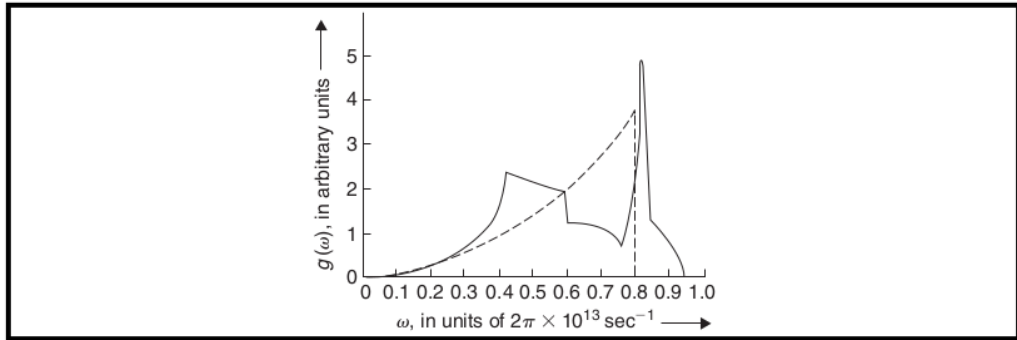


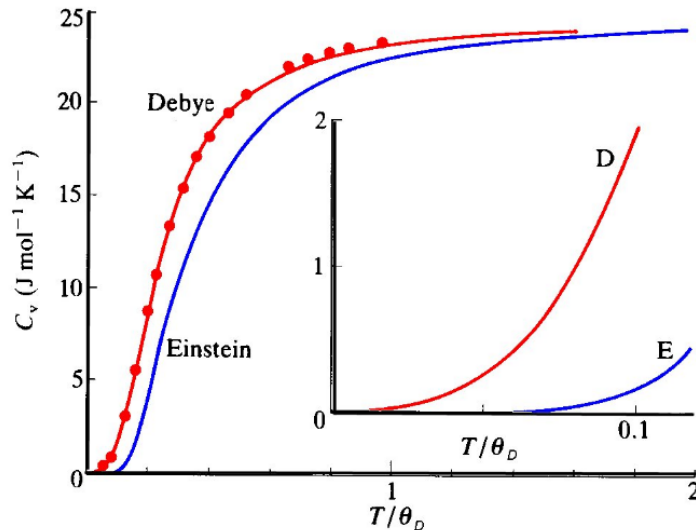
FIGURE 7.15 The normal-mode frequency distribution $g(\omega)$ for aluminum. The solid curve is derived from x-ray scattering measurements [Walker (1956)] while the dashed curve represents the corresponding Debye approximation.

Kuva 4.22: Neutronisironnalla mitattu alumiinin fononien tilatiheys verrattuna Debye approksimaatioon (R. K. Pathria ja P. D. Beale, *Statistical Mechanics*).

Lämpökapasiteetin saa jälleen kaavasta (4.229),

$$C_V(T) = k_B \int_0^\infty d\omega g(\omega) \frac{(\beta \hbar \omega)^2 e^{\beta \hbar \omega}}{(e^{\beta \hbar \omega} - 1)^2} \stackrel{\text{malli}}{=} \frac{9Nk_B}{(\hbar \beta \omega_D)^3} \int_0^{T_D/T} dx \frac{x^4 e^x}{(e^x - 1)^2}, \quad (4.242)$$

missä $T_D := \hbar \omega_D / k_B$ on **Debye-lämpötila**. Debyen mallissa kiteen ominaisuuksia kuvaa yksi ainoa parametri! Esim. cesiumin $T_D = 38$ K, timanttisen hiilen $T_D = 1860$ K. Timantin korkea Debye-lämpötila johtuu timantin erittäin jäykästä rakenteesta, joten kidevärähtelyjen taajuudet voivat olla varsin korkeita. Vaikka timantti on eriste, on sen lämmönjohtavuus suuritaajuisten fononien ansiosta paljon parempi kuin esim. kuparin, jossa lämpöä johtavat vapaat elektronit. Lämmönjohtavuus ja sähkönjohtavuus eivät siis aina liity toisiinsa.



Kuva 4.23: Mitattu hopean lämpökapasiteetti verrattuna Einsteinin ja Debye'n mallien ennusteeseen. Hopean Debye lämpötilana on käytetty arvoa $\theta_D := T_D = 215$ K. Hyvä vastaavuus osoittaa, että Ag:n kuvaaminen vain tällä yhdellä parametrilla antaa jo varsin hyvän sen lämpökapasiteetista ainakin tällä lämpötila-alueella.

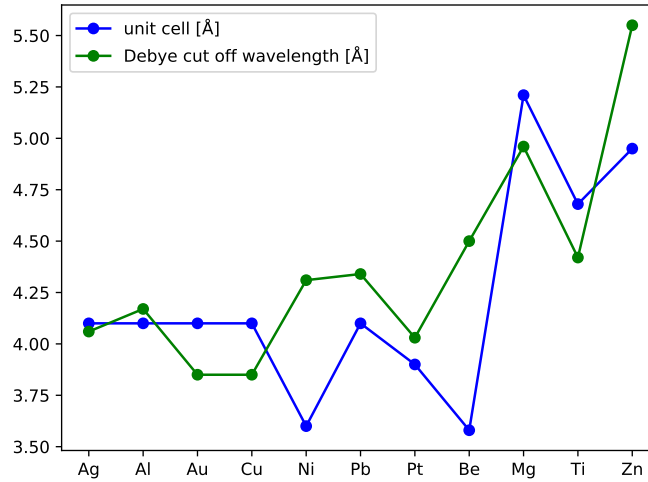
Debyen malli on räätälöity matalaenergisille fononeille, joten matalan lämpötilan kehittelmä

$$C_V(T) \approx \frac{12Nk_B\pi^4}{5T_D^3} T^3 \sim T^3, \quad (4.243)$$

on varsin tarkka arvio kiteen lämpökapasiteetille. Tilanteen voi sotkea esim. metallin vapaiden elektronien lämpökapasiteetti, joka on $C_V \sim T$, ja silloin se puolestaan dominoi matalissa lämpötiloissa; tämä tulos johdetaan myöhemmin. Karkeasti ottaen

$$C_V(T) = \underbrace{\gamma N_e T}_{\text{vapaaat elektronit}} + \underbrace{\alpha T^3}_{\text{kidefononit}}, \quad \text{kun } T < T_D. \quad (4.244)$$

Debye-taajuudella ω_D on selvä yhteys kiderakenteen mittasuhteisiin. Kiteen akustinen värähtely on kideatomien tai molekyylien kollektiivista värähtelyä, ts. värähtelyyn ottaa osaa suuri joukko yhteistuumin liikkuvia kideatomeja tai molekyyliä. Kiteen yksikkökoppi rajoittaa kollektiivisen värähtelyn taajuutta, ja suurilla taajuuksilla värähtelyt ovat riippumattomia. Debye-taajuus kertoo missä kyseisen aineen kollektiivisen ja riippumattoman värähtelyn taajuusraja kulkee. Esimerkiksi yksiatomisissa kiteissä yksikkökopin koko on samalla melko tarkasti kyseisen aineen Debye-aallonpituus, kuten alla oleva kuva osoittaa.



Kuva 4.24: Yksiatomisen kiteen yksikkökopin koko verrattuna Debye-aallonpituuteen ³³

Lisätietoa: Akustiset fononit ja Goldstonen teoreema

Goldstonen teoreema (1961) sanoo, että *“symmetrian generaattorin rikkoutuminen johtaa energiaspektriin, jossa ei ole energia-aukkoa, eli spektri on $\epsilon \sim |k|^\alpha$ ”*. Hiukkasfysiikassa tämä esitetään usein muodossa *“mittainvarianssin spontaanin rikkoutumisen seurauksena syntyy massattomia bosoneja”*. Akustiset fononit rikkovat kiteen translaatiosymmetrian, jonka generaattorit ovat translaatiot kolmeen suuntaan. Siksi akustisten fononien energia on $\epsilon \rightarrow 0$, kun $k \rightarrow 0$, ja niitä on kolme kappaletta, kaksi poikittaista ja yksi pitkittäinen. Muita Goldstonen bosoneja ovat Higgsin bosoni, spinaallot eli magnonit, W ja Z bosonit. Myös pioni on melkein Goldstonen bosoni, mutta sillä on massa ja siten vielä hiukan symmetriaa rikottavaksi (kvarkit).

33. József Garai: Physics behind the Debye temperature.

5 Fermionit

5.1 Ideaalinen fermionikaasu suurkanonisessa joukossa

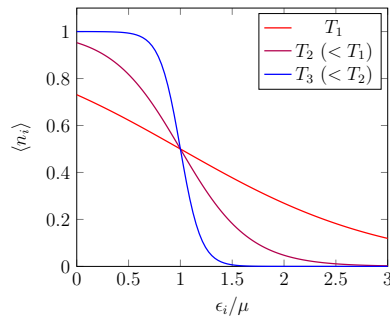
Partitiofunktio ja suuri potentiaali johdettiin aiemmin (ks. yhtälöt (3.160) ja (3.162)),

$$\mathcal{Z} = \prod_i [1 + e^{-\beta(\epsilon_i - \mu)}] = \prod_i [1 + ze^{-\beta\epsilon_i}] \quad (5.1)$$

$$\Omega = -k_B T \ln \mathcal{Z} = -k_B T \sum_i \ln(1 + ze^{-\beta\epsilon_i}) = -k_B T \int_0^\infty d\epsilon g(\epsilon) \ln(1 + ze^{-\beta\epsilon}) , \quad (5.2)$$

Fermi-Dirac (FD) statistiikan mukaan yksihiukkastilan i miehityksen odotusarvo on

$$\langle n_i \rangle = \frac{\partial \Omega}{\partial \epsilon_i} = \frac{1}{z^{-1} e^{\beta\epsilon_i} + 1} = \frac{1}{e^{\beta(\epsilon_i - \mu)} + 1} . \quad (5.3)$$



Koska tilatiheys on usein verrannollinen johonkin ϵ :n potenssiin, kannattaa määritellä

$$f_p(z) = \frac{1}{\Gamma(p)} \int_0^\infty dx \frac{x^{p-1}}{z^{-1} e^x + 1} \quad \text{Fermi-integraali} \quad (5.4)$$

$$f_p(z) = \sum_{l=1}^{\infty} (-1)^{l+1} \frac{z^l}{l^p} = z - \frac{z^2}{2^p} + \frac{z^3}{3^p} - \dots , \quad \text{jos } z \ll 1 . \quad (5.5)$$

Fermi-integraalin sarjakehitelmä on käyttökelpoinen vain kun $z \ll 1$, eli kun lämpötila on korkea. Matalassa lämpötilassa käytetään sen sijaan ns. **Sommerfeldin kehitelmää** (*Sommerfeld expansion*).¹

Jatko riippuu systeemin energiaspektistä ja geometriasta. Tarkastellaan vapaiden m -massaisten fermionien energian $\epsilon_{\mathbf{p}} = \sqrt{c^2 p^2 + m^2 c^4}$ kahta rajatapausta,²

$$\epsilon_{\mathbf{p}} = \frac{p^2}{2m} \quad \text{ei-relativistinen raja (ER)} \quad (5.6)$$

$$\epsilon_{\mathbf{p}} = pc \quad \text{ultrarelativistinen raja (UR)} . \quad (5.7)$$

5.1.1 Ei-relativistinen fermionikaasu

Tarkastellaan aluksi ei-relativistista tapausta, missä $\mathbf{p} = \hbar \mathbf{k}$ ja spektri on tuttu

$$\epsilon = \frac{p^2}{2m} = \frac{\hbar^2 k^2}{2m} . \quad (5.8)$$

Tilatiheys hiukkasille laatikossa tilavuudessa V on laskettu aiemmin,

$$g(\epsilon) = \frac{g_{\text{deg}} V}{4\pi^2} \left(\frac{2m}{\hbar^2} \right)^{3/2} \epsilon^{1/2} , \quad (5.9)$$

missä degeneraatio on $g_{\text{deg}} = 2S + 1$ spin- S fermioneille. Hiukkasluku on

$$N := \langle N \rangle = \sum_i \langle n_i \rangle = \int_0^\infty d\epsilon g(\epsilon) \frac{1}{e^{\beta(\epsilon-\mu)} + 1} = \frac{g_{\text{deg}} V}{\lambda_T^3} f_{3/2}(z) , \quad (5.10)$$

missä deBroglie'n terminen aallonpituus on

$$\lambda_T := \left(\frac{2\pi\hbar^2}{mk_B T} \right)^{1/2} . \quad (5.11)$$

1. Arnold Sommerfeld v. 1928, Wikipedia: Sommerfeld expansion.

2. Ei-relativistisella rajalla $c^2 p^2 \ll m^2 c^4$, joten $\sqrt{c^2 p^2 + m^2 c^4} = mc^2 \sqrt{1 + \frac{c^2 p^2}{m^2 c^4}} \approx mc^2 \left[1 + \frac{1}{2} \frac{c^2 p^2}{m^2 c^4} \right] = \frac{p^2}{2m} + mc^2$, missä lepoenergia mc^2 on vakio, eikä vaikuta termodynamiikkaan.

Yksityiskohtia:

$$N = \int_0^\infty d\epsilon g(\epsilon) \frac{1}{e^{\beta(\epsilon-\mu)} + 1} = \frac{g_{\text{deg}} V}{4\pi^2} \left(\frac{2m}{\hbar^2} \right)^{3/2} \int_0^\infty d\epsilon \frac{\epsilon^{1/2}}{z^{-1} e^{\beta\epsilon} + 1} \quad (5.12)$$

$$= \frac{g_{\text{deg}} V}{4\pi^2} \left(\frac{2m}{\hbar^2} \right)^{3/2} (k_B T)^{3/2} \int_0^\infty dx \frac{x^{1/2}}{z^{-1} e^x + 1} = \underbrace{\frac{g_{\text{deg}} V}{4\pi^2} \left(\frac{2mk_B T}{\hbar^2} \right)^{3/2}}_{\frac{2g_{\text{deg}} V}{\sqrt{\pi}} \frac{1}{\lambda_T^3}} \underbrace{\Gamma(3/2)}_{\sqrt{\pi/2}} f_{3/2}(z) . \quad (5.13)$$

Suuri potentiaali, sisäenergia ja paine saadaan vastaavasti,

$$\Omega = -k_B T \int_0^\infty d\epsilon g(\epsilon) \ln(1 + z e^{-\beta\epsilon}) = -\frac{g_{\text{deg}} V}{\lambda_T^3} (k_B T) f_{5/2}(z) \quad (5.14)$$

$$U := \langle E \rangle = \sum_i \epsilon_i \langle n_i \rangle = g_{\text{deg}} \int_0^\infty d\epsilon g(\epsilon) \frac{\epsilon}{e^{\beta(\epsilon-\mu)} + 1} = \frac{3}{2} \frac{g_{\text{deg}} V}{\lambda_T^3} (k_B T) f_{5/2}(z) \quad (5.15)$$

$$P = - \left(\frac{\partial \Omega}{\partial V} \right)_{T, \mu} = \frac{g_{\text{deg}}}{\lambda_T^3} (k_B T) f_{5/2}(z) , \quad (5.16)$$

Näistä saa heti saman relaatio kuin bosoneillekin (4.49),

$$P = \frac{2}{3} \frac{U}{V} \quad \text{ei-relativistiset fermionit} . \quad (5.17)$$

Yksityiskohtia:

$$\Omega = -k_B T \int_0^\infty d\epsilon g(\epsilon) \ln(1 + ze^{-\beta\epsilon}) = -k_B T \frac{g_{\text{deg}} V}{4\pi^2} \left(\frac{2m}{\hbar^2}\right)^{3/2} \int_0^\infty d\epsilon \epsilon^{1/2} \ln(1 + ze^{-\beta\epsilon}) \quad (5.18)$$

$$= -k_B T \frac{g_{\text{deg}} V}{4\pi^2} \left(\frac{2m}{\hbar^2}\right)^{3/2} (k_B T)^{3/2} \int_0^\infty dx x^{1/2} \ln[1 + ze^{-x}] \quad (5.19)$$

$$= - \underbrace{\frac{g_{\text{deg}} V}{4\pi^2} \left(\frac{2mk_B T}{\hbar^2}\right)^{3/2}}_{\frac{2g_{\text{deg}} V}{\sqrt{\pi}} \frac{1}{\lambda_T^3}} k_B T \frac{\sqrt{\pi}}{2} f_{5/2}(z) = - \frac{g_{\text{deg}} V}{\lambda_T^3} (k_B T) f_{5/2}(z) , \quad (5.20)$$

koska

$$\int_0^\infty dx x^{1/2} \ln(1 + ze^{-x}) = \int_0^\infty \frac{2}{3} x^{3/2} \ln[1 + ze^{-x}] - \frac{2}{3} \int_0^\infty dx x^{3/2} \frac{-ze^{-x}}{1 + ze^{-x}} \quad (5.21)$$

$$= \frac{2}{3} \int_0^\infty dx \frac{x^{3/2}}{z^{-1}e^x + 1} = \frac{2}{3} \underbrace{\Gamma\left(\frac{5}{2}\right)}_{3\sqrt{\pi}/4} f_{5/2}(z) = \frac{\sqrt{\pi}}{2} f_{5/2}(z) , \quad (5.22)$$

Tapaus $T = 0$

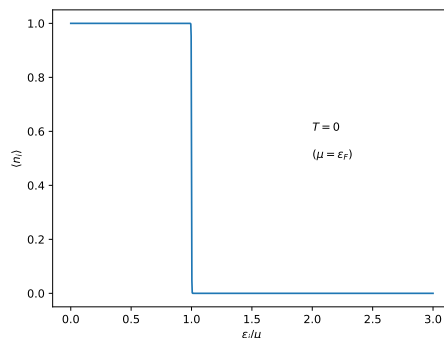
Lämpötilassa $T = 0$ ei Fermi-integraalia tarvita, koska FD-miehitys on askelfunktio,

$$\langle n_i \rangle = \Theta(\epsilon_F - \epsilon) = \begin{cases} 1 & , \text{ jos } \epsilon < \epsilon_F \\ 0 & , \text{ jos } \epsilon > \epsilon_F \end{cases} , \quad (5.23)$$

missä $\epsilon_F = \mu$ on **fermienergia** ja **k-tilat fermiaaltolu-kuun k_F asti on miehitetty**,

$$\epsilon_F = \frac{\hbar^2 k_F^2}{2m} := k_B T_F , \quad (5.24)$$

missä T_F on **fermilämpötila**, toisin sanoen fermienergia lämpötilayksiköissä.



Miehitetyt tilat muodostavat **k**-avaruudessa k_F -säteisen **fermipallon**. Hiukkasluku on

$$N = \sum_i \langle n_i \rangle = \sum_{spin, \mathbf{k}, k < k_F} 1 = g \sum_{\mathbf{k}, k < k_F} 1 \quad (5.25)$$

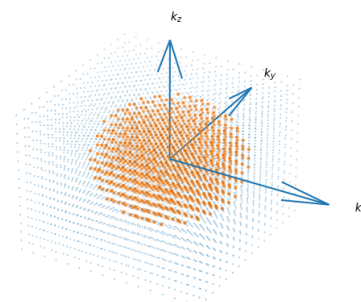
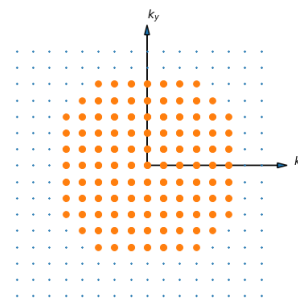
$$= g \int_{k < k_F} \frac{d^3 k}{(2\pi)^3/V} = \frac{gV}{(2\pi)^3} \frac{4}{3} \pi k_F^3 = \frac{gV}{6\pi^2} k_F^3 . \quad (5.26)$$

Spin-1/2 fermioneille $g = 2S + 1 = 2$, joten tiheyden $n := \frac{N}{V}$ avulla lausuttuna

Spin-1/2 fermionien fermiaaltoluku (3D)

$$k_F = (3\pi^2 n)^{1/3} . \quad (5.28)$$

Suurempi fermionitiheys, suurempi fermipallo.



Jos fermioneja olisi vain fermipinnalla, olisi $U/N = \epsilon_F$, mutta osa fermioneista on tiloissa fermipinnan alla. Fermionien tilatiheys on (ks. (5.9)),

$$g(\epsilon) = \frac{g_{\text{deg}} V}{4\pi^2} \left(\frac{2m}{\hbar^2} \right)^{3/2} \epsilon^{1/2} := A\epsilon^{1/2}, \quad (5.29)$$

missä $A = A(V)$. Tämän avulla

$$N = \sum_i \langle n_i \rangle \stackrel{T=0}{=} \sum_i \theta(\epsilon_F - \epsilon_i) = \int_0^{\epsilon_F} d\epsilon g(\epsilon) = A \int_0^{\epsilon_F} d\epsilon \epsilon^{1/2} = A \frac{2}{3} \epsilon_F^{3/2} \quad (5.30)$$

$$U = \sum_i \langle n_i \rangle \epsilon_i \stackrel{T=0}{=} \sum_i \theta(\epsilon_F - \epsilon_i) \epsilon_i = \int_0^{\epsilon_F} d\epsilon g(\epsilon) \epsilon = A \int_0^{\epsilon_F} d\epsilon \epsilon^{3/2} = A \frac{2}{5} \epsilon_F^{5/2}, \quad (5.31)$$

joten

$$\frac{U}{N} = \frac{3}{5} \epsilon_F. \quad (5.32)$$

Fermienergia on

$$\epsilon_F = \frac{\hbar^2 k_F^2}{2m} = \frac{\hbar^2}{2m} (3\pi^2 \frac{N}{V})^{2/3}, \quad (5.33)$$

joten paine on

$$\begin{aligned} P &= - \left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_N = - \left(\frac{\partial \left[\frac{3}{5} N \epsilon_F \right]}{\partial V} \right)_N \\ &= - \frac{3}{5} N \frac{\hbar^2}{2m} (3\pi^2 N)^{2/3} \frac{dV^{-2/3}}{dV} \\ &= - \frac{3}{5} N \frac{\hbar^2}{2m} (3\pi^2 N)^{2/3} \left(-\frac{2}{3} \right) V^{-5/3} \\ &= \frac{2}{5} N \underbrace{\frac{\hbar^2}{2m} (3\pi^2 \frac{N}{V})^{2/3}}_{\epsilon_F} V^{-1} = \frac{2}{5} \frac{N \epsilon_F}{V} = \frac{2}{5} \frac{5U/3}{V} = \frac{2}{3} \frac{U}{V}. \end{aligned} \quad (5.34)$$

Tulos on tietenkin sama, jonka saimme jo aiemmin kaikissa lämpötiloissa, ks. (5.17).

Ideaalisen fermionikaasun sisäenergia ja paine lämpötilassa $T = 0$

$$\frac{U}{N} = \frac{3}{5} \epsilon_F \quad (5.37)$$

$$P = \frac{2}{5} \frac{N \epsilon_F}{V} = \frac{2}{3} \frac{U}{V} > 0. \quad (5.38)$$

Nollasta poikkeava paine lämpötilassa $T = 0$ johtuu Paulin kieltosäännöstä: vain kaksi elektronia voi olla perustilassa, joten lopuilla on väistämättä nollasta poikkeava liikemäärä ja nämä aiheuttavat paineen. Entropia lämpötilassa $T = 0$ on nolla.

5.1.2 Elektronit metallissa: kylmä ei-relativistinen elektronikaasu

Fermionikaasun luonnollisen lämpötilaskaalan antaa fermilämpötila T_F ,

- $T \gg T_F$ ei-degeneroitunut fermionikaasu; \sim klassinen
- $T \sim T_F$ melkein degeneroitunut fermionikaasu
- $T \ll T_F$ degeneroitunut fermionikaasu

Näistä degeneroitunut fermionikaasu on mielenkiintoisin. Johteiden fermilämpötila on usein hyvin korkea; johtavuuselektronien tiheys on $N/V \sim 10^{28} - 10^{29} \text{ m}^{-3}$, joten $T_F \sim 2 - 10 \text{ eV} \sim 23000 - 116000 \text{ K}$. On syytä tarkistaa liikkuvatko elektronit johteissa relativistisilla nopeuksilla. Nopeutta luonnehtii **ferminopeus** (*Fermi velocity*),

$$v_F = \frac{\hbar k_F}{m} . \quad (5.39)$$

Esim. litiumin $T_F = 5 \times 10^5 \text{ K}$, joten $v_F \sim 1,3 \times 10^6 \text{ m/s}$ ja siis turvallisesti ei-relativistinen.

Kylmän fermionikaasun Fermi-integraalia ei voi laskea yhtälössä (5.5) annetulla sarjakehitelmällä, vaan on käytettävä **Sommerfeldin kehitelmää**. Sommerfeldin kehitelmä perustuu siihen, että matalassa lämpötilassa miehitysluvun *derivaatassa* energian suhteen $\frac{\partial \langle n(\epsilon) \rangle}{\partial \epsilon}$ on hyvin terävä piikki μ :n kohdalla, ja tätä ominaisuutta voi käyttää sarjakehitelmän lähtökohtana. Toisin sanoen matalassa lämpötilassa käytetään hyväksi fermipinnan terävyyttä.

Sommerfeldin kehitelmä on johdettu liitteessä 8.2,

$$f_p(z) = \frac{(\ln z)^p}{\Gamma(p+1)} \left[1 + p(p-1) \frac{\pi^2}{6} \frac{1}{(\ln z)^2} + \dots \right] \quad \text{Sommerfeldin kehitelmä} . \quad (5.40)$$

Kylmille *bosoneille* ei Bose-integraalille $g_p(z)$ tarvittu mitään kehitelmää koska matalassa lämpötilassa bosonien kemiallinen potentiaali on triviaali, $\mu = 0^-$, ja $g_p(z) = g_p(1)$. BE-kondensaatio säästi meidät tältä vaivalta.

Sommerfeldin kehitelmän avulla saadaan matalan lämpötilan tiheydeksi

$$\frac{N}{V} = \frac{g_{\text{deg}}}{\lambda_T^3} f_{3/2}(z) = \frac{g_{\text{deg}}}{\lambda_T^3} \frac{(\ln z)^{3/2}}{\Gamma(5/2)} \left[1 + \frac{3}{4} \frac{\pi^2}{6} \frac{1}{(\ln z)^2} + \dots \right] \quad (5.41)$$

$$= g_{\text{deg}} \left(\frac{2m}{2\pi\hbar^2} \right)^{3/2} \frac{(k_B T \ln z)^{3/2}}{\Gamma(5/2)} \left[1 + \frac{\pi^2}{8} \frac{(k_B T)^2}{(k_B T \ln z)^2} + \dots \right] \quad (5.42)$$

$$= g_{\text{deg}} \left(\frac{2m}{2\pi\hbar^2} \right)^{3/2} \frac{\mu^{3/2}}{\Gamma(5/2)} \left[1 + \frac{\pi^2}{8} \frac{(k_B T)^2}{\mu^2} + \dots \right]. \quad (5.43)$$

Toisaalta $\mu = \epsilon_F$, kun $T = 0$, joten

$$\frac{N}{V} = g_{\text{deg}} \left(\frac{2m}{2\pi\hbar^2} \right)^{3/2} \frac{\epsilon_F^{3/2}}{\Gamma(5/2)}, \quad (5.44)$$

ja kaavan saa hiukan siistimpään muotoon,

$$\epsilon_F^{3/2} = \mu^{3/2} \left[1 + \frac{\pi^2}{8} \frac{(k_B T)^2}{\mu^2} + \dots \right] \Leftrightarrow \epsilon_F = \mu \left[1 + \frac{\pi^2}{8} \frac{(k_B T)^2}{\mu^2} + \dots \right]^{2/3}. \quad (5.45)$$

Tämä on implisiittinen yhtälö μ :lle fermienergian ja lämpötilan funktiona. Koska $(1+x)^{2/3} = 1 + \frac{2}{3}x + \dots$, kun $x \ll 1$, saamme

$$\epsilon_F = \mu \left[1 + \frac{\pi^2}{12} \frac{(k_B T)^2}{\mu^2} + \dots \right] \Leftrightarrow \mu = \epsilon_F - \frac{\pi^2}{12} \frac{(k_B T)^2}{\mu} - \dots, \quad (5.46)$$

Tästä saa ensimmäisen korjaustermin korvaamalla oikealla μ arvolla ϵ_F (toisin sanoen iteroimalla), ja käyttämällä määritelmää $\epsilon_F = k_B T_F$,

$$\mu = \epsilon_F \left(1 - \frac{\pi^2}{12} \left(\frac{T}{T_F} \right)^2 + \dots \right). \quad (5.47)$$

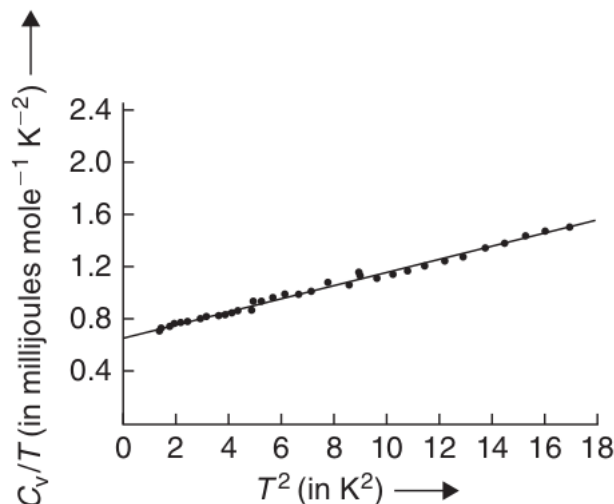
Sisäenergia, lämpökapasiteetti ja tilayhtälö voidaan nyt laskea,

$$U = \frac{3}{5} N \epsilon_F \left(1 + \frac{5\pi^2}{12} \left(\frac{T}{T_F} \right)^2 + \dots \right) \quad (5.48)$$

$$C_V = \frac{N k_B \pi^2 T}{2 T_F} + \dots \quad (5.49)$$

$$PV = \frac{2}{3} U = \frac{2}{5} N \epsilon_F \left(1 + \frac{5\pi^2}{12} \left(\frac{T}{T_F} \right)^2 + \dots \right). \quad (5.50)$$

Vapaiden elektronien lämpökapasiteetti $C_V \sim T$ ja fononien puolestaan $C_V \sim T^3$, joten matalassa lämpötilassa energiaa sitoutuu enimmäkseen elektronikaasuun, jos vapaita elektroneja suinkin on käytettävissä. Mittauksista saatava $(C_V/T)(T^2)$ (ks. kuva alla) on matalassa lämpötilassa suora, jonka pystyakselin leikkauskohdasta saa elektronien lämpökapasiteetin kertoimen ja kulmakertoimesta voi laskea aineen Debye-lämpötilan.



Kuva 5.1: Kuparin lämpökapasiteetti (Corak *et al.* (1955))

Lisätietoa: Fermionien kondensaatio

Vaikka fermionit eivät Paulin kielto­säännön vuoksi voi sellaisenaan kondensoitua bosonien tapaan samaan yksihuukastilaan, niin *mielivaltaisen heikko attraktiivinen vuorovaikutus* elektronien välillä johtaa kahden elektronin parien, Cooperin parien syntyyn.³ Attraktio voi olla fononien välittämä, kuten Bardeen-Cooper-Schrieffer (BCS) teoriassa, jossa yksinkertaisin elektronikaasua kuvaava tila on

$$|BCS\rangle = \prod_{\mathbf{k}} (u_{\mathbf{k}} + v_{\mathbf{k}} a_{-\mathbf{k},\uparrow}^{\dagger} a_{\mathbf{k},\downarrow}^{\dagger}) |0\rangle, \quad (5.51)$$

missä $|0\rangle$ on yleistetty tyhjiö, tila jossa ei ole Cooperin pareja. Amplitudilla $u_{\mathbf{k}}$ tilaan \mathbf{k} ei synny paria ja amplitudilla $v_{\mathbf{k}}$ syntyy, amplitudit saadaan minimoimalla energia. BCS-teoriassa myös Hamiltonin operaattori on redusoitu kuvaamaan vain Cooperin pareja. Cooperin parin elektronit eivät välttämättä ole kovin lähellä toisiaan, mutta niillä on vastakkainen spin ja aaltovektori, joten Cooperin parin aaltovektori on $\mathbf{k} + (-\mathbf{k}) = 0$ ja Cooperin parin spin on 0 (joskus harvoin 1), joten se on bosoni ja voi siis BE-kondensoitua. Jos fermipinta on likimain pallo, ovat Cooperin parin elektronit pallon vastakkaisilla puolilla. Suprajohtavuuden synnyttää kondensoituneiden Cooperin parien muodostama makroskooppinen kvantttila, esim. pitkässä suprajohtavassa kaapelissa tila voi olla kilometrien pituinen. Fononien synnyttämään attraktioon perustuvien suprajohteiden kriittinen lämpötila on

$$k_B T_c \approx \hbar \omega_D e^{-\frac{1}{g(\epsilon_F)|a|}}, \quad (5.52)$$

missä suprajohtavan aineen fononeja kuvaa Debye taajuus ω_D , elektroneja kuvaa spiniä kohti laskettu tilatiheys fermipinnalla, $g(\epsilon_F)$, ja a kuvaa fononien aiheuttamaa heikkoa elektroni-elektroni attraktiota. BCS-teoria toimii hyvin perinteisille suprajohteille (Hg, Pb, Nb, ...), mutta huonosti ns. korkean lämpötilan suprajohteille (LaSrCuO, YBaCuO, ...). Korkeimman mitatut kriittiset lämpötilat ovat jo lähellä huoneenlämpötilaa, tosin korkeassa paineessa.

3. L. N. Cooper, *Bound electron pairs in a degenerate Fermi gas*, Phys. Rev. 104 (4), 1189–1190 (1956).

5.1.3 Kuuma ja harva fermionikaasu

Tavoitteena on löytää ensimmäinen kvanttikorjaus fermionien tilayhtälöön. Korkea lämpötila ja pieni tiheys tarkoittavat, että fermionien keskimääräinen etäisyys on paljon suurempi kuin terminen aallonpituus,

$$\frac{V}{N} \gg \lambda_T^3 \quad , \quad \lambda_T := \left(\frac{2\pi\hbar^2}{mk_B T} \right)^{1/2} . \quad (5.53)$$

Tämän perusteella kvanttikorjaukset ovat pieniä. Fugasiteetti on pieni,

$$z := e^{\beta\mu} \ll 1 , \quad (5.54)$$

joten Fermi-integraalille voi käyttää sarjaa (5.5),

$$f_p(z) = z - \frac{z^2}{2^p} + \frac{z^3}{3^p} - \dots \quad (5.55)$$

Kopioidaan aiemmin saatu homogeenisen aineen tilayhtälö ja hiukkasluku,

$$PV = \frac{g_{\text{deg}} V}{\lambda_T^3} (k_B T) f_{5/2}(z) \quad (5.56)$$

$$N = \frac{g_{\text{deg}} V}{\lambda_T^3} f_{3/2}(z) , \quad (5.57)$$

joten

$$PV = N k_B T \frac{f_{5/2}(z)}{f_{3/2}(z)} , \quad (5.58)$$

ja funktioiden suhde on $(1/(1-x) = 1 + x + \frac{1}{2}x^2 + \dots)$, kun $x \ll 1$.)

$$\frac{f_{5/2}(z)}{f_{3/2}(z)} = \frac{z - \frac{z^2}{2^{5/2}} + \frac{z^3}{3^{5/2}} - \dots}{z - \frac{z^2}{2^{3/2}} + \frac{z^3}{3^{3/2}} - \dots} = \frac{1 - \frac{z}{2^{5/2}} + \frac{z^2}{3^{5/2}} - \dots}{1 - \left(\frac{z}{2^{3/2}} - \frac{z^2}{3^{3/2}} + \dots \right)} \quad (5.59)$$

$$= \left(1 - \frac{z}{2^{5/2}} + \frac{z^2}{3^{5/2}} - \dots \right) \left[1 + \left(\frac{z}{2^{3/2}} - \frac{z^2}{3^{3/2}} + \dots \right) + \dots \right] \quad (5.60)$$

$$= 1 - z \left(\frac{1}{2^{5/2}} - \frac{1}{2^{3/2}} \right) + \dots = 1 + \frac{z}{2^{5/2}} + \dots . \quad (5.61)$$

Lausutaan fugasiteetti z tiheyden avulla,

$$\frac{N}{V} = \frac{g_{\text{deg}}}{\lambda_T^3} f_{3/2}(z) = \frac{g_{\text{deg}}}{\lambda_T^3} \left(z - \frac{z^2}{2^{3/2}} + \frac{z^3}{3^{3/2}} - \dots \right) \quad (5.62)$$

$$\Leftrightarrow z = \frac{\lambda_T^3}{g_{\text{deg}}} \frac{N}{V} + \frac{z^2}{2^{3/2}} - \frac{z^3}{3^{3/2}} + \dots , \quad (5.63)$$

josta iteroimalla kerran seuraa sarja

$$z = \frac{\lambda_T^3 N}{g_{\text{deg}} V} + \frac{1}{2^{3/2}} \left(\frac{\lambda_T^3 N}{g_{\text{deg}} V} + \frac{z^2}{2^{3/2}} + \dots \right)^2 - \frac{1}{3^{3/2}} \left(\frac{\lambda_T^3 N}{g_{\text{deg}} V} + \frac{z^2}{2^{3/2}} + \dots \right)^3 + \dots \quad (5.64)$$

$$= \frac{\lambda_T^3 N}{g_{\text{deg}} V} + \frac{1}{2^{3/2}} \left(\frac{\lambda_T^3 N}{g_{\text{deg}} V} \right)^2 + \dots \quad (5.65)$$

Sijoitetaan lauseke tilayhtälöön, tulos on paine tiheyden sarjana, eli **viriaalikehitelmä** (*virial expansion*),

$$PV = Nk_B T \left[1 + \frac{1}{2^{5/2}} \frac{\lambda_T^3 N}{g_{\text{deg}} V} + \dots \right] = Nk_B T + \text{kvanttikorjaus} . \quad (5.66)$$

Kvanttikorjaus on pieni alkuoletuksen $\frac{V}{N} \gg \lambda_T^3 \Leftrightarrow \lambda_T^3 \frac{N}{V} \ll 1$ perusteella. Luku $2^{5/2} = 4\sqrt{2}$.

Klassiseen ideaalikaasuun verrattuna Paulin kieltoääntö aiheuttaa fermionikaasuun lisäpaineen.

Fermionien tapa vältellä toisiaan pienentää kokoonpuristuvuutta,

$$\kappa_T = -\frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial P} \right)_{T,N} = \frac{V}{Nk_B T} \frac{1}{1 + \frac{2}{2^{5/2}} \frac{\lambda_T^3 N}{g_{\text{deg}} V} + \dots} . \quad (5.67)$$

Sisäenergia ja lämpökapasiteetti ovat

$$U = \frac{3}{2} PV = \frac{3}{2} Nk_B T \left[1 + \frac{1}{2^{5/2}} \frac{\lambda_T^3 N}{g_{\text{deg}} V} + \dots \right] \quad (5.68)$$

$$C_V = \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_{V,N} = \frac{3}{2} Nk_B \left[1 - \frac{1}{2^{7/2}} \frac{\lambda_T^3 N}{g_{\text{deg}} V} + \dots \right] . \quad (5.69)$$

Fermioneilla on klassiseen ideaalikaasuun verrattuna *pienempi* lämpökapasiteetti.

5.1.4 Elektronikaasun magnetismi, diamagnetismi ja paramagnetismi

Magnetismissa tärkeä tekijä on elektronit ja niiden spin, ja elektronien käytöstä hallitsee Paulin kieltoääntö. Magnetismista voi sanoa jotain yleispätevää tutkimalla ideaalisten fermionien termodynamiikkaa.

Ennen kuin tarkastelemme vuorovaikuttamatonta elektronikaasua on syytä todeta, että magnetismista jää aika paljon sanomatta. Tärkein unohdettu tekijä on hilarakenne. **Isingin malli** kuvaa hilaksi järjestäytyneiden spinien vuorovaikutusta ja termodynamiikkaa tapauksessa, jossa spinit voivat olla kahteen suuntaan. Isingin mallia käsiteltiin kurssin A-osassa, samalla vilkaisimme magnetismia ja määrittelimme para- ja diamagnetismin (“puolesta tai vastaan”). Ottamalla spineille kolmiulotteinen suunta saadaan Isingin mallin yleistys, **Heisenbergin malli**. Seuraava parannus on **Hubbardin malli**, jossa hiukkaset pääsevät myös liikkumaan hilapisteestä toiseen, ja samaan hilapisteeseen päätyvien hiukkasten välillä on yksinkertaistettu (useimmiten hylkivä) vuorovaikutus, jota kuvataan Hubbardin U -termillä. Hubbardin malli kuvaa hyvin jaksollisen järjestelmän d-ryhmän alkuaineita (*d-block elements*), kuten Fe ($[\text{Ar}]3d^64s^2$), Ni ($[\text{Ar}]3d^84s^2$), Co ($[\text{Ar}]3d^74s^2$), Cu ($[\text{Ar}]3d^{10}4s^1$) ja Zn ($[\text{Ar}]3d^{10}4s^2$), joilla on joko vajaa d-orbitaali tai kemiallisiin sidoksiin osallistuvia d-orbitaalin elektroneja.⁴ d-orbitaalilla elektronit ovat lokalisoituneempia kuin s- ja p-orbitaaleilla, ja siksi niiden välillä on voimakas Coulombin vuorovaikutus. Magneettisten rakenteiden syntyyn vaikuttaa elektronien liike-energian ja Coulombin hylkyvoiman välinen tasapaino. Jos hylkiminen voittaa, voi aineesta tulla Mott-eriste, jossa hilapisteisiin jää yksi elektroni kuhunkin. f-ryhmän alkuaineiden (*f-block elements*, lantanidit ja aktinidit) seoksissa tapahtuu uusi ilmiö, kun periodiseen rakenteeseen syntyy epäjärjestys ja johtavuuselektronit ja lokalisoituneet f-elektronit vuorovaikuttavat. Epäjärjestynyttä tilannetta kuvaa **Andersonin malli**.⁵ Ei-magneettisessa metallissa olevat magneettiset epäpuhtaudet voivat synnyttää ns. **Kondo-efektin**, jossa aineen johtavuus pienenee sen jäähtyessä.

Aineen vastetta ulkoiseen magneettikenttään kuvaa magneettinen susceptibiliteetti,

$$\chi = \frac{\partial M}{\partial H}, \quad (5.70)$$

missä magnetoituma M on aineeseen (ulkoisen) magneettikentän H vaikutuksesta syntyvä keskimääräinen magnetoituma.

Aineen hiukkasiin vaikuttaa magneettivuon tiheys B (*magnetic flux density* tai *magnetic induction*), joka sisältää sekä ulkoisen kenttävoimakkuuden H , että aineen oman magnetoitumisen synnyttämän magneettikentän,

$$B = \mu_0(H + M) = \mu_0\mu_r H := \mu H, \quad (5.71)$$

4. d-orbitaalille mahtuu 10 elektronia. Kaikki siirtymäalkuaineet (siirtymä s- ja p-ryhmien välillä) ovat d-ryhmässä, mutta kaikki d-ryhmäläiset eivät ole siirtymäalkuaineita.

5. Malli selittää mm. miten Andersonin lokalisaatio syntyy (*Anderson localisation*).

missä μ_0 on tyhjiön permeabiliteetti (magneettivakio), μ_r on suhteellinen permeabiliteetti, ja μ on aineen permeabiliteetti. Suszeptibiliteetin avulla ilmaistuna

$$B = \mu_0(1 + \mathcal{X})H . \quad (5.72)$$

Selvästi μ_r riippuu aineesta, sen sijaan

$$\mu_0 = 1,256\,637\,062\,12(19) \times 10^{-6} \frac{\text{mkg}}{\text{s}^2\text{A}^2} \approx 4\pi \times 10^{-7} \frac{\text{mkg}}{\text{s}^2\text{A}^2} , \quad (5.73)$$

missä jälkimmäinen “siisti” arvo oli käytössä, kunnes ampeeri (A) määriteltiin uudelleen, 20. toukuuta 2019 astui nimittäin voimaan alkeisvarauksen sopimusarvo

$$e = 1,602\,176\,634 \times 10^{-19} \text{ C} . \quad (5.74)$$

Helmholtzin vapaan energian (samoin suuren potentiaalin) differentiaalissa magneettikentän vaikutus on $-MdB$, missä merkki johtuu pyrkimyksestä vapaan energian minimiin,

$$dF = -SdT - MdB \Rightarrow M = - \left(\frac{\partial F}{\partial B} \right)_{T,V,N} . \quad (5.75)$$

Heikosti magneettisten systemien tapauksessa ei ole kovin suurta eroa siinä, käyttääkö laskuissa kenttää B vai H . Perinteisesti kaavoissa esiintyy melkein mielivaltaisesti joko B tai H , ja lukijan vastuulle jätetään päätellä mistä on kyse. Esim. P. Young antaa luennoissaan vapaan energian kaavasta hyvän ja sekavan kuvauksen.⁶

6. University of California, Santa Cruz, linkki: [magnetic.pdf](#)

Täydellinen diamagnetismi

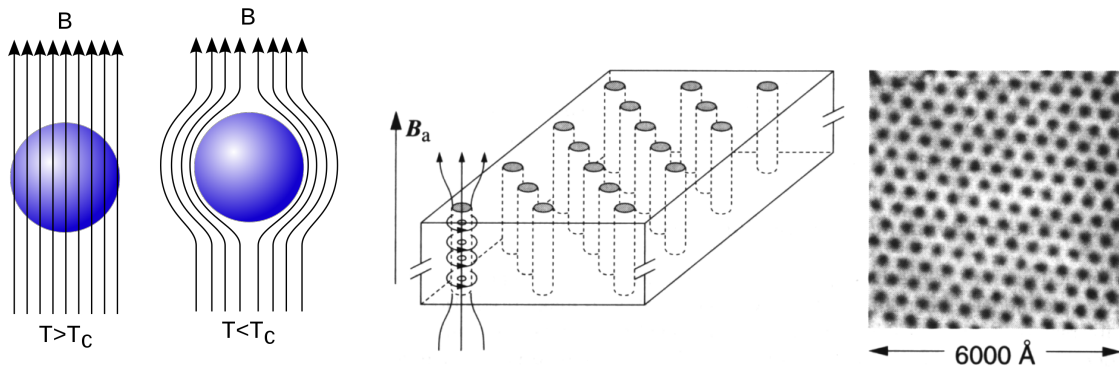
Ideaalisen diamagneetin magneettinen susceptibiliteetti on $\chi = -1$, mikä tarkoittaa sitä, ettei magneettikenttä ei tunkeudu aineeseen lainkaan. Tämä on ns. **Meissnerin ilmiö** (*Meissner effect*). Jos ulkoinen kenttä on H , niin

$$\chi = \frac{\partial M}{\partial H} \stackrel{\text{Meissner}}{=} -1 \Leftrightarrow M = -H, \quad (5.76)$$

joten kenttä aineen sisällä on

$$B = \mu_0(H + M) \stackrel{\text{Meissner}}{=} 0. \quad (5.77)$$

Näin käyttäytyvät tyypin I suprajohteet, jotka keksi Kamerlingh Onnes vuonna 1911 (hän onnistui nesteyttämään heliumia ja jäähdytti sillä elohopeaa). Suprajohtavuus häviää, jos magneettikentän voimakkuus ylittää aineelle ominaisen kriittisen kentän arvon.



Kuva 5.2: Vasemmalla: Ideaalinen diamagneetti, kuten tyypin I suprajohde, hylkii magneettikenttää, ja kenttäviivat kiertävät aineen.⁷Oikealla: Tyypin II suprajohteissa magneettikenttä tunkeutuu aineeseen vortekseissa, jotka järjestyvät hilaksi.⁸

8. Superdiamagnetism @ Wikipedia.

8. J. Khachan ja S. Bosi: Superconductivity

Yritys selittää magnetismi klassisen fysiikan avulla

Niels Bohr (1911 väitöskirja) ja uudelleen Hendrika Johanna van Leeuwen (1919 väitöskirja) todistivat, ettei klassinen fysiikka voi selittää magnetismia.

Bohr-van Leeuwen teoreema¹⁰:

Klassisessa fysiikassa magneettinen susceptibiliteetti $\chi = 0$. Toisin sanoen paramagnetismi, diamagnetismi ja ferromagnetismi voidaan selittää vain kvanttimekaniikan avulla.

Magneettivuon tiheys \mathbf{B} saadaan vektoripotentialista \mathbf{A} kaavalla $\mathbf{B} = \nabla \times \mathbf{A}$. Tämä jättää vapautta valita \mathbf{A} , kunhan $\nabla \times \mathbf{A}$ säilyy muuttumattomana; tämä **mitta** (*gauge*) voi olla esim. myöhemmin käytettävät Coulombin mitta ja Landaun mitta. Magneettikenttä muuttaa hiukkasten liikemääriä siten, että kaavoissa on korvattava

$$\mathbf{p} \rightarrow \mathbf{p} - q\mathbf{A}, \quad (5.78)$$

missä q on hiukkasen varaus. Lisäys $-q\mathbf{A}$ johtuu siitä, ettei paikan \mathbf{r} konjugaattimuuttuja ole enää $m\dot{\mathbf{r}}$, vaan $m\dot{\mathbf{r}} + q\mathbf{A}$. Hamiltonin funktio hiukkasille, joiden vuorovaikutuspotentiaali on $U(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_N)$ on

$$\hat{\mathcal{H}}(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_N, \mathbf{p}_1, \dots, \mathbf{p}_N) = \sum_{i=1}^N \frac{1}{2m_i} (\mathbf{p}_i - q_i \mathbf{A}(\mathbf{r}_i))^2 + U(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_N). \quad (5.79)$$

Bohr-van Leeuwen teoreeman voi todistaa sijoittamalla $\hat{\mathcal{H}}$ kanonisen partitiofunktion Z_N lausekkeeseen,

$$Z_N = \int d\mathbf{r}_1, \dots, d\mathbf{r}_N, d\mathbf{p}_1, \dots, d\mathbf{p}_N e^{-\beta \hat{\mathcal{H}}(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_N, \mathbf{p}_1, \dots, \mathbf{p}_N)} \quad (5.80)$$

jolloin tekemällä integraalissa muuttujanvaihdon $\mathbf{p}'_i := \mathbf{p}_i + q_i \mathbf{A}(\mathbf{r}_i)$ huomaa, että vektoripotentialiaali \mathbf{A} katoaa klassisen statistisen mekaniikan partitiofunktioista! Tämä on aika yllättävää:

Klassisessa mekaniikassa magneettikenttä vaikuttaa varattujen hiukkasten liikkeeseen, muttei mitenkään niiden termodynamiikkaan, joten magneettinen susceptibiliteetti on aina $\chi = 0$.

Now we would like to demonstrate that according to classical mechanics there can be no diamagnetism and no paramagnetism at all. It sounds crazy—first, we have proved that there are paramagnetism, diamagnetism, precessing orbits, and so on, and now we are going to prove that it is all wrong. Yes! — We are going to prove that if you follow the classical mechanics far enough, there are no such magnetic effects — they all cancel out. If you start a classical argument in a certain place and don't go far enough, you can get any answer you want. But the only legitimate and correct proof shows that there is no magnetic effect whatever.

Feynman Lectures, kappale 34–6.

10. Wikipedia: Bohr-Van Leeuwen theorem.

Jos tyytyy Bohr-van Leeuwen teoreeman yksinkertaiseen selitykseen, niin voi ajatella, että elektroneihin vaikuttaa Lorentz-voima $\mathbf{F} = q(\mathbf{E} + \mathbf{v} \times \mathbf{B})$, mutta niihin tehty työ aikayksikössä on $\mathbf{F} \cdot \mathbf{v}$, joten magneettikenttä ei tee työtä, eikä vaikuta systeemin energiaan - ja energia on ainoa mikä vaikuttaa termodynamiikkaan.¹¹

11. Poislukien tapaus, jossa koko systeemi alkaisi pyöriä. Aloillaan pidetyllä systeemillä on tietyssä lämpötilassa yksi ainoa termodynaamisen tasapainon tila. Magneettikentästä ja työstä sen verran, että muuttuva magneettikenttä indusoi sähkökentän, joka voi tehdä työtä, mutta klassisessa fysiikassa magneettikenttä itse ei tee työtä.

Magnetismin selitys kvanttimekaniikan avulla

Kvanttimekaniikka onnistuu selittämään magnetismin tekemällä liikemäärävektorista liikemääräoperaattorin $\hat{\mathbf{p}}$, kvantittamalla tilat, ja lisäämällä spin-magneettikenttä vuorovaikutuksen. Magnetismin syntyyn vaikuttaa kolme tekijää:

- elektronien spin (paramagneettinen vaikutus)
- elektronien rataliikemäärä (paramagneettinen vaikutus)
- elektronien rataliikemäärämomentti (eli ratapyörimis määrä, diamagneettinen vaikutus).

Jos atomilla tai ionilla on täydet elektronikuoret (ei vapaita elektroneja), jää jäljelle magneettikentän ja rataliikemäärämomentin vuorovaikutus. Tästä syntyy Larmor/Langevin diamagnetismi, joka sivuutetaan näissä luennoissa.

Hamiltonin operaattori, joka kuvaa yhden aineessa vapaasti liikkuvan elektronin ja magneettikentän vuorovaikutusta, on

$$\hat{\mathcal{H}} = \frac{(\hat{\mathbf{p}} - q\mathbf{A})^2}{2m} - \boldsymbol{\mu}_e \cdot \mathbf{B} , \quad (5.81)$$

missä elektronien varaus on $q = -e$, ja spinistä johtuva elektronin magneettinen momentti on

$$\boldsymbol{\mu}_e = -\frac{e\hbar}{2m} \frac{g_e}{2} := -\mu_B \frac{g_e}{2} , \quad (5.82)$$

missä elektronin g -tekijä (g -factor) on $g_e = 2,002\,319\,304\,362\,56 \approx 2$, yksi fysiikan tarkimmin mitatuista suureista. Bohrin magnetoni on

$$\mu_B := \frac{e\hbar}{2m} \approx 9,274\,009\,994(57) \times 10^{-24} \text{ J/T} \quad \text{Bohrin magnetoni} , \quad (5.83)$$

joten elektronin magneettinen momentti on suuruudeltaan

$$\boldsymbol{\mu}_e = -\mu_B \frac{g_e}{2} = -9,284\,764 \times 10^{-24} \text{ J/T} \quad \text{elektronin magn. momentti} . \quad (5.84)$$

Jos elektroni on sidottu atomiin, niin mukaan pitää ottaa elektronien rataliikkeen vaikutus, jota kuvaavaan rataliikemäärämomenttiin \mathbf{L} liittyy magneettinen momentti $-\frac{e}{2m}\mathbf{L}$, ja joka myös vuorovaikuttaa kentän \mathbf{B} kanssa. Myös spinin ja rataliikemäärämomentin vuorovaikutus pitäisi ottaa mukaan laskuihin.

Hamiltonin operaattorin voi hajottaa osiin,

$$\hat{\mathcal{H}} = \underbrace{-\frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2}_{\text{vuorovaikuttamattomat elektronit}} + \underbrace{i\frac{q\hbar}{m}\mathbf{A} \cdot \nabla}_{\text{paramagn. termi}} + \underbrace{\frac{q^2}{2m}\mathbf{A}^2}_{\text{diamagn. termi}} + \underbrace{-\boldsymbol{\mu}_e \cdot \mathbf{B}}_{\text{paramagn. termi}} . \quad (5.85)$$

Koska operaattorit $\hat{\mathbf{p}} = -i\hbar\nabla$ ja \mathbf{A} eivät kommutoi, saadaan monta termiä:

$$(\hat{\mathbf{p}} - q\mathbf{A})^2 = (\hat{\mathbf{p}} - q\mathbf{A}) \cdot (\hat{\mathbf{p}} - q\mathbf{A}) = \hat{\mathbf{p}}^2 - q(\hat{\mathbf{p}} \cdot \mathbf{A}) - q\mathbf{A} \cdot \hat{\mathbf{p}} + q^2\mathbf{A}^2 \quad (5.86)$$

$$= -\hbar^2\nabla^2 + i\hbar q(\nabla \cdot \mathbf{A}) + 2i\hbar q\mathbf{A} \cdot \nabla + q^2\mathbf{A}^2. \quad (5.87)$$

Coulombin mitassa valitaan $\nabla \cdot \mathbf{A} = 0$.

Tarkastellaan lähemmin vapaiden elektronien diamagnetismia eli Landaun diamagnetismia.

Landaun diamagnetismi

Diamagnetismi ($\mathcal{X} < 0$) on havaittavissa vain aineissa, joissa ei ole pysyviä magneettisia momentteja. Klassisesti voisi olettaa, että magneettikenttä indusoi aineeseen dipoleja, jotka kääntyvät ulkoista kenttää vastaan, ja siten heikentävät sitä. Näin tapahtuisi Lenzin lain nojalla,¹²

... the direction of the electric current which is induced in a conductor by a changing magnetic field is such that the magnetic field created by the induced current opposes the initial changing magnetic field¹³

Olemme oikeilla jäljillä, paitsi että Bohr-van Leeuwen teoreeman nojalla mikään klassinen idea ei voi selittää magnetismia. Tässä tapauksessa klassisesta selityksestä puuttuva pala on magneettikentässä liikkuvien varattujen hiukkasten energian kvantittuminen.

Valitaan magneettikentäksi z -suuntainen uniforminen vakiokenttä $\mathbf{B} = (0, 0, B)$. Vektoripotentialiksi voisi valita esim. $\mathbf{A} = -\frac{1}{2}\mathbf{r} \times \mathbf{B} = (-By, Bx, 0)$ (symmetrinen mitta), tai $\mathbf{A} = (-By, 0, 0)$ (Landaun mitta). Myös valinta $\mathbf{A} = (0, Bx, 0)$ tuottaa saman tuloksen. Landaun mitassa elektronin Schrödingerin yhtälö on (varaus $q = -e$)

$$\hat{\mathcal{H}}\psi(\mathbf{r}) = \frac{(\hat{\mathbf{p}} + e\mathbf{A})^2}{2m}\psi(\mathbf{r}) = \frac{(\hat{p}_x - eBy)^2 + \hat{p}_y^2 + \hat{p}_z^2}{2m}\psi(\mathbf{r}) = \epsilon\psi(\mathbf{r}). \quad (5.88)$$

Yritteellä $\psi(\mathbf{r}) = e^{i(p_x x + p_z z)/\hbar}\varphi(y)$ ratkaistavaksi jää yhtälö,

$$\left(\frac{\hat{p}_y^2}{2m} + \frac{1}{2}m\left(\frac{eB}{m}\right)^2\left(y - \left(\frac{p_x}{eB}\right)\right)^2 \right)\varphi(y) = \left(\epsilon - \frac{p_z^2}{2m} \right)\varphi(y). \quad (5.89)$$

Tässä $\hat{p}_y = -i\hbar\frac{\partial}{\partial y}$. Merkitään

$$w := \frac{eB}{m} \quad \text{syklotronitaajuus} \quad (5.90)$$

$$y_0 := \frac{p_x}{eB} \quad \text{oskillaattorin keskipiste,} \quad (5.91)$$

12. Emil (tai Heinrich) Lenz esitti lain 1834. Lenzin lain yleistys on Le Chatelier'in periaate, jonka mukaan tasapainostaan häiritty systeemi siirtyy suuntaan, joka pyrkii vastustamaan häiriötä. Jos näin ei olisi, niin systeemin muutos vahvistaisi häiriötä ja johtaisi epätasapainoon.

13. Lähde: Wikipedia

jolloin ratkaistavaksi jää vain **harmonisen oskillaattorin yhtälö**

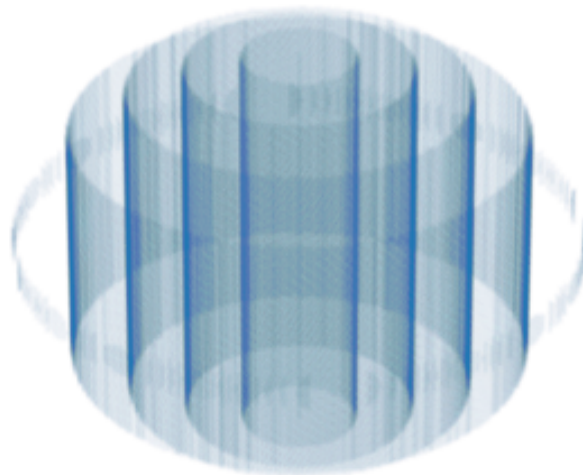
$$\left(-\frac{\hbar^2}{2m}\frac{\partial^2}{\partial y^2} + \frac{1}{2}mw^2(y - y_0)^2\right)\varphi(y) = \left(\epsilon - \frac{p_z^2}{2m}\right)\varphi(y) . \quad (5.92)$$

Tuloksena saadaan kvantittuneet energiatilat, ¹⁴

Uniformisessa magneettikentässä liikkuvan elektronin energia on kvantittunut **Landaun tasoille** (*Landau levels*),

$$\epsilon_{n,p_z} = \frac{p_z^2}{2m} + \left(n + \frac{1}{2}\right)\hbar\omega \quad \text{Landaun tasot } n = 0, 1, \dots , \quad (5.94)$$

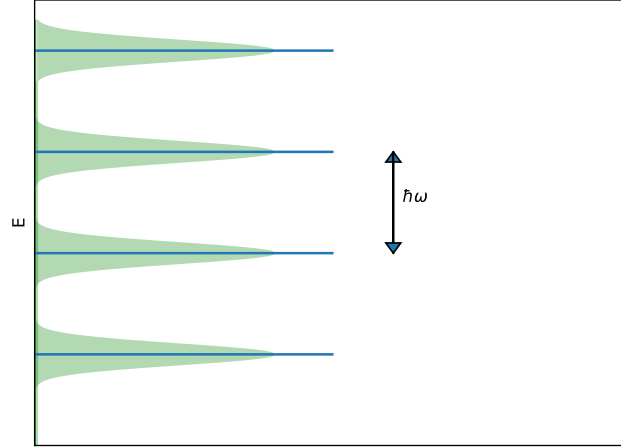
missä liikemäärä p_z on magneettikentän suuntaan.



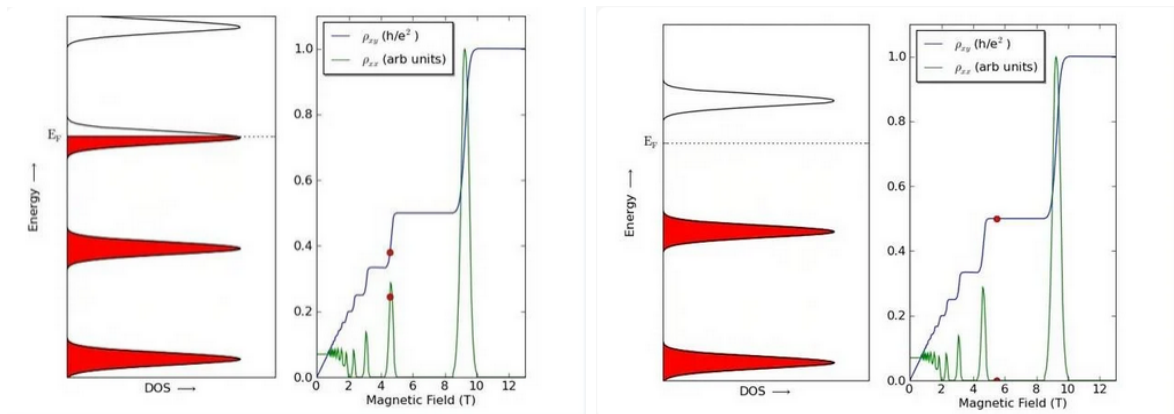
Kuva 5.3: Ideaalisessa fermikaasussa miehityt \mathbf{k} -tilat täyttävät k_F -säteisen fermipallon. Magneettikenttä z -suunnassa kerää monta (k_x, k_y) -tason tilaa muutamiksi Landaun tasoiksi, minkä seurauksena täytetyt \mathbf{k} -tilat muodostavat kuvassa esitettyjä **Landaun putkia**.

Yksittäiset Landaun tasot on mahdollista erottaa toisistaan jos $\hbar\omega \gg k_B T$, mikä vaatii matalan lämpötilan ja suuren magneettikentän. **Kvantti Hall ilmiössä** (*quantum Hall effect*) nähdään Hall-vastuksessa tasanteet aina Landaun tason täytyessä. Wikipediassa on animaatio (linkki), josta näkee miten magneettikentän kasvaessa Landaun tasojen väli kasvaa, ja toisaalta miten Hall-vastuksessa on tasanne aina kun Landaun taso on täynnä.

14. Karvahattuperustelu: Klassisesti Lorentz voima ajaisi varauksia kiertämään syklotroniradoilla, joissa niillä on pyörimismäärä L . Klassisesti L voi olla mitä vain, mutta todellisuudessa se kvantittuu arvoihin $L = n\hbar$.



Kuva 5.4: Landaun tasot puhtaassa aineessa ovat tarkkoissa energioissa $\epsilon_{p,n} = \frac{p^2}{2m} + (n + \frac{1}{2})\hbar\omega = \frac{p^2}{2m} + (n + \frac{1}{2})\frac{\hbar eB}{m}$, jolloin niiden tilatiheys on joukko deltapiikkejä kuvan sinisten vaakaviivojen energioissa. Näytteissä on kuitenkin aina epäpuhtauksia ja muita vikoja, jotka tuovat epäjärjestyä. Tyypillisesti pieni epäjärjestys vähentää degeneraatiota, eli leventää alunperin teräviä energiatasoja ympäröiviin energioihin. Kuvassa vihreällä on skemaattinen esitys tilatiheydestä epäjärjestyksen seurauksena. Liika epäjärjestys estää Landaun tasojen näkymisen tuloksissa.



Kuva 5.5: Kvantti Hall ilmiö 2D elektronikaasussa. Magneettikentän kasvattaminen siirtää Landaun tasoja erilleen ja ne kulkevat fermipinnan läpi, jolloin johtavuus muuttuu.

Tarkastelemme edelleen ideaalista fermionikaasua, joten suurkanoninen partitiofunktio on ai-

emmin johdettu yksihiukkastilojen k partitiofunktioiden \mathcal{Z}_k tulo,

$$\mathcal{Z} = \prod_{\mathbf{k}} \mathcal{Z}_{\mathbf{k}} = \prod_{\mathbf{k}} \sum_{n_{\mathbf{k}}=0,1} e^{-\beta(\epsilon_{\mathbf{k}}-\mu)n_{\mathbf{k}}} = \prod_{\mathbf{k}} (1 + ze^{-\beta\epsilon_{\mathbf{k}}}) , \quad (5.95)$$

koska fermioneja voi olla vain 0 tai 1 per yksihiukkastila. Suuri potentiaali on

$$\Omega = -k_B T \ln \mathcal{Z} = -k_B T \sum_{\mathbf{k}} \ln(1 + ze^{-\beta\epsilon_{\mathbf{k}}}) . \quad (5.96)$$

Seuraavaksi täytyy laskea summa yli \mathbf{k} -tilojen, ja muistaa, että tilat z -suunnassa ja $x-y$ -tasossa ovat kvantittuneet eri tavalla.

Kvantittuminen z -suunnassa

Aaltoluvulle z -suunnassa ei ole uusia rajoituksia ja niille pätee edelleen yksiulotteinen L_z -mittaisen laatikon kvantitus, eli

$$k_z = \frac{2\pi}{L_z} i, \quad i = 0, \pm 1, \pm 2, \dots, \quad (5.97)$$

joten liikemäärien $p_z = \hbar k_z$ tilatiheys on $\frac{2\pi\hbar}{L_z}$. Summa yli k_z -tilojen muuttuu integraaliksi

$$\sum_{k_z} \rightarrow \frac{L_z}{2\pi\hbar} \int_{-\infty}^{\infty} dp_z. \quad (5.98)$$

Kvantittuminen $x - y$ -tasossa

Tasossa kohtisuoraan magneettikenttää vastaan energia on kvantittunut Landaun tasoihin, täysin eri tavalla kuin tilat $L_x \times L_y$ -kokoisessa laatikossa. Landaun tasot saadaan ratkaisemalla yhtälö (5.92). Jos jollakin Landaun tasolla n saadaan aaltofunktioksi $\varphi_n(y)$, niin sama aaltofunktio, mutta siirtyneenä eri paikkaan, saadaan pelkästään siirtämällä harmonisen potentiaalin keskipistettä, joka on

$$y_0 := \frac{p_x}{eB} = \frac{\hbar k_x}{eB}. \quad (5.99)$$

Landaun tasojen degeneraatio johtuu siitä, että *kaikki* potentiaalin keskipisteet, jotka mahtuvat y -suunnassa näytteen sisään, eli $y_0 \in [0, L_y]$, antavat ratkaisuna saman aaltofunktion $\varphi_n(y)$ ja saman energian. Landaun tasojen degeneraation voi esittää monin tavoin,

$$g = \frac{eBL_x L_y}{2\pi\hbar} = \frac{eBA}{2\pi\hbar} = \frac{\mathcal{A}}{2\pi\ell^2} = \frac{BA}{\phi_0} \quad \text{Landau tasojen degeneraatio,} \quad (5.100)$$

missä ℓ on magneettinen pituus, ϕ_0 on vuokvantti, ja $\mathcal{A} := L_x L_y$ on näytteen pinta-ala kenttää kohtisuorassa tasossa. Landaun tasojen degeneraatio on *makroskooppinen*, koska pinta-ala \mathcal{A} on makroskooppinen. Summa yli k_x - ja k_y -tilojen muuttuu summaksi

$$\sum_{k_x, k_y} \rightarrow g \sum_{n=0}^{\infty} = \frac{eBL_x L_y}{2\pi\hbar} \sum_{n=0}^{\infty}. \quad (5.101)$$

Kootaan tulokset:

Summa yli tilojen z -suuntaisessa magneettikentässä

$$\sum_{\mathbf{k}} := \sum_{k_x, k_y, k_z} \rightarrow \frac{gL_z}{2\pi\hbar} \sum_{n=0}^{\infty} \int_{-\infty}^{\infty} dp_z = \frac{eBV}{(2\pi\hbar)^2} \sum_{n=0}^{\infty} \int_{-\infty}^{\infty} dp_z . \quad (5.103)$$

Summan ja integraalin järjestyksen saa tässä tapauksessa vaihtaa, koska aloitimme summista $\sum_{k_z} \sum_{k_x, k_y} = \sum_{k_x, k_y} \sum_{k_z}$, ja muutimme k_z -summan integraaliksi.¹⁵

15. Tämä ei liity mitenkään kurssin asiaan, mutta on minusta melko hauska. Summan ja integraalin järjestyksen vaihdon ongelmiin törmää tämän tästä häirioteoriassa. Artikkelissa *How I Learned to Stop Worrying and Love QFT* annetaan seuraava esimerkki: $Z(\lambda) = \int_{-\infty}^{\infty} dx e^{-x^2 - \lambda x^4} = \int_{-\infty}^{\infty} dx e^{-x^2} \sum_{k=0}^{\infty} \frac{(-\lambda x^4)^k}{k!}$. $Z(\lambda)$ tunnetaan analyyttisesti, ja mm. Mathematica osaa laskea integraalin; esim. $Z(1/50) = 1.7478812\dots$. Jos vaihtaa (ei saisi vaihtaa) summan ja integroinnin järjestyksen, saa tuloksen potenssisarjana, joka ei suppene! Silti potenssisarjan 10 ensimmäisen termin summa on $Z_{10}(1/50) = 1.7478818\dots$, kuusi oikeaa desimaalia!

Landaun tasojen tilatiheys

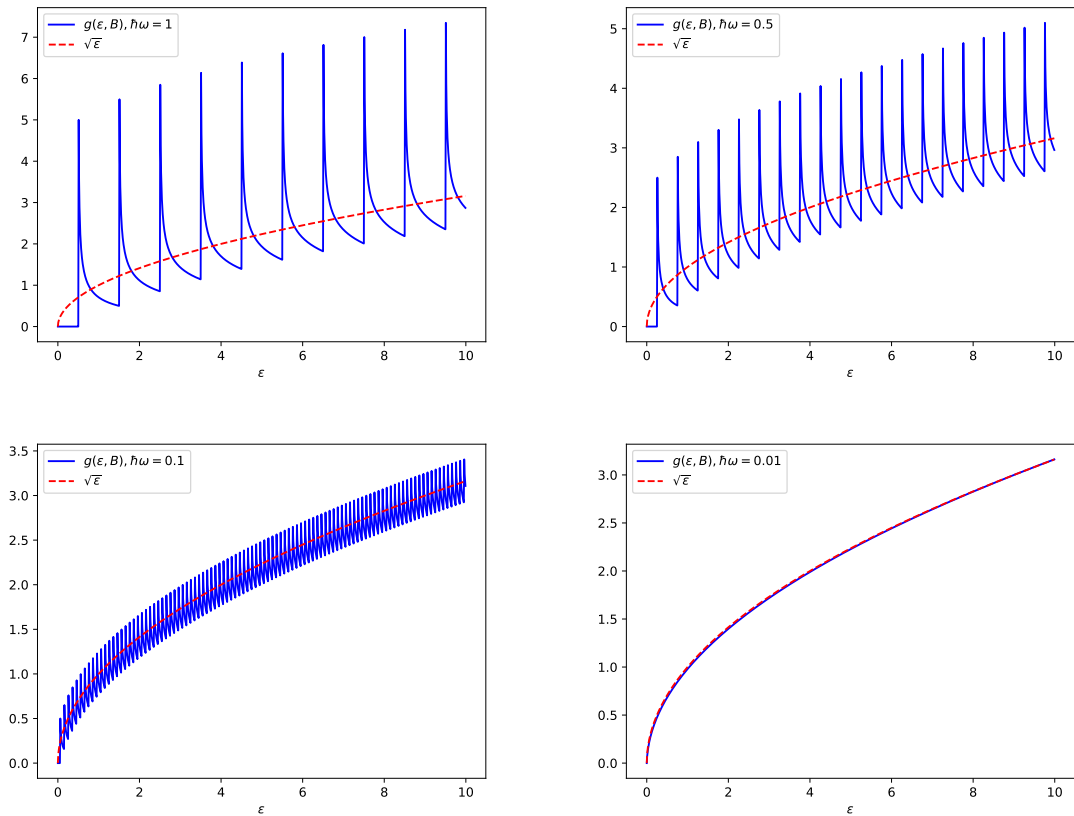
Landaun tasojen energiaspektristä (5.94)

$$\epsilon = \frac{p_z^2}{2m} + \left(n + \frac{1}{2}\right)\hbar\omega, \quad (5.104)$$

saa tilatiheyden, joka tällä kertaa riippuu myös magneettikentästä,

$$g(\epsilon, B) = \sum_{\mathbf{k}} \delta(\epsilon - \epsilon_{\mathbf{k}}) = \frac{Vm^{3/2}}{2^{1/2}(\pi\hbar)^2} \hbar\omega \sum_{n=0}^{n_x} \left(\epsilon - \left(n + \frac{1}{2}\right)\hbar\omega\right)^{-1/2}, \quad (5.105)$$

missä summa katkaistaan ennen kuin neliöjuuri menee negatiiviseksi. Välivaiheet on esitetty seuraavalla sivulla, mutta jätän ne vapaaehtoisuuden varaan. Tilatiheys on esitetty kuvassa 5.6.



Kuva 5.6: Landaun tasojen tilatiheys (3D) verrattuna vapaiden hiukkasten tilatiheyteen eri $\hbar\omega = \hbar eB/m$ arvoilla. Magneettikentän pienentyessä ovat Landaun tasot tiiviimmässä ja tilatiheys lähestyy tavallista 3D tulosta $g \sim \sqrt{\epsilon}$.

Voit halutessasi sivuuttaa nämä laskut.

Sijoitetaan energiaspektri tilatiheyden lausekkeeseen,

$$g(\epsilon, B) = \sum_{\mathbf{k}} \delta(\epsilon - \epsilon_{\mathbf{k}}) = \frac{eBV}{(2\pi\hbar)^2} \sum_{n=0}^{\infty} \int_{-\infty}^{\infty} dp_z \delta\left(\epsilon - \frac{p_z^2}{2m} - \left(n + \frac{1}{2}\right)\hbar\omega\right) \quad (5.106)$$

$$= \frac{eBV}{2(\pi\hbar)^2} \sum_{n=0}^{\infty} \int_0^{\infty} dp_z \delta\left(\epsilon - \frac{p_z^2}{2m} - \left(n + \frac{1}{2}\right)\hbar\omega\right), \quad (5.107)$$

missä käytin hyväksi integrandin parillisuutta. Tehdään muuttujanvaihto

$$x := \frac{p_z^2}{2m} \Leftrightarrow p_z = (2mx)^{1/2} \Rightarrow dp_z = (2m)^{1/2} x^{-1/2} dx, \quad (5.108)$$

jonka avulla p_z -integrointi saadaan laskettua,

$$g(\epsilon, B) = \frac{eBV}{2(\pi\hbar)^2} (2m)^{1/2} \sum_{n=0}^{\infty} \int_0^{\infty} dx x^{-1/2} \delta\left(\epsilon - x - \left(n + \frac{1}{2}\right)\hbar\omega\right) \quad (5.109)$$

$$= \frac{eBV(2m)^{1/2}}{2(\pi\hbar)^2} \begin{cases} \sum_{n=0}^{\infty} \left(\epsilon - \left(n + \frac{1}{2}\right)\hbar\omega\right)^{-1/2}, & \text{jos } \epsilon - \left(n + \frac{1}{2}\right)\hbar\omega \in [0, \infty] \\ 0, & \text{muulloin} \end{cases} \quad (5.110)$$

$$= \frac{Vm^{3/2}}{2^{1/2}(\pi\hbar)^2} \hbar\omega \sum_{n=0}^{n_x} \left(\epsilon - \left(n + \frac{1}{2}\right)\hbar\omega\right)^{-1/2}, \quad (5.111)$$

missä summa katkaistaan ennen kuin neliöjuuri menee negatiiviseksi.

Summa on helppo laskea numeerisesti, ja tilatiheys muutamilla B :n arvoilla on esitetty kuvassa 5.6. Jos kenttä on hyvin heikko, niin tilatiheys lähestyy vapaiden hiukkasten tilatiheyttä $g(\epsilon) \sim \sqrt{\epsilon}$, kuten pitääkin.

Suuri potentiaali

Suuri potentiaali on (ks. (5.96)),

$$\Omega = -k_B T \ln \mathcal{Z} = -k_B T \sum_{\mathbf{k}} \ln(1 + ze^{-\beta \epsilon_{\mathbf{k}}}) \quad (5.112)$$

$$= -k_B T \frac{eBV}{2(\pi\hbar)^2} \int_0^\infty dp_z \sum_{n=0}^\infty \ln \left[1 + ze^{-\beta(\frac{p_z^2}{2m} + (n+\frac{1}{2})\hbar\omega)} \right]. \quad (5.113)$$

Käytin jälleen hyväksi integrandin parillisuutta.

Korkean lämpötilan raja $T \gg T_F$

Korkeassa lämpötilassa $ze^{-\beta \epsilon_{\mathbf{k}}} = e^{-\beta(\epsilon_{\mathbf{k}} - \mu)} \ll 1$, joten suuren potentiaalin lausekkeessa voi käyttää Maclaurinin sarjaa

$$\ln(1+x) = x - \frac{1}{2}x^2 + \frac{1}{3}x^3 - \dots, \text{ kun } x \ll 1, \quad (5.114)$$

joten

$$\Omega = -k_B T \frac{eBV}{2(\pi\hbar)^2} \int_0^\infty dp_z \sum_{n=0}^\infty \ln \left(1 + ze^{-\beta(\frac{p_z^2}{2m} + (n+\frac{1}{2})\hbar\omega)} \right) \quad (5.115)$$

$$\approx -k_B T \frac{eBV}{2(\pi\hbar)^2} z \int_0^\infty dp_z \sum_{n=0}^\infty e^{-\beta(\frac{p_z^2}{2m} + (n+\frac{1}{2})\hbar\omega)} \quad (5.116)$$

$$= -k_B T \frac{eBV}{2(\pi\hbar)^2} z e^{-\beta\frac{1}{2}\hbar\omega} \underbrace{\int_0^\infty dp_z}_{\sqrt{\frac{\pi m}{2\beta}}} e^{-\beta\frac{p_z^2}{2m}} \underbrace{\sum_{n=0}^\infty (e^{-\beta\hbar\omega})^n}_{\frac{1}{1-e^{-\beta\hbar\omega}}} \quad (5.117)$$

$$= -k_B T \frac{eBV}{2(\pi\hbar)^2} z \sqrt{\frac{\pi m}{2\beta}} \frac{e^{-\beta\frac{1}{2}\hbar\omega}}{1-e^{-\beta\hbar\omega}} = -k_B T \frac{zeBV}{2\pi\hbar} \sqrt{\frac{mk_B T}{2\pi\hbar^2}} \frac{e^{-\beta\frac{1}{2}\hbar\omega}}{1-e^{-\beta\hbar\omega}} \quad (5.118)$$

$$= -k_B T \frac{zeBV}{2\pi\hbar\lambda_T} \frac{e^{-\beta\frac{1}{2}\hbar\omega}}{1-e^{-\beta\hbar\omega}} = -k_B T \frac{zVm}{2\pi\hbar^2\lambda_T\beta} \beta\hbar\omega \frac{e^{-\beta\frac{1}{2}\hbar\omega}}{1-e^{-\beta\hbar\omega}}, \quad (5.119)$$

missä λ_T on terminen aallonpituus. Meitä kiinnostaa magneettinen susceptiivisuus, joten riittää kun selvitämme riippuvuuden $\Omega = \Omega(B)$ alimpaan kertalukuun, eli alimpaan ω :n potenssiin. Merkitään $x := \frac{1}{2}\beta\hbar\omega$,

$$\beta\hbar\omega \frac{e^{-\beta\frac{1}{2}\hbar\omega}}{1-e^{-\beta\hbar\omega}} := 2x \frac{e^{-x}}{1-e^{-2x}} = 1 - \frac{x^2}{6} + \dots = 1 - \frac{(\beta\hbar\omega)^2}{24} + \dots, \quad (5.120)$$

joten suuri potentiaali on

$$\Omega = -k_B T \frac{zVm}{2\pi\hbar^2\lambda_T\beta} \left(1 - \frac{(\beta\hbar\omega)^2}{24} + \dots \right). \quad (5.121)$$

Kerroin on helppo selvittää, lasketaan hiukkasluku tilanteessa $B = 0$ ($\omega = 0$),

$$N = - \left(\frac{\partial\Omega_{B=0}}{\partial\mu} \right)_{T,V} = -z\beta \left(\frac{\partial\Omega_{B=0}}{\partial z} \right)_{T,V} = \frac{zVm}{2\pi\hbar^2\lambda_T\beta}, \quad (5.122)$$

joten

$$\Omega = -Nk_B T \left(1 - \frac{(\beta\hbar\omega)^2}{24} + \dots \right). \quad (5.123)$$

Tästä magnetoitumaksi saadaan ($\omega = eB/M$)

$$M = - \left(\frac{\partial\Omega}{\partial B} \right)_{T,\mu,V} = -N \frac{\beta}{12} \left(\frac{\hbar e}{m} \right)^2 B, \quad (5.124)$$

joten magneettinen susceptibiliteetti on (lasken tämän vasteena kenttään B)

$$\mathcal{X} = \frac{\partial M}{\partial B} = -N \left(\frac{\hbar e}{m} \right)^2 \frac{1}{12k_B T} \quad \text{Landaun diamagnetismi, } T \gg T_F. \quad (5.125)$$

Diamagnetismi katoaa klassisella rajalla $\hbar \rightarrow 0$, kuten Bohr-van Leeuwen teoreema edellyttää. Tuloksena on aina diamagnetismi $\mathcal{X} < 0$, koska varaus esiintyy neliössä.

Heikon magneettikentän raja

Magneettikenttää B pienennettäessä tulevat Landaun tasot lähemmäs toisiaan, $\hbar\omega = \frac{\hbar eB}{m}$, mutta samalla niiden degeneraation pienenee, $g = \frac{eBA}{2\pi\hbar}$. Tämä tarkoittaa, että kullekin tasolle mahtuu vähemmän elektroneja. Matalassa lämpötilassa elektronit täyttävät alimpia energiatiloja, joten magneettikenttää pienennettäessä elektronit joutuvat hyppäämään ylemmälle Landaun tasolle. Tämä näkyy **deHaas-van Alphen ilmiönä (1930)** (*de Haas -van Alphen effect*), eli magneettisen susceptibiliteetin \mathcal{X} oskillaationa. Lev Landau julkaisi \mathcal{X} :n oskillaatioiden teorian hiukan aiemmin samana vuonna. Rudolf Peierlsin mukaan Landaulla oli teoria valmiina ainakin jo vuonna 1929, mutta tämä lykkäsi julkaisua koska halusi ensin jutella Pjotr Kapitzan kanssa. Joka tapauksessa Landau ehti selittää deHaas-van Alphen ilmiön ennen sen kokeellista todentamista. Susceptibiliteetin oskillaatioiden käsittely on pitkäkö tarina, enkä käy sitä tässä läpi. Tarkastellaan kuitenkin heikon magneettikentän tapaus.

Jos magneettikenttä on heikko, niin $k_B T \gg \frac{\hbar eB}{m} := \hbar\omega$. Lasku nojaa perinteisesti Euler-Maclaurin kaavaan, jonka Pathria ja Beale esittävät muodossa ¹⁶

$$\sum_{n=0}^{\infty} f\left(n + \frac{1}{2}\right) \approx \int_0^{\infty} dx f(x) + \frac{1}{24} f'(0) \quad \text{Euler-Maclaurin} \quad (5.126)$$

Tämän avulla yhtälön (5.113) suuri potentiaali on

$$\Omega = -k_B T \frac{gL_z}{\pi\hbar} \int_0^{\infty} dp_z \sum_{n=0}^{\infty} \ln \left(1 + ze^{-\beta(\frac{p_z^2}{2m} + (n+\frac{1}{2})\hbar\omega)} \right) \quad (5.127)$$

$$\approx -k_B T \frac{gL_z}{\pi\hbar} \left[\underbrace{\int_0^{\infty} dx \int_0^{\infty} dp_z \sum_{n=0}^{\infty} \ln \left(1 + ze^{-\beta(\frac{p_z^2}{2m} + x\hbar\omega)} \right)}_{f(x)} + \frac{1}{24} \int_0^{\infty} dp_z \frac{ze^{-\beta\frac{p_z^2}{2m}(-\beta\hbar\omega)}}{1 + ze^{-\beta\frac{p_z^2}{2m}}} \right] \quad (5.128)$$

$$= -k_B T \frac{gL_z}{\pi\hbar} \left[\int_0^{\infty} dx \int_0^{\infty} dp_z \ln \left(1 + ze^{-\beta(\frac{p_z^2}{2m} + x\hbar\omega)} \right) - \frac{\beta\hbar\omega}{24} \int_0^{\infty} dp_z \frac{1}{z^{-1}e^{\beta\frac{p_z^2}{2m}} + 1} \right]. \quad (5.129)$$

Jos ensimmäisessä termissä tekee muuttujanvaihdon $s = x\hbar\omega = x\frac{\hbar eB}{m}$ ja toisessa $t = \beta\frac{p_z^2}{2m}$, niin tämän saa muotoon (sijoitetaan degeneraatio $g = eBL_x L_y / (2\pi\hbar)$, koska siinä on B)

$$\Omega = -k_B T \frac{eBV}{2\pi^2\hbar^2} \left[\frac{m}{\hbar eB} \int_0^{\infty} ds \int_0^{\infty} dp_z \sum_{n=0}^{\infty} \ln \left(1 + ze^{-\beta(\frac{p_z^2}{2m} + s)} \right) - \frac{\beta\hbar eB}{48m} \left(\frac{2m}{\beta} \right)^{1/2} \int_0^{\infty} dt \frac{t^{-1/2}}{z^{-1}e^t + 1} \right]. \quad (5.130)$$

16. Hauska sattuma, että Euler keksi kaavan halutessaan summata hitaasti suppenevia sarjoja, kun taas Maclaurin keksi sen halutessaan laskea integraaleja.

Ensimmäisestä termistä B katoaa, joten se on $\Omega_{B=0}$. Toisen termin integraali on $\Gamma(\frac{1}{2})f_{1/2}(z) = \sqrt{\pi}f_{1/2}(z)$, joten

$$\Omega = \Omega_{B=0} + \frac{V}{2\pi^2\hbar} \frac{e^2}{48m} \left(\frac{2m}{\beta}\right)^{1/2} \sqrt{\pi}f_{1/2}(z) B^2, \quad (5.131)$$

mistä saadaan magnetoituma ja magneettinen susceptibiliteetti,

$$M = -\frac{\partial\Omega}{\partial B} = -\frac{V}{\pi^2\hbar} \frac{e^2}{48m} \left(\frac{2m}{\beta}\right)^{1/2} \sqrt{\pi}f_{1/2}(z) B \quad (5.132)$$

$$\mathcal{X} = \frac{\partial M}{\partial B} = -\frac{1}{\pi^2\hbar} \frac{e^2}{48m} \left(\frac{2m}{\beta}\right)^{1/2} \sqrt{\pi}f_{1/2}(z). \quad (5.133)$$

Käyttämällä Bohrin magnetonia (elektronin varaus ja massa)

$$\mu_B := \frac{e\hbar}{2m} \approx 9,274\,010\,078\,3 \times 10^{-24} \text{ J/T}, \quad (5.134)$$

saa tuloksen muotoon

$$\mathcal{X} = -\frac{2^{1/2}e^2}{48\pi^{3/2}m^{1/2}\hbar\beta^{1/2}}f_{1/2}(z) \quad (5.135)$$

$$= -\left(\frac{2^{1/2}m^{3/2}}{12\pi^{3/2}\hbar^3}\right) \frac{\mu_B^2}{\beta^{1/2}}f_{1/2}(z) \quad \text{heikon kentän tapaus.} \quad (5.136)$$

Vaikutus on diamagneettinen riippumatta varauksen merkistä.

Pauli paramagnetismi

Tarkastellaan edelleen ideaalisia ei-relativistia elektroneja magneettikentässä, tällä kertaa vain spinin ja magneettikentän vuorovaikutuksen synnyttämää paramagnetismia. Magneettikenttä jakaa elektronit kahteen ryhmään: spin kvantittuu siten, että se on joko \mathbf{B} :n suuntaan (ylös) tai sitä vastaan (alas). Elektronin magneettinen momentti μ_e on itseisarvoltaan hyvin lähellä Bohrin magnetonia μ_B (yhtälö (5.83), historiallisesti tämä on puhdas sattuma), joten yksihiukastilojen energiat ovat

$$\epsilon = \frac{p^2}{2m} \mp \mu_B B , \quad (5.137)$$

missä ylempi merkki on spineille kentän suuntaan (alempi energia) ja alempi spineille kenttää vastaan (korkeampi energia). Äärellisen lämpötilan tapausta käsitellään myöhemmin lisätiedoissa, mutta tapauksen $T = 0$ magnetoituman saa helposti laskettua.

Magnetoituma lämpötilassa $T = 0$

Jos $B = 0$, niin elektronit täyttävät fermipallon, jolle pätee

$$k_F = \left(3\pi^2 \frac{N}{V}\right)^{1/3} , \quad \epsilon_F = \frac{\hbar^2 k_F^2}{2m} . \quad (5.138)$$

Kääntäen, elektronien lukumäärä on

$$N = \frac{V}{3\pi^2} k_F^3 = \frac{V(2m)^{3/2}}{3\pi^2 \hbar^3} \epsilon_F^{3/2} . \quad (5.139)$$

Spin-ylös ja spin-alas elektroneja kumpiakin $N/2$ kappaletta,

$$N_+ = N_- = \frac{1}{2}N = \frac{V(2m)^{3/2}}{6\pi^2 \hbar^3} \epsilon_F^{3/2} \quad B = 0 . \quad (5.140)$$

Magneettikentässä spin-ylös elektroneja on N_+ kappaletta ja spin-alas elektroneja N_- kappaletta, edellisiä on enemmän. Magneettikentässä spin-ylös elektronien energiat siirtyvät alaspäin määrän $\mu_B B$, ja spin-alas elektronien energiat siirtyvät ylöspäin määrän $\mu_B B$, joten myös fermienergiat siirtyvät vastaavasti, ja voimme päätellä, että

$$N_+ = \frac{V(2m)^{3/2}}{6\pi^2 \hbar^3} (\epsilon_F + \mu_B B)^{3/2} \quad \text{spin ylös, kentän suuntaan} \quad (5.141)$$

$$N_- = \frac{V(2m)^{3/2}}{6\pi^2 \hbar^3} (\epsilon_F - \mu_B B)^{3/2} \quad \text{spin alas, kenttää vastaan} . \quad (5.142)$$

Tästä seuraa magnetoituma (yksityiskohdat demoissa)

$$M = \mu_B (N_+ - N_-) \approx \frac{3}{2} N \frac{\mu_B^2}{\epsilon_F} B , \quad (5.143)$$

missä B :n kerroin on Paulin paramagneettinen susceptibiliteetti.

Lisätietoa: Äärellisen lämpötilan paramagnetismi

Äärellisen lämpötilan paramagnetismi on myös kohtuullisen helppo laskea. Jos vapaan elektronin energiatilat ovat ϵ_i , niin elektronilla magneettikentässä on joko energia $\epsilon_i - \mu_B B$ (spin kentän suuntaan) tai $\epsilon_i + \mu_B B$ (spin kenttää vastaan). Suurkanoninen partitiofunktio on

$$\mathcal{Z} = \prod_i \prod_{s_i = \pm 1} \left[1 + z e^{-\beta(\epsilon_i - s_i \mu_B B)} \right], \quad (5.144)$$

ja tästä saadaan suuri potentiaali

$$\Omega = -k_B T \ln \mathcal{Z} = -k_B T \sum_i \sum_{s_i = \pm 1} \left[1 + z e^{-\beta(\epsilon_i - s_i \mu_B B)} \right] \quad (5.145)$$

$$= -k_B T \sum_i \left(\left[1 + z e^{-\beta(\epsilon_i - \mu_B B)} \right] + \left[1 + z e^{-\beta(\epsilon_i + \mu_B B)} \right] \right) \quad (5.146)$$

$$= -k_B T \sum_i \left(\left[1 + (z e^{\beta \mu_B B}) e^{-\beta \epsilon_i} \right] + \left[1 + (z e^{-\beta \mu_B B}) e^{-\beta \epsilon_i} \right] \right). \quad (5.147)$$

Tapauksessa $B = 0$ laskimme aiemmin summan

$$\Omega_{B=0} = -k_B T \sum_i \left[1 + z e^{-\beta \epsilon_i} \right] = \frac{V k_B T}{\lambda_T} f_{5/2}(z), \quad (5.148)$$

joten saamme B :n vaikutuksen mukaan muuttamalla hiukan fugasiteettia z ,

$$\Omega = \frac{V k_B T}{\lambda_T} \left[f_{5/2}(z e^{\beta \mu_B B}) + f_{5/2}(z e^{-\beta \mu_B B}) \right]. \quad (5.149)$$

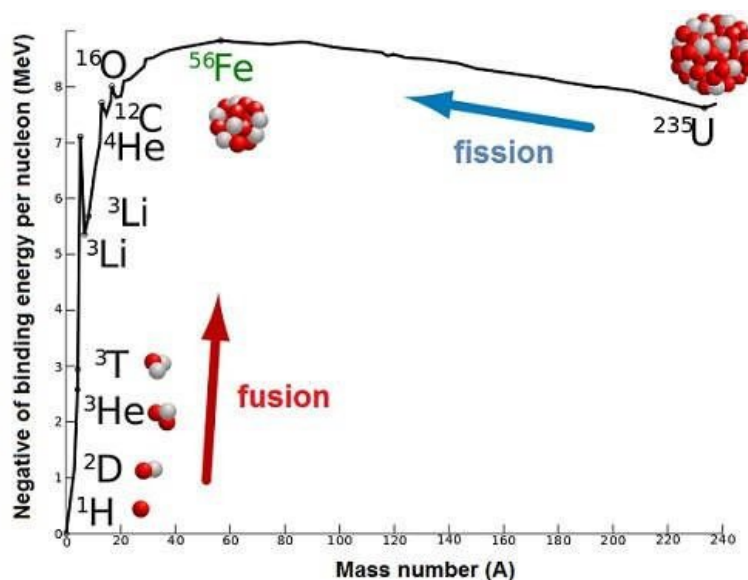
Loppu on suoraviivaista derivointia,

$$N = - \left(\frac{\partial \Omega}{\partial \mu} \right)_{T, V, B} \quad (5.150)$$

$$M = - \left(\frac{\partial \Omega}{\partial B} \right)_{T, V, \mu}, \quad (5.151)$$

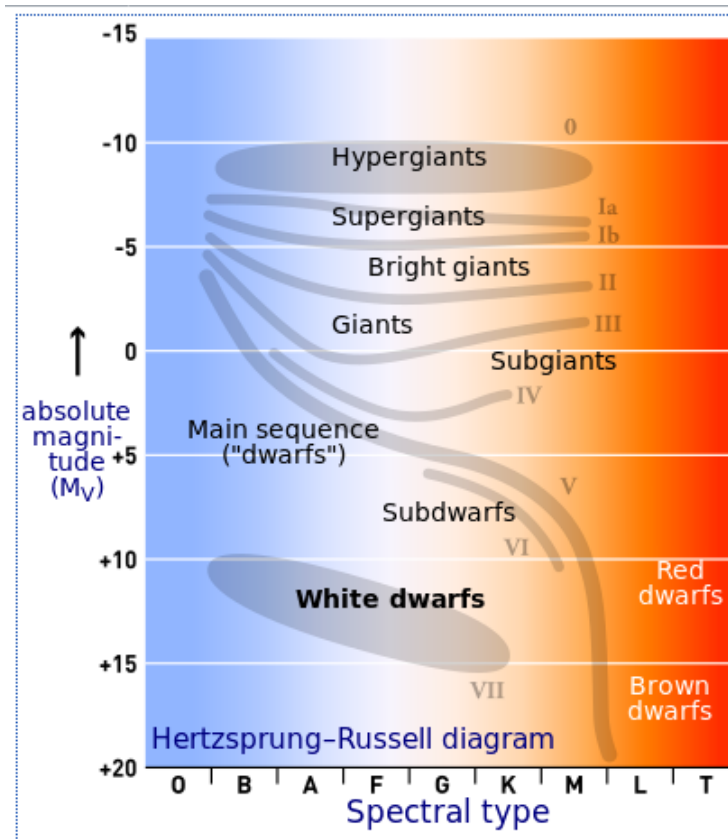
joista voi laskea vaikkapa \mathcal{X} :n korkeassa lämpötilassa heikon magneettikentän tapauksessa.

5.1.5 Valkoiset kääpiötähdet: kylmä relativistinen elektronikaasu



Kuva 5.7: Tiheyden ja lämpötilan kasvaessa syntyy tähti, jossa vety fuusioituu raskaammiksi alkuaineiksi. Olosuhteista riippuen palaminen saattaa loppua helium-ytimiin. Suurimmillakin tähdillä fuusiopalamisen ketju päättyy rautaan ^{56}Fe , koska sen ja sitä suurempien ydinten fuusio ei tuota energiaa vaan kuluttaa sitä. Vedyn palaminen kestää miljardeja vuosia, mutta palamisketjun lopussa rautaan päädytään tunneissa.

Jos tähti ei alunperin ole kovin massiivinen, niin vetypolttoaineen loputtua osa tähden aineesta leviää kauas planetaariseksi pilveksi (*planetary nebula*), ja tähden ydinosasta jää jäljelle n. $10^4 - 10^5$ km säteinen **valkoinen kääpiö** (*white dwarf*). Valkoinen kääpiö on 10 kertaluokkaa himmeämpi kuin pääsarjan tähti ja koostuu täydellisesti ionisoituneesta heliumista. Kuuluisin valkoinen kääpiötähti on Sirius B, jonka massa on $M \approx 1,05 M_{\odot}$, säde $R \approx 0,0084 R_{\odot}$, joten tähden keskitiheys on n. $2,5 \times 10^9 \text{ kg/m}^3$. Lämpötila on n. $1 \times 10^7 \text{ K}$, mikä vastaa n. $1 \times 10^3 \text{ eV}$; tämä on paljon suurempi kuin heliumin ionisaatioenergia, joten voimme hyvin olettaa aineen olevan He ioneja ja vapaita elektroneja. **Elektronikaasu on degeneroitunut**, $T \ll T_F$. Elektronitiheys on hyvin suuri, samoin elektronien aiheuttama **degeneraatiopaine**, joka estää tähteä luhistumasta gravitaation vuoksi. Elektronien ferminopeus on relativistinen ja tähden massa on lähes kokonaan ionien massaa. Massa tulee ioneista, degeneraatiopaine elektroneista.



Suurin tähden massa, jonka degeneraatiopaine voi estää luhistumasta, on ns. **Chandrasekharin massa**. Jos tähti on vielä massiivisempi, se luhistuu edelleen joko neutronitähdeksi (elektronit ja protonit puristuvat yhteen neutroneiksi) tai mustaksi aukoksi, jos massa ylittää ns. Tolman–Oppenheimer–Volkoff massan.

Elektronien energiaspektri on

$$\epsilon_p = \sqrt{c^2 p^2 + m_e^2 c^4} = \begin{cases} \frac{p^2}{2m_e} & , \text{ER ei-relativistinen raja} \\ cp & , \text{UR ultrarelativistinen raja} \end{cases} \quad (5.152)$$

missä p on elektronien liikemäärä ja elektronien lepomassa on m_e .

Degeneroitunut elektronikaasu

Homogeenisen elektronikaasun paineen ja tilayhtälön saa suuresta potentiaalista

$$P = -\frac{\Omega}{V} = \frac{k_B T}{V} \sum_i \ln[1 + e^{-\beta(\epsilon_i - \mu)}] = \frac{k_B T}{V} \frac{g_{\text{deg}} V}{(2\pi\hbar)^3} \int d^3p \ln[1 + e^{-\beta(\epsilon_p - \mu)}] \quad (5.153)$$

$$= \frac{k_B T}{\pi^2 \hbar^3} \int_0^\infty dp p^2 \ln[1 + e^{-\beta(\epsilon_p - \mu)}] \quad (5.154)$$

$$= \frac{k_B T}{\pi^2 \hbar^3} \left[\frac{1}{3} p^3 \ln[1 + e^{-\beta(\epsilon_p - \mu)}] \Big|_0^\infty - \frac{1}{3} \int_0^\infty dp p^3 \frac{-\beta e^{-\beta(\epsilon_p - \mu)}}{1 + e^{-\beta(\epsilon_p - \mu)}} \frac{d\epsilon_p}{dp} \right] \quad (5.155)$$

$$= \frac{1}{3\pi^2 \hbar^3} \int_0^\infty dp p^3 \langle n_p \rangle \frac{d\epsilon_p}{dp}. \quad (5.156)$$

Dispersiorelaatiosta ei vielä oletettu mitään, tulos on siltä osin yleispätevä.

Nyt $T \ll T_F$, joten tilojen miehitys on likimain askelfunktio, $\langle n_p \rangle \approx \theta(p_F - p)$,

$$P = \frac{1}{3\pi^2 \hbar^3} \int_0^{p_F} dp p^3 \frac{d\epsilon_p}{dp} = \frac{c^2}{3\pi^2 \hbar^3} \int_0^{p_F} dp \frac{p^4}{\sqrt{p^2 c^2 + m_e^2 c^4}}. \quad (5.157)$$

Degeneroituneen elektronikaasun paine

$$P = \frac{m_e^4 c^5}{3\pi^2 \hbar^3} \int_0^{q_F} dq \frac{q^4}{\sqrt{q^2 + 1}}, \quad (5.160)$$

missä otettiin käyttöön dimensioton liikemäärä q ,

$$q := \frac{p}{m_e c}, \quad q_F := \frac{p_F}{m_e c}. \quad (5.161)$$

Dimensioton liikemäärä q vastaa elektronien Compton-aallonpituuden $\lambda_c = 2\pi\hbar/(m_e c)$ käyttämistä pituuden yksikkönä. Tarkastellaan yhtälön (5.160) kahta rajatapausta,

$$P = \frac{m_e^4 c^5}{3\pi^2 \hbar^3} \begin{cases} \frac{q_F^5}{5} & \text{ER} \\ \frac{q_F^4}{4} & \text{UR} \end{cases}. \quad (5.162)$$

Jos keskimääräinen molekyyliaino elektronia kohti on μ_e (≈ 2 , ${}^4\text{He}$:n molekyyliaino on 4), niin elektronien lukumäärätiheys on¹⁷

$$n_e = \frac{N_e}{V} \approx \frac{\rho}{\mu_e m_p}, \quad (5.163)$$

17. Ioneja on $N_\alpha = \rho V/m_\alpha$, missä α -hiukkasen (2 protonia ja 2 neutronia) massa on $m_\alpha \approx 4m_p$. Kutakin elektronia kohti on molekyyliaino μ_e , joten elektronien lukumäärätiheys on $n_e = N_e/V = N_\alpha/(\mu_e V) = 2(\rho V/(\mu_e 2m_p))/V = \rho/(\mu_e m_p)$.

missä m_p on protonin massa. Fermipinnalla q on (poimitaan k_F kaavasta (5.28))

$$q_F = \frac{p_F}{m_e c} = \frac{\hbar k_F}{m_e c} = \frac{\hbar(3\pi^2 n_e)^{1/3}}{m_e c} = \frac{\hbar}{m_e c} \left(\frac{3\pi^2}{\mu_e m_p} \right)^{1/3} \rho^{1/3}, \quad (5.164)$$

joten

$$\rho = \frac{\mu_e m_p}{3\pi^2} \left(\frac{m_e c}{\hbar} \right)^3 q_F^3 := B q_F^3. \quad (5.165)$$

Paine on ER ja UR tapauksissa ns. polytrooppista muotoa

$$P = \frac{m_e^4 c^5}{3\pi^2 \hbar^3} \begin{cases} \frac{1}{5} \left(\frac{\hbar}{m_e c} \right)^5 \left(\frac{3\pi^2}{\mu_e m_p} \right)^{5/3} \rho^{5/3} & \text{ER} \\ \frac{1}{4} \left(\frac{\hbar}{m_e c} \right)^4 \left(\frac{3\pi^2}{\mu_e m_p} \right)^{4/3} \rho^{4/3} & \text{UR} \end{cases} = \begin{cases} \frac{1}{5} (3\pi^2)^{2/3} \frac{\hbar^2}{m_e (\mu_e m_p)^{5/3}} \rho^{5/3} & \text{ER} \\ \frac{1}{4} (3\pi^2)^{1/3} \frac{\hbar c}{(\mu_e m_p)^{4/3}} \rho^{4/3} & \text{UR} \end{cases} = K \rho^{1+1/n}. \quad (5.166)$$

Saimme selville kaksi paineen ääripään käyttäytymistä, polytrooppisilla indekseillä $n = 1, 5$ (ER) ja $n = 3$ (UR). Degeneroituneen elektronikaasun paine on nyt selvitetty ja statistinen fysiikka on tehnyt osuutensa. Seuraavaksi mukaan otetaan gravitaatio.

Tähden tasapaino ja Chandrasekharin massa

Lasketaan Chandrasekharin massa degeneroituneelle elektronikaasulle Newtonin gravitaatiossa. Laatikon sijasta elektronikaasua pitää nyt koossa kaasun oma gravitaatio. Kaasun tiheys riippuu etäisyydestä tähden ytimestä, $\rho = \rho(r)$. Johdetaan ensin tasapainoehto differentiaaliyhtälönä, joka sitten ratkaistaan polytrooppisella paineriippuvuudella $P = K\rho^{1+1/n}$. Lopuksi ratkaistaan tasapainoehto numeerisesti käyttäen tarkempaa paineriippuvuutta yhtälöstä (5.160).¹⁸

Säteen r sisällä on tähden massaa määrä $M(r)$. Tämä massa synnyttää gravitaatiovoiman, joka vetää säteen r päässä olevaa kaasukerrosta, jonka massa on $m(r)$, sisäänpäin voimalla

$$F_g = -\frac{GM(r)m(r)}{r^2}. \quad (5.167)$$

Etäisyydellä r olevaan dr -paksuisen kaasukerroksen massa on

$$d(m(r)) = 4\pi r^2 \rho(r) dr, \quad (5.168)$$

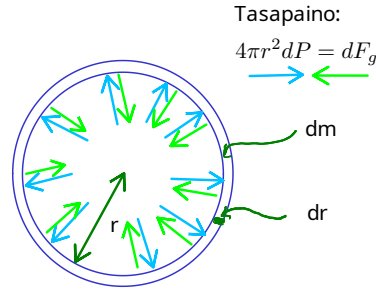
joten kerrosta vetää sisäänpäin voima

$$dF_g = -\frac{GM(r)}{r^2} d(m(r)) = -GM(r)4\pi\rho(r)dr. \quad (5.169)$$

18. Tasapainoehdosta puuttuu vielä mm. elektrostaattinen korjaus.

Gravitaatiovoimaa dF_g vastustaa elektronikaasun paine dP , joka kohdistuu pinta-alaan $4\pi r^2$. Tähtien tasapainoehto on

$$4\pi r^2 dP = dF_g = -GM(r)4\pi\rho(r)dr \Rightarrow \frac{dP}{dr} = -\frac{GM(r)}{r^2}\rho(r) . \quad (5.170)$$



Säteen r sisällä oleva massa $M(r)$ saadaan integroimalla tiheydestä,

$$M(r) = \int_0^r d^3x \rho(x) = 4\pi \int_0^r dx x^2 \rho(x) \Rightarrow \frac{dM(r)}{dr} = 4\pi r^2 \rho(r) , \quad (5.171)$$

ja tähden tasapainoehto on

$$4\pi r^2 \rho(r) = -\frac{1}{G} \frac{d}{dr} \left(\frac{r^2}{\rho(r)} \frac{dP}{dr} \right) , \quad (5.172)$$

jonka saa siistiin muotoon

$$\boxed{-\frac{1}{r^2} \frac{d}{dr} \left(\frac{r^2}{\rho(r)} \frac{dP}{dr} \right) = -\nabla^2 \left(\frac{1}{\rho(r)} \frac{dP}{dr} \right) = 4\pi G \rho(r) .} \quad (5.173)$$

Tämä on Poissonin yhtälö aineelle omassa gravitaatiokentässään (itsegravitoiva aine). Ratkaisuun tarvitaan dP/dr ja $\rho(r)$. Edellinen on *elektronikaasun* paineen derivaatta, jälkimmäinen massatiheys, joka puolestaan koostuu lähes kokonaan *ionien massasta*.

Polytrooppinen tapaus $P \propto \rho^{1+1/n}$

Määritellään dimensioton θ ,

$$\rho(r) \equiv \rho_0 \theta(r)^n , \quad (5.174)$$

missä tiheys tähden ytimestä on $\rho_0 = \rho(r=0)$, ja $\theta(r=0) = 1$. Paineen oletetaan olevan muotoa $P = K\rho^{1+1/n}$, missä K on vakio, joten derivaatta on

$$\frac{dP}{dr} = K \left(1 + \frac{1}{n} \right) \rho^{1/n} \frac{d\rho}{dr} = K \rho_0^{1+1/n} (1+n) \theta^n \frac{d\theta}{dr} , \quad (5.175)$$

ja tasapainoehto on

$$\frac{1}{r^2} \frac{d}{dr} \left(\frac{r^2}{\rho_0} \theta^{-n} K \rho_0^{1+1/n} (1+n) \theta^n \frac{d\theta}{dr} \right) = -4\pi G \rho_0 \theta^n \quad (5.176)$$

$$\Leftrightarrow \frac{1}{r^2} \frac{d}{dr} \left(r^2 \frac{d\theta}{dr} \right) = -\frac{4\pi G \rho_0^{1-1/n}}{K(1+n)} \theta^n := -a^{-2} \theta^n . \quad (5.177)$$

Vasemman puolen dimensio on $[1/r^2]$, joten kannattaa määritellä dimensioton etäisyys ξ ,

$$r = a\xi , \quad (5.178)$$

jolloin saadaan täysin dimensioton tasapainoehto,

$$\boxed{\frac{1}{\xi^2} \frac{d}{d\xi} \left(\xi^2 \frac{d\theta(\xi)}{d\xi} \right) = -\theta(\xi)^n \quad \text{Lane-Emden yhtälö .}} \quad (5.179)$$

Ratkaisu $\theta(\xi)$ riippuu vain polytrooppisesta indeksistä n .

Jos tähden paine on polytrooppista muotoa $P \propto \rho^{1+1/n}$, niin sen tiheysjakauma

$$\rho(r) = \rho_0 \theta(a\xi)^n , \quad (5.181)$$

saadaan universaalista funktiosta θ , joka on Lane-Emden yhtälön (5.179) ratkaisu, ja kaikki riippuu vain kolmesta luvusta:

- polytrooppinen indeksi n
- tiheyden mittakaava ρ_0 (tiheys tähden keskustassa)
- etäisyyden mittakaava a

“Polytrooppinen valkoinen kääpiö” on siis rakenteeltaan varsin yksinkertainen.

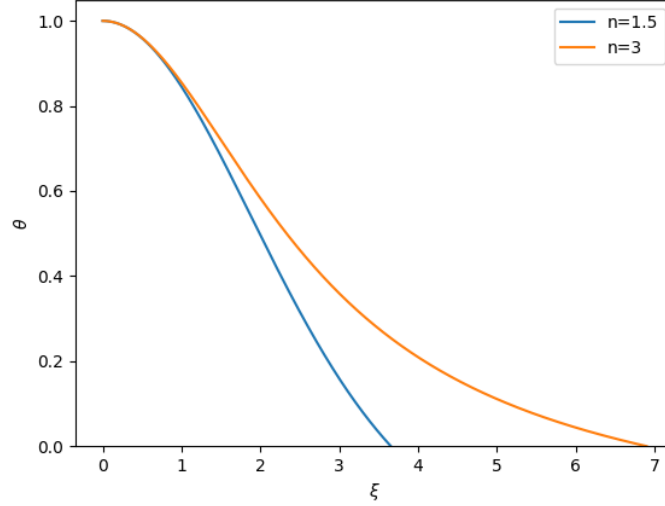
Ratkaistaan Lane-Emden yhtälö (5.179) rajoilla E_R ja U_R .

Jos tähden säde on R , on sen massa (sijoita $\theta(\xi)^n$ Lane-Emden yhtälöstä)

$$M = \int_0^R dr 4\pi r^2 \rho(r) = 4\pi a^3 \rho_0 \int_0^{\xi_R} d\xi \xi^2 \theta(\xi)^n \quad (5.182)$$

$$= -4\pi a^3 \rho_0 \int_0^{\xi_R} d\xi \frac{d}{d\xi} \left(\xi^2 \frac{d\theta}{d\xi} \right) = -4\pi a^3 \rho_0 \xi_R^2 \frac{d\theta}{d\xi} \Big|_{\xi_R} , \quad (5.183)$$

jossa vakiot ξ_R ja $d\theta/d\xi|_{\xi_R}$ saadaan numeerisesti (Python koodi `lane_emden.py`):



$$\text{ER} : n = 1.50 \quad \xi_R = 3.654 \quad \xi_R^2 \frac{d\theta}{d\xi} \Big|_{\xi_R} = -2.714 \quad (5.184)$$

$$\text{UR} : n = 3.00 \quad \xi_R = 6.897 \quad \xi_R^2 \frac{d\theta}{d\xi} \Big|_{\xi_R} = -2.018 . \quad (5.185)$$

Sijoittamalla vakiot saadaan ER tapauksessa (Python koodi `polytr.py`)

$$R = 1,115 \times 10^4 \text{ km} \left(\frac{\rho_0}{1 \times 10^9 \text{ kg/m}^3} \right)^{1/6} \left(\frac{2}{\mu_e} \right)^{5/6} \quad (5.186)$$

$$M = 0,4871 M_\odot \left(\frac{\rho_0}{1 \times 10^9 \text{ kg/m}^3} \right)^{1/2} \left(\frac{2}{\mu_e} \right)^{5/2} = 0,675 M_\odot \left(\frac{R}{1 \times 10^4 \text{ km}} \right)^{-3} \left(\frac{2}{\mu_e} \right)^5 . \quad (5.187)$$

Tuloksen mukaan $M \sim R^{-3}$, eli se ennustaa, että massan kasvaessa valkoisten kääpiöiden pitäisi olla yhä pienempiä ja pienempiä. On selvä, että jossain tulee raja vastaan ja ei-relativistinen käsittely lakkaa toimimasta.

UR tapauksessa puolestaan

$$R = 1,115 \times 10^4 \text{ km} \left(\frac{\rho_0}{1 \times 10^9 \text{ kg/m}^3} \right)^{1/6} \left(\frac{2}{\mu_e} \right)^{5/6} \quad (5.188)$$

$$M = 1,435 M_\odot \left(\frac{2}{\mu_e} \right)^2 . \quad (5.189)$$

UR-tähden massa ei riipu lainkaan tähden säteestä ja se on samalla *suurin mahdollinen massa*. Ionisaatioaste on varsin tarkasti $\mu_e = 2$, joten saamme kuuluisan tuloksen:

Chandrasekharin massa²⁰

Suurin mahdollinen massa tähdelle, jota pitää tasapainossa degeneroituneen elektronikaasun paine, on

$$M = 1,435 M_{\odot} , \quad (5.191)$$

missä M_{\odot} on Auringon massa.

Yksityiskohdat riippuvat tähden sisäosien materiasta ja massasta. Luultavasti alle $8M_{\odot}$ - massaisten tähtien ydin on massaltaan alle Chandrasekharin massan. Auringon arvellaan jättävän jälkeensä vain n. $0,8 M_{\odot}$ massaisen valkoisen kääpiön.

Ratkaisu käyttäen tarkempaa painekäyrää

Paineen derivaatta on helpointa lukea suoraan integraalista (5.160),

$$\frac{dP}{dr} = \frac{m_e^4 c^5}{3\pi^2 \hbar^3} \frac{q_F^4}{\sqrt{q_F^2 + 1}} \frac{dq_F}{dr} := A \frac{q_F^4}{\sqrt{q_F^2 + 1}} \frac{dq_F}{dr} \quad (5.192)$$

$$(5.193)$$

Poissonin yhtälö on

$$-\frac{1}{r^2} \frac{d}{dr} \left(\frac{r^2}{\rho} \frac{dP}{dr} \right) = -\frac{A}{B} \frac{1}{r^2} \frac{d}{dr} \left(r^2 \frac{q_F}{\sqrt{q_F^2 + 1}} \frac{dq_F}{dr} \right) = 4\pi G B q_F^3 \quad (5.194)$$

$$\Leftrightarrow \frac{1}{r^2} \frac{d}{dr} \left(r^2 \frac{d\sqrt{q_F^2 + 1}}{dr} \right) = \frac{4\pi G B^2}{A} q_F^3 , \quad (5.195)$$

ja merkitsemällä $\gamma_F := \sqrt{q_F^2 + 1}$ saadaan

$$\frac{1}{r^2} \frac{d}{dr} \left(r^2 \frac{d\gamma_F}{dr} \right) = -\frac{4\pi G B^2}{A} (\gamma_F^2 - 1)^{3/2} . \quad (5.196)$$

Yhtälön vasemman puolen dimensio on $[1/r^2]$, joten kannattaa määritellä dimensioton etäisyys ξ asettamalla

$$r := \left(\frac{A}{4\pi G B^2} \right)^{1/2} \xi, \quad (5.197)$$

20. Subrahmanyan Chandrasekhar, "The Maximum Mass of Ideal White Dwarfs". *Astrophysical Journal*. 74: 81–82. (1931). Nobelin palkinto 1983, "for his theoretical studies of the physical processes of importance to the structure and evolution of the stars".

jolloin yhtälö on

$$\frac{1}{\xi^2} \frac{d}{d\xi} \left(\xi^2 \frac{d\gamma_F(\xi)}{d\xi} \right) = -(\gamma_F(\xi)^2 - 1)^{3/2} . \quad (5.198)$$

Saatu yhtälö on *melkein* Lane-Emden yhtälö, rajatapaukset ovat

$$\frac{1}{r^2} \frac{d}{dr} \left(r^2 q_F \frac{dq_F}{dr} \right) = -\frac{4\pi GB^2}{A} q_F^3 \quad (\text{ER}) \quad (5.199)$$

$$\frac{1}{r^2} \frac{d}{dr} \left(r^2 \frac{dq_F}{dr} \right) = -\frac{4\pi GB^2}{A} q_F^3 \quad (\text{UR}) \quad (5.200)$$

Differentiaaliyhtälö on 2. kertalukua, joten ratkaisuun tarvitaan kaksi alkuehtoa,

$$\rho(r=0) := \rho_0 \quad \text{tiheys tähden ytimessä} \quad (5.201)$$

$$\left. \frac{d\rho}{dr} \right|_{r=0} = 0 \quad \text{tiheyden derivaatta tähden ytimessä (miksi 0?) ,} \quad (5.202)$$

joten $\gamma_F(r)$:n alkuehdoiksi tulee

$$\gamma_F(0) = \sqrt{1 + \left(\frac{\hbar}{m_e c} \right)^2 \left(\frac{3\pi^2 \rho_0}{\mu_e m_p} \right)^{2/3}} \quad (5.203)$$

$$\left. \frac{d\gamma_F}{dr} \right|_{r=0} = 0 . \quad (5.204)$$

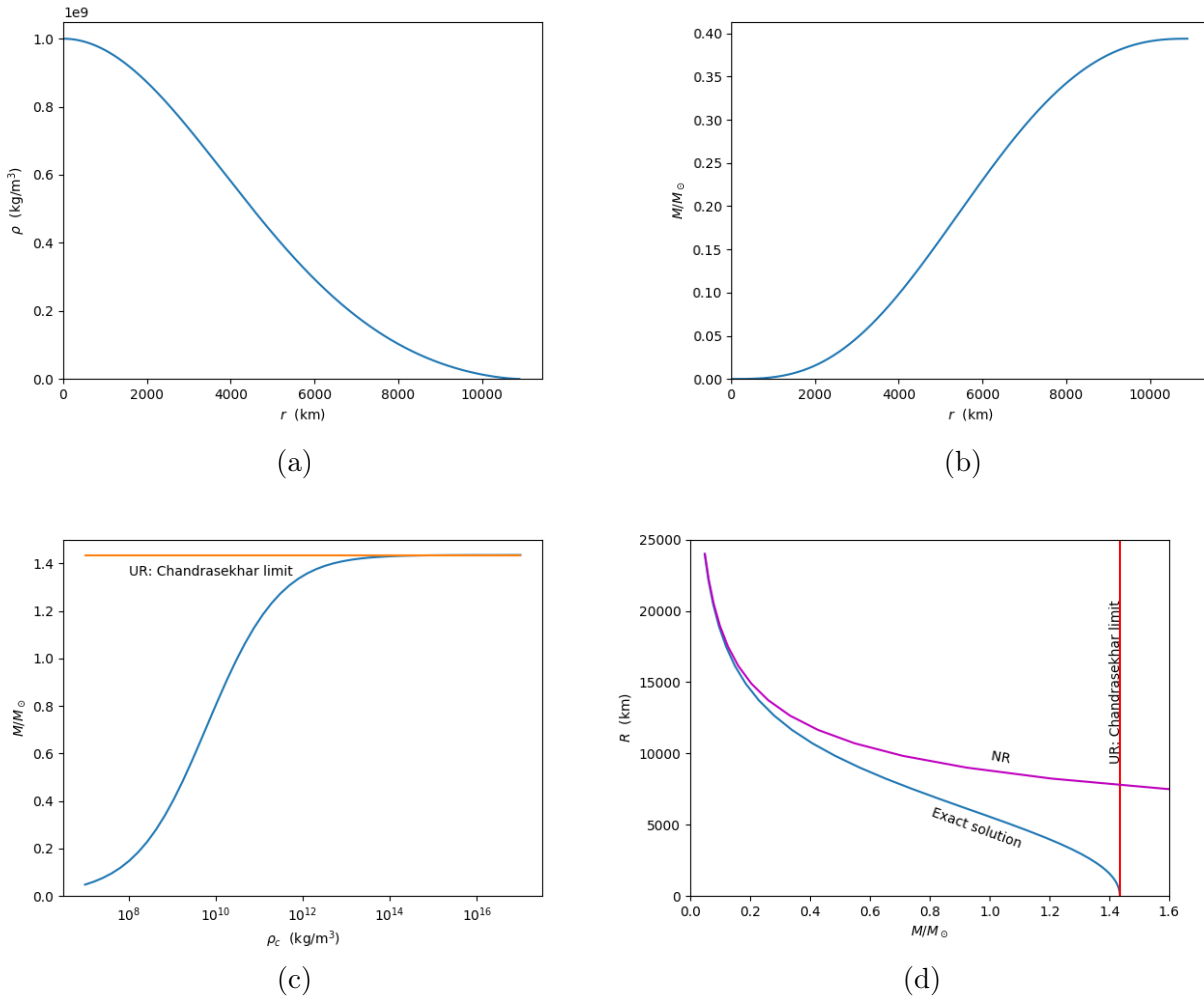
Ratkaisu on helppo löytää numeerisesti. Kun $\gamma_F(r)$ on saatu, niin tiheys on (ks. (5.165))

$$\rho(r) = B q_F(r)^3 = B (\gamma_F(r)^2 - 1)^{3/2} . \quad (5.205)$$

ja tähden massa saadaan integroimalla tiheys,

$$M = 4\pi \int_0^R dr r^2 \rho(r) , \quad (5.206)$$

missä tähden säde R on etäisyys, jolla $\rho = 0$; samassa kohdassa myös paine $P = 0$.



Kuva 5.8: (a) Tiheysjakauma ja (b) massakertymä tähdelle, jonka keskustiheys on $\rho_0 = 1 \times 10^9$ kg/m³. (c) ja (d) Tarkka ratkaisu (sininen käyrä) verrattuna ER ja UR ratkaisuihin. Vaikka valkoisen kääpiön keskustiheyttä kuinka kasvattaisi, ei tähden massa ylitä Chandrasekharin rajaa.

6 Kuljetusteoria

Tähän saakka olemme tarkastelleet tasapainosysteemejä, nyt tarkastelu laajennetaan epätasapainosysteemeihin. Haluamme tutkia muutoksia ajan funktiona ja laskea aineen ja energian virtaukseen liittyviä aineen ominaisuuksia, kuten viskositeettia, diffuusiota ja sähkön- ja lämmönjohtavuutta.

Mikroskooppinen malli on **kuljetusteoria** (*transport theory*), hieman karkeamman mittakaavan kuljetusilmiötä kuvaa hydrodynamiikka. Kuljetusteoria kuvaa, miten systeemi siirtyy kohti tasapainoa, tai mitä systeemissä tapahtuu, jos muutosta pidetään yllä ulkoisella vaikutuksella.

Boltzmannin kuljetusteoria on semiklassinen teoria; perusteluun tarvitaan ripaus kvanttimekaniikkaa, mutta itse käsittely on klassista.

Esim. kiinteän aineen elektroneille otetaan efektiivinen massa, jonka syy on kiteen periodisuus ja siitä johtuva elektronien aaltofunktion periodisuus. Kidevärähtelyt kvantitetaan fononeiksi, usein niitä käsitellään jopa aivan kuin ne olisivat termodynaamisessa tasapainossa.

Semiklassisen teorian soveltuvuutta rajoittavat mm. seuraavat tekijät:

- Ulkoisen potentiaalin muutosten mittakaavan pitää olla suuri verrattuna yksikkökopin kokoon tms. sisäiseen mittakaavaan.
- Puolijohteissa sähkökenttä ei saa olla niin voimakas, että tapahtuu Zener-ilmiö, jossa elektronit tunneloituvat valenssivyöltä johtavuusvyölle.
- Magneettikenttä ei saa olla liian suuri.

Kvanttikuljetusteoriaa (*quantum transport theory*) ei käsitellä tällä kurssilla. Sitä tarvitaan erityisesti mesoskooppisissa systeemeissä selittämään mm. kvantti-Hall ilmiö, universaali johtavuuden fluktuaatio (UCF *Universal Conductance Fluctuation*) ja lokalisaatio.

Semiklassinen kuljetusteoria on yleensä riittävän tarkkaa, jos

$$\left(\frac{V}{N}\right)^{1/3} \gg \lambda_T = \left(\frac{2\pi\hbar^2}{mk_B T}\right)^{1/2}, \quad (6.1)$$

eli jos hiukkasten keskimääräinen etäisyys on paljon suurempi kuin niiden terminen aallonpituus. Tämä takaa sen, että hiukkasten aaltopakettien joutuminen päällekkäin on harvinaista,

jolloin kvanttikorjaukset ovat luultavasti pieniä. Varovaisuus on silti paikallaan; kuten kuuman harvan fermionikaasun tapauksessa nähdään, on em. ehto voimassa, silti Paulin kieltosäännöstä tulee kvanttikorjaus mm. sisäenergiaan ja paineeseen. Fermioneja on siis syytä käsitellä erikseen.

Monet kuljetusilmiöt ovat pohjimmiltaan satunnaisprosesseja eli stokastisia prosesseja. Hiukkas-ten lämpöliike on satunnaista **Brownin liikettä** (*Brownian motion*), jota käsitellään erikseen luvussa 7.

Määritellään kaksi tavanomaista tilannetta:

Tasapainotila

Termodynaaminen tasapaino, makroskooppiset suureet eivät riipu ajasta; suurelle f pätee $df/dt = 0$.

Muuttumaton eli stationaarinen eli *steady-state*-tila (*Stationary state, steady state*)

Makroskooppiset suureet eivät riipu *eksplisiittisesti* ajasta; suurelle f pätee $\partial f/\partial t = 0$.

“Tilanteessa ei tapahdu muutoksia; jokin liikkuu, mutta muuttumattomalla tavalla”.

Derivoitien $\frac{d}{dt}$ ja $\frac{\partial}{\partial t}$ ero näkyy ehkä selvimmin, kun kirjoittaa ne raja-arvoina. Otetaan esimerkiksi 1-ulotteinen liike, missä kappaleen paikka x riippuu ajasta, samoin liikemäärä p . Silloin klassisen faasiavaruuden funktion $f(t, x, p)$ derivaatat ovat

$$\frac{df}{dt} = \lim_{\Delta t \rightarrow 0} \frac{f(t + \Delta t, x(t + \Delta t), p(t + \Delta t)) - f(t, x(t), p(t))}{\Delta t}, \quad (6.2)$$

ja

$$\frac{\partial f}{\partial t} = \lim_{\Delta t \rightarrow 0} \frac{f(t + \Delta t, x(t), p(t)) - f(t, x(t), p(t))}{\Delta t}. \quad (6.3)$$

Esimerkki: Kuparitangon toinen pää asetetaan termiseen kontaktiin kuuman lämpövaraston kanssa, ja muut pinnat asetetaan termiseen kontaktiin kylmän lämpövaraston kanssa. Lyhyesti, aletaan kuumentaa kuparitankoa toisesta päästä. Alussa tangon kuumennettavan pään lämpötila nousee, sitten lämpöä alkaa johtua tangossa ja sitä siirtyy pois tangosta muilta pinnoilta. Tämä on **siirtymävaihe** (*transient*), jossa kuparitangon lämpötilajakauma on $T = T(\mathbf{r}, t)$. Hetken kuluttua lämpötilajakauma saavuttaa muuttumattoman tilan $T = T(\mathbf{r})$, jossa lämpöä siirtyy koko ajan, mutta lämpötila tangon eri osissa on muuttumaton, ja $\partial T/\partial t = 0$.

6.1 Kuljetusteorian fenomenologiaa

Tarkastellaan pistemäisiä hiukkasia, jotka törmäilevät ja sen seurauksena siroavat. Käytän välillä alaindeksiä "coll" (*collision*).

Keskimääräinen vapaa matka ℓ (usein käytetään myös merkintää λ) (*mean free path*)
matka, jonka hiukkanen keskimäärin liikkuu törmäysten välissä.

Jo pelkkä ajatus törmäyksestä on klassinen; keskimääräinen vapaa matkan otti käyttöön Clausius, ennen Maxwelliä ja Boltzmannin kineettistä kaasuteoriaa. Semiklassisessa käsittelyssä hiukkasten aaltopaketit ovat hyvin lokalisoituneita, ja ajatus törmäyksestä ja keskimääräisestä vapaasta matkasta ovat vielä hyödyllisiä.

Törmäystodennäköisyys ja Poissonin jakauma

Oletetaan, että törmäyksiä tapahtuu satunnaisesti, jolloin keskimäärin tapahtuu $1/\ell$ törmäystä pituusyksikössä; tämä on törmäystiheys, eli "törmäystä per metri". Tarkastellaan infinitesimaalista matkaa dr . Matkalla dr on keskimäärin dr/ℓ törmäystä, ja todennäköisyys, että matkalla dr on törmäys, on

$$P(\text{törmäys matkalla } dr) = \frac{dr}{\ell} . \quad (6.4)$$

Tämä pitää paikkansa vain infinitesimaaliselle matkalle dr , juuri siksi tarkastelemmekin juuri sitä. Koska matkalla dr varmasti joko tapahtuu tai ei tapahdu törmäystä, on

$$P(\text{törmäys matkalla } dr) + P(\text{ei törmäystä matkalla } dr) = 1 \quad (6.5)$$

$$\Rightarrow P(\text{ei törmäystä matkalla } dr) = 1 - \frac{dr}{\ell} . \quad (6.6)$$

Lyhennetään merkintöjä, ja merkitään

$$P_0(dr) := P(\text{ei törmäystä matkalla } dr) = 1 - \frac{dr}{\ell} . \quad (6.7)$$

Seuraavaksi haluamme selvittää todennäköisyyden $P_0(r)$, ts. todennäköisyyden sille, ettei mielivaltaisella matkalla r tapahdu törmäystä.

Lasketaan todennäköisyys, ettei matkalla $r + dr$ ole tapahtunut törmäystä, kun $dr \ll r$ on infinitesimaalinen. Se, ettei matkalla $r + dr$ ole törmäystä, tarkoittaa sitä, ettei matkalla r ole törmäystä eikä matkalla dr ole törmäystä. Koska törmäykset ovat satunnaisia, ovat todennäköisyydet riippumattomia, toisin sanoen $P_0(r)$ ja $P_0(dr)$ ovat todennäköisyyksiä tapahtumille, jotta eivät vaikuta toisiinsa. Riippumattomille tapahtumille A ja B pätee

$$P(A \text{ ja } B) = P(A)P(B) . \quad (6.8)$$

Siksi

$$P_0(r + dr) = P_0(r)P_0(dr) = P_0(r) \left(1 - \frac{dr}{\ell}\right) \quad (6.9)$$

$$\Leftrightarrow \frac{P_0(r + dr) - P_0(r)}{dr} \equiv \frac{dP_0(r)}{dr} = -\frac{1}{\ell}P_0(r), \quad (6.10)$$

derivaatan määritelmän mukaan.

Differentiaaliyhtälön ratkaisu on $P_0(r) = Ce^{-r/\ell}$. Matkalla $r = 0$ ei takuulla tapahdu törmäystä, joten $P_0(0) = 1$, ja todennäköisyys ettei matkalla r tapahdu törmäystä on siten

$$P_0(r) = e^{-\frac{r}{\ell}} \quad \text{Poissonin jakauma.} \quad (6.11)$$

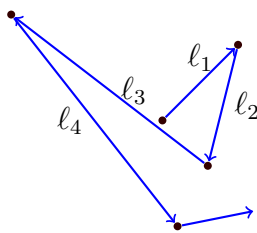
Nyt on hyvä tarkistaa, että tulos on yhtäpitävä alussa päätellyn tuloksen $P_0(dr) = 1 - dr/\ell$ kanssa. Koska $e^{-x} = 1 - x + \frac{1}{2}x^2 - \dots$ kun $x \ll 1$, on

$$P_0(dr) = e^{-\frac{dr}{\ell}} = 1 - \frac{dr}{\ell}. \quad (6.12)$$

Todennäköisyys, että hiukkanen törmää ensimmäisen kerran välillä $[r, r + dr]$ on todennäköisyys, ettei matkalla r törmätä ja matkalla dr törmätään, eli $P_0(r)dr/\ell$, joten keskimääräinen vapaa matka on

$$\langle r \rangle = \int_0^\infty r P_0(r) \frac{dr}{\ell} = \int_0^\infty dr \frac{r e^{-\frac{r}{\ell}}}{\ell} = [-r e^{-\frac{r}{\ell}} \ell]_0^\infty + \int_0^\infty dr e^{-\frac{r}{\ell}} = \ell, \quad (6.13)$$

ja käyttämämme nimitys osui oikeaan.



Harvassa homogeenisessa kaasussa hiukkanen liikerata on siksakviiva, jossa törmäysvälit ovat joukko $\{\ell_1, \ell_2, \ell_3, \dots\}$. Keskimääräinen vapaa matka on näiden keskiarvo,

$$\ell = \lim_{n \rightarrow \infty} \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n \ell_i . \quad (6.14)$$

Törmäysaika on keskimääräinen törmäysten välinen aika, eli keskimääräinen vapaa aika,

$$\tau_{\text{coll}} = \lim_{n \rightarrow \infty} \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n \tau_i , \quad (6.15)$$

josta saadaan **törmäystaajuus**

$$f_{\text{coll}} = \frac{1}{\tau_{\text{coll}}} . \quad (6.16)$$

Vaikutusala (*cross section*) σ kuvaa törmäilevien hiukkasten vuorovaikutuksen todennäköisyyttä. Esim. d -säteisten kovien pallojen törmäyksissä $\sigma = \pi d^2$.

Molekyyliden vapaa matka kaasussa

Oletetaan, että kaasumolekyylit ovat kovia palloja, joiden halkaisija on d . Vaikutusala on pallon poikkipinta-ala, $\sigma = \pi d^2$. Molekyyli törmää kaikkiin sellaisiin molekyyleihin, joiden keskipiste on enintään etäisyydellä d molekyylin keskipisteen radasta. Jos molekyyli liikkuu mutkittelevaa rataa ajan t vauhdilla $\langle v \rangle$, niin se kulkee matkan $\langle v \rangle t$.

A) Liikkumattomat kohdemolekyylit

Unohdetaan aluksi molekyyliden suhteellinen liike, ja oletetaan molekyylin törmäilevän paikallaan oleviin molekyyleihin. Ajassa t molekyyli törmää niihin molekyyleihin, joiden keskipiste on sylinterissä, jonka pituus on $\langle v \rangle t$ ja säde d . Jos molekyyliden lukumäärätiheys on n , niin sylinterissä on keskimäärin $nV_{\text{sylinteri}} = n\langle v \rangle t \pi d^2 = n\langle v \rangle t \sigma$ molekyyliä. Matkalla $\langle v \rangle t$ on keskimäärin $n\langle v \rangle t \sigma$ törmäystä, joten kovien pallojen keskimääräinen vapaa matka on

$$\ell \approx \frac{\langle v \rangle t}{n\langle v \rangle t \sigma} = \frac{1}{n\sigma} = \frac{1}{n\pi d^2} . \quad (6.17)$$

B) Korjataan arviota ottamalla huomioon, että todellisuudessa myös kohdemolekyylit liikkuvat. Molekyylin nopeusjakauma kaasussa on Maxwell-Boltzmann jakauma (ks. kurssin A-osa),

$$f(\mathbf{v}) = \left(\frac{m\beta}{2\pi}\right)^{3/2} e^{-\beta\frac{1}{2}mv^2}, \quad (6.18)$$

joten molekyylin 1 ja 2 suhteellisen vauhdin odotusarvo on

$$\langle |\mathbf{v}_{\text{suht}}| \rangle = \left(\frac{m\beta}{2\pi}\right)^3 \int d\mathbf{v}_1 d\mathbf{v}_2 \sqrt{(\mathbf{v}_1 - \mathbf{v}_2)^2} e^{-\beta\frac{1}{2}mv_1^2} e^{-\beta\frac{1}{2}mv_2^2}, \quad (6.19)$$

sillä molekyylin nopeudet ovat toisistaan riippumattomat. Tulos on

$$\langle |\mathbf{v}_{\text{suht}}| \rangle = \sqrt{2}\langle v \rangle \quad \text{molekyylin suht. vauhdin odotusarvo.} \quad (6.20)$$

Tehdään integraalissa (6.19) muuttujanvaihdot, $\mathbf{v} = \mathbf{v}_1 - \mathbf{v}_2$ ja $\mathbf{u} = (\mathbf{v}_1 + \mathbf{v}_2)/2$, jolloin $v_1^2 + v_2^2 = 2u^2 + \frac{1}{2}v^2$, ja $d\mathbf{v}_1 d\mathbf{v}_2 = d\mathbf{v} d\mathbf{u}$,

$$\langle |\mathbf{v}_{\text{suht}}| \rangle = \left(\frac{m\beta}{2\pi}\right)^3 \int d\mathbf{v} d\mathbf{u} v e^{-\beta mu^2} e^{-\beta\frac{1}{4}mv^2} \quad (6.21)$$

$$= \left(\frac{m\beta}{2\pi}\right)^3 (4\pi)^2 \int_0^\infty dv v^3 e^{-\beta\frac{1}{4}mv^2} \int_0^\infty du u^2 e^{-\beta mu^2} \quad (6.22)$$

$$= \left(\frac{m\beta}{2\pi}\right)^3 (4\pi)^2 \left(\frac{4}{m\beta}\right)^2 \int_0^\infty dx x^3 e^{-x^2} \left(\frac{1}{m\beta}\right)^{3/2} \int_0^\infty dx x^2 e^{-x^2} \quad (6.23)$$

$$= \sqrt{\frac{1}{m\beta}} \frac{32}{\pi} \frac{1}{2} \frac{\sqrt{\pi}}{4} = \frac{4}{\sqrt{\pi}} \sqrt{\frac{1}{m\beta}} = \sqrt{2} \frac{2}{\sqrt{\pi}} \sqrt{\frac{2}{m\beta}} \quad (6.24)$$

$$= \sqrt{2}\langle v \rangle. \quad (6.25)$$

Samaan tulokseen johtaa myös seuraavanlainen päätelmä. Jos kaikki molekyylit liikkuvat nopeudella $\langle v \rangle$, niin samaan suuntaan menevien suhteellinen nopeus on $v_{\text{suht}} = \langle v \rangle - \langle v \rangle = 0$ kulmalla $\theta = 0$, ja vastakkain tulevien $v_{\text{suht}} = \langle v \rangle + \langle v \rangle = 2\langle v \rangle$ kulmalla $\theta = \pi$. Odotusarvo saadaan siis jossain välillä $\theta = 0$ ja $\theta = \pi$, ja koska kulma on satunnainen, niin $\theta = \pi/2$ on hyvä arvaus: kohtisuoraan törmäävien suhteellinen nopeus on $\langle v \rangle |(1, 0) + (0, 1)| = \langle v \rangle |(1, 1)| = \sqrt{2}\langle v \rangle$.

Koska suhteellinen nopeus on suurempi kuin nopeuden odotusarvo, tapahtuu törmäyksiä enemmän kuin A)-kohdassa arvioitiin. Molekyylin taittaessa matkaa keskimäärin vauhdilla $\langle v \rangle$ tulee vastaan molekyylejä keskimäärin vauhdilla $\sqrt{2}\langle v \rangle$, joten matkalla $\langle v \rangle t$ tapahtuu törmäyksiä keskimäärin $n\sqrt{2}\langle v \rangle t \pi d^2 = n\sqrt{2}\langle v \rangle t \sigma$, ja

$$\ell = \frac{\langle v \rangle t}{n\sqrt{2}\langle v \rangle t \sigma} = \frac{1}{\sqrt{2}n\sigma} = \frac{1}{\sqrt{2}n\pi d^2}. \quad (6.26)$$

Kovien pallojen muodostamassa kaasussa termodynaamisessa tasapainossa keskimääräinen vapaa matka on

$$\ell = \frac{1}{\sqrt{2}n\sigma} = \frac{1}{\sqrt{2}n\pi d^2} \quad \text{kovia palloja .} \quad (6.27)$$

Harva kaasu käyttäytyy kuten ideaalikaasu, ja silloin molekyyli tiheys on

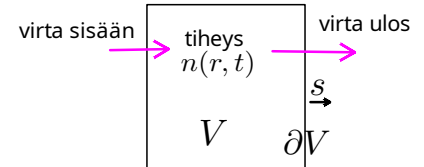
$$n := \frac{N}{V} \approx \frac{P}{k_B T} , \quad (6.28)$$

joten d -säteisten pallojen keskimääräinen vapaa matka on

$$\ell \approx \frac{k_B T / P}{\sqrt{2}\pi d^2} . \quad (6.29)$$

Jatkuvuusyhtälö

Jos hiukkasmäärä säilyy, niin tilavuuteen V virran $\mathbf{j}(\mathbf{r}, t)$ tuoman ja viemän ainemäärän erotus on lukumäärätiheyden $n(\mathbf{r}, t)$ muutos tilavuudessa.



Jos tilavuuden pinta on ∂V ja sitä vastaan kohtisuora yksikkönormaali $\hat{\mathbf{s}}$, niin hiukkasmäärän säilyminen johtaa yhtälöön

$$\frac{\partial}{\partial t} \int_V d^3r n(\mathbf{r}, t) = - \int_{\partial V} d\hat{\mathbf{s}} \cdot \mathbf{j}(\mathbf{r}, t) . \quad (6.30)$$

Toisaalta divergenssiteoreeman mukaan

$$\int_{\partial V} d\hat{\mathbf{s}} \cdot \mathbf{j}(\mathbf{r}, t) = \int_V d^3r \nabla \cdot \mathbf{j}(\mathbf{r}, t) , \quad (6.31)$$

joten hiukkasmäärä säilyy tilavuudessa V , joss

$$\int_V d^3r \left[\frac{\partial n(\mathbf{r}, t)}{\partial t} + \nabla \cdot \mathbf{j}(\mathbf{r}, t) \right] = 0 . \quad (6.32)$$

Yhtälön pitää olla voimassa mielivaltaisessa tilavuudessa, joten hiukkasmäärän säilymisen voi kirjoittaa differentiaalimuotoon,

$$\boxed{\frac{\partial n(\mathbf{r}, t)}{\partial t} + \nabla \cdot \mathbf{j}(\mathbf{r}, t) = 0} \quad \text{jatkuvuusyhtälö} . \quad (6.33)$$

Jatkuvuusyhtälö on ehto sille, ettei ainetta synny eikä häviä.

Diffuusio

Tiheyserot pyrkivät tasoittumaan; virta vie hiukkasia sinne, missä tiheys on pienin.

Pohjimmiltaan diffuusion aiheuttaa pyrkimys maksimoida entropia. Laatikon vasemmalle puolelle ahdettu ideaalikaasu täyttää väliseinän poistamisen jälkeen koko laatikon tasanaisesti, koska silloin entropia on maksimissa. Reaalikaasu käyttäytyy samalla tavalla. Kuljetusteorian tehtävä on mallintaa, miten tiheyden tasoittuminen tapahtuu, eli miten kaasu liikkuu päästäkseen matalan entropian tilasta suuremman entropian tilaan.

Yksinkertaisin malli rakentuu otsikossa luetelluille ideoille:

1. “missä tiheys on pienin”: paikallinen tiheysero, eli tiheyden gradientti $\nabla n(\mathbf{r}, t)$.
2. “virta vie”: virtavektori $\mathbf{j}(\mathbf{r}, t)$
3. “tiheyserot pyrkivät tasoittumaan”: $\mathbf{j}(\mathbf{r}, t)$:n suunta on $-\nabla n(\mathbf{r}, t)$:n suunta
4. mitä isompi gradientti, sitä suurempi virta; ei tiheyseroa, ei virtaa: $|\mathbf{j}(\mathbf{r}, t)| \propto |\nabla n(\mathbf{r}, t)|$
5. eri aineissa pyrkimyksen voimakkuus vaihtelee: ainetta kuvaava parametri D .

Vuonna 1855 fysiologi Adolf Fick päätyi empiiriseen riippuvuuteen,

$$\mathbf{j}(\mathbf{r}, t) = -D\nabla n(\mathbf{r}, t) \quad \text{Fickin laki ,} \quad (6.34)$$

missä D on diffuusiovakio. Esitetty tiheyden ja virran välinen riippuvuus on nimestään huolimatta vain kohtuullisen hyvä arvaus. Yhdistämällä jatkuvuusyhtälö ja Fickin laki saadaan tiheydelle yhtälö

$$\frac{\partial n(\mathbf{r}, t)}{\partial t} = D\nabla^2 n(\mathbf{r}, t) \quad \text{diffuusioyhtälö .} \quad (6.35)$$

Johto:

$$\frac{\partial n(\mathbf{r}, t)}{\partial t} \stackrel{\text{jatk.}}{=} -\nabla \cdot \mathbf{j}(\mathbf{r}, t) \stackrel{\text{Fick}}{=} -\nabla \cdot (-D\nabla n(\mathbf{r}, t)) = D\nabla \cdot \nabla n(\mathbf{r}, t) = D\nabla^2 n(\mathbf{r}, t) . \quad (6.36)$$

Jos hiukkaslajeja on vain yksi puhutaan *autodiffuusiosta*. Diffuusiovakio D on aineesta riippuva parametri, ja tarkemman teorian tehtävä on liittää sen arvo muihin ainetta kuvaaviin parametreihin, kuten keskimääräiseen vapaaseen matkaan ℓ ja hiukkasten vauhdin odotusarvoon $\langle v \rangle$. Myöhemmin johdetaan diffuusiovakiolle arvio $D = \frac{1}{3}\langle v \rangle \ell$.

Lämmönjohtavuus

Lämpötilaerot pyrkivät tasoittumaan ja lämpöä siirtyy kuumasta kylmään.

Tarkoitus on kuvata lämmönsiirron dynamiikkaa niin, että se noudattaa termodynamiikan 2. pääsääntöä. Lämpötila on nyt paikan ja ajan funktio, $T = T(\mathbf{r}, t)$.

Lämpövuoto tai lämpövuon tiheys (*heat flux, or heat flux density*)

Jos pinnan A läpi siirtyy aikayksikössä lämpö δQ , niin lämpövuoto määritellään

$$\mathbf{j}_q := \frac{\delta Q}{A} \hat{\mathbf{s}}, \quad (6.38)$$

missä $\hat{\mathbf{s}}$ on pinnan yksikkönormaali. Lämpövuon yksikkö on W/m^2 (W on watti, J/s) ja se on yleensä paikan ja ajan funktio $\mathbf{j}_q = \mathbf{j}_q(\mathbf{r}, t)$. Toinen usein käytetty merkintä on \mathbf{q} .

Lämpövuoto pitää vielä liittää lämpötilaan. 1800-luvulla tehtyjen havaintojen mukaan pinnan läpi siirtyvän lämmön määrä aikayksikössä on verrannollinen pinta-alaan ja lämpötilagradienttiin (lämpö siirtyy kohtisuoraan isotermejä vastaan), toisin sanoen

$$\delta Q \hat{\mathbf{s}} = -\kappa A \nabla T, \quad (6.39)$$

missä κ on **lämmönjohtavuus** (*heat conductivity*), ja sen yksikkö on $\text{W}/(\text{mK})$; merkki on valittu siten, että $\kappa > 0$, ottaen huomioon että lämpöä siirtyy aina kuumasta kylmään (termodynamiikan 2. pääsääntö). Lämpövuon saa nyt yksinkertaiseen muotoon,¹

$$\mathbf{j}_q = -\kappa \nabla T \quad \text{Fourierin lämmönjohtavuuden laki} . \quad (6.40)$$

Laki on empiirinen, eikä päde aina.²

Tarkastellaan tilavuutta V lämpöä johtavassa aineessa. Verrattuna aineen virtaukseen diffuusiassa tilannetta mutkistaa nyt se, ettei tilavuudessa ole suuretta "lämpö". Lämpö on energian siirtomuoto, eikä se ole tilamuuttuja. Siksi joudumme energian sijasta tarkastelemaan energian muutoksia. Kirjoitetaan energian säilymlaki tilavuudessa V , jonka pinta on ∂V . Haluamme lämmönjohtavuuden vakiopaineessa, joten sopiva termodynaaminen potentiaali on entalpia. Olkoon aineen massatiheys ρ . Jos h on entalpia massayksikössä (entalpiasisältö, yksikkö J/kg), niin entalpiatiheys on ρh , ja energian säilymlaki on

$$\underbrace{\frac{\partial}{\partial t} \int_V d^3r (\rho h)}_{\text{energian muutos}} + \underbrace{\int_{\partial V} \mathbf{j}_q \cdot \hat{\mathbf{s}} d\sigma}_{\text{lämpövuoto pinnan läpi}} = \underbrace{\int_V d^3r \dot{Q}}_{\text{lämmönlähteestä tuleva energia}} . \quad (6.41)$$

Tässä $\hat{\mathbf{s}}$ on pinnan ∂V normaali. Lämmönlähde $\dot{Q} = \dot{Q}(\mathbf{r}, t)$ voi olla lämpövastus, palava aine yms. Muuttamalla pintaintegraali tilavuusintegraaliksi saadaan yhtälön differentiaalinen muoto,³

$$\frac{\partial(\rho h)}{\partial t} + \nabla \cdot \mathbf{j}_q = \dot{Q} . \quad (6.42)$$

1. Yleisesti lämmönjohtavuus on 2. kertaluvun tensori, ja $(j_q)_i(t) = -\sum_j \kappa_{ij} \frac{\partial T}{\partial x_j}$.

2. Fourierin laki ei kuvaa tilannetta, jossa lämpötila muuttuu merkittävästi keskimääräisen vapaan matkan mittakaavassa, jolloin lämpö ei siirry diffusiivisesti.

3. Divergenssiteoreema eli Gaussin teoreema.

Jos aineen tiheys ei riipu ajasta, niin

$$\frac{\partial(\rho h)}{\partial t} = \rho \frac{\partial h}{\partial t} = \rho \left(\frac{\partial h}{\partial T} \right)_P \frac{\partial T}{\partial t} = \rho c_P \frac{\partial T}{\partial t}, \quad (6.43)$$

missä c_P on aineen ominaislämpö, ja yhtälö on tällöin

$$\rho c_P \frac{\partial T}{\partial t} + \nabla \cdot \mathbf{j}_q = \dot{Q}. \quad (6.44)$$

Sijoittamalla Fourierin laki saadaan lämpötilalle $T(\mathbf{r}, t)$ yhtälö

$$\rho c_P \frac{\partial T}{\partial t} - \nabla \cdot (\kappa \nabla T) = \dot{Q}. \quad (6.45)$$

Jos aine on homogeenista, ovat κ , ρ ja c_P vakioita, ja silloin

$$\frac{\partial T}{\partial t} - \frac{\kappa}{c_P \rho} \nabla^2 T := \frac{\partial T}{\partial t} - D_T \nabla^2 T = \dot{Q} \quad \text{homog. aine}, \quad (6.46)$$

missä D_T on **terminen diffuusiokerroin** (*thermal diffusivity*).

SI-yksiköissä

$$[\kappa] = \frac{\text{W}}{\text{Km}} \quad [\rho] = \frac{\text{kg}}{\text{m}^3} \quad (6.47)$$

$$[c_P] = \frac{\text{J}}{\text{Kkg}} \quad [D_T] = \frac{\text{m}^2}{\text{s}} \quad (6.48)$$

$$[\dot{Q}] = [\rho c_P \frac{\partial T}{\partial t}] = \frac{\text{J}}{\text{s m}^3}. \quad (6.49)$$

Lämmön johtumista tarkasteli Fourier käyttämällä tätä tarkoitusta varten kehittämänsä Fourier-muunnosta, jonka avulla osittaisdifferentiaaliyhtälön (6.45) ratkaisun hakeminen on helppoa. Yhdessä ulottuvuudessa

$$T(q, t) = \int_{-\infty}^{\infty} dx e^{-iqx} T(x, t) \quad (6.50)$$

$$T(x, t) = \int_{-\infty}^{\infty} \frac{dq}{2\pi} e^{iqx} T(q, t), \quad (6.51)$$

ja 3D tapauksessa

$$T(\mathbf{q}, t) = \int d^3r e^{-i\mathbf{q}\cdot\mathbf{r}} T(\mathbf{r}, t) \quad (6.52)$$

$$T(\mathbf{r}, t) = \int \frac{d^3q}{(2\pi)^3} e^{i\mathbf{q}\cdot\mathbf{r}} T(\mathbf{q}, t). \quad (6.53)$$

1D tapaus

Käyttämällä Fourier-muunnosta yhtälö on

$$\frac{\partial T(x, t)}{\partial t} = D_T \frac{\partial^2 T(x, t)}{\partial x^2} \quad (6.54)$$

$$\Leftrightarrow \int_{-\infty}^{\infty} \frac{dq}{2\pi} e^{iqx} \frac{\partial T(q, t)}{\partial t} = D_T \int_{-\infty}^{\infty} \frac{dq}{2\pi} (-q^2) e^{iqx} T(q, t) \quad (6.55)$$

$$\Leftrightarrow \frac{\partial T(q, t)}{\partial t} = -D_T q^2 T(q, t) . \quad (6.56)$$

Tässä ajan voisi vielä Fourier-muuntaa taajuudeksi ja saisi algebrallisen yhtälön. Liitteessä 8.5 ratkaistaan esimerkki, jossa alkuhetkellä on lämpötilapiikki pisteessä $x = 0$.

Aineen diffuusio ja lämmön johtuminen ovat esimerkkejä **kuljetuksesta**, joka pyrkii tasoittamaan epähomogeenisuuksia, kuten tiheyseroja tai lämpötilaeroja. Määritellään

Kuljetuskerroin (*transport coefficient*)

$$\text{vaste} = \text{kuljetuskerroin} \times \text{pakote}$$

Pakote on muutosta ajava voima. Esim. diffuusion Fickin laki

$$\underbrace{\mathbf{j}(\mathbf{r}, t)}_{\text{vaste}} = - \underbrace{D}_{\text{kuljetuskerroin}} \underbrace{\nabla n(\mathbf{r}, t)}_{\text{pakote}} . \quad (6.58)$$

Kuljetuskerroin on analoginen termodynamiikan vastefunktiolle. Se on systeemin ominaisuus, joka kuvaa sitä, millä tavalla systeemi reagoi tiettyyn pakotteeseen. Esim. diffuusiokerroin kuvaa sitä, millainen aineen virta syntyy tiheysgradientin seurauksena, toisin sanoen miten systeemi reagoi aineen tiheyden muutokseen.

6.2 Boltzmannin teoria

Eli **Boltzmannin kuljetusteoria**. Edellä diffuusio ja lämmön johtuminen käsiteltiin fenomenologisesti, Fickin laki ja Fourierin laki otettiin empiirisiin havaintoihin perustuvina. Nyt tavoitteena on *johtaa* ne ja pari muuta lakia mikroskooppisesta teoriasta.

Gibbs muotoili konsistentin tasapainosysteemien statistisen mekaniikan, mutta epätasapainosysteemit jäivät käsittelyn ulkopuolelle. Boltzmannin teoria on mikroskooppinen teoria, josta voi laskea arvot mm. aineen viskositeetille ja lämmönjohtavuudelle.

Kurssin A-osassa tarkasteltiin klassisen mekaniikan mukaan kehittyvää statistista joukkoa. Statistisessa joukossa on

$$d^{3N}q d^{3N}p f^{(N)}(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_N, \mathbf{p}_1, \dots, \mathbf{p}_N, t) \quad (6.59)$$

systeemiä, joilla on faasiavaruuskoordinaatit kyseisessä tilavuuselementissä; tämä on N -hiukkastiheyden $f^{(N)}$ määritelmä. Jos saamme ratkaistua liikeyhtälöiden avulla tiheyden $f^{(N)}$, voimme laskea minkä hyvänsä fysikaalisen suureen joukkokeskiarvon,

Fysikaalisen suureen $X(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_N, \mathbf{p}_1, \dots, \mathbf{p}_N)$ joukkokeskiarvo (*ensemble average*) on

$$\langle X \rangle = \frac{\int d^{3N}r d^{3N}p f^{(N)}(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_N, \mathbf{p}_1, \dots, \mathbf{p}_N, t) X(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_N, \mathbf{p}_1, \dots, \mathbf{p}_N)}{\int d^{3N}r d^{3N}p f^{(N)}(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_N, \mathbf{p}_1, \dots, \mathbf{p}_N, t)}. \quad (6.61)$$

Merkitsen pisteellä aikaderivaattoja, esim. hiukkasen nopeus ja kiihtyvyys ovat

$$\dot{\mathbf{r}} := \frac{d\mathbf{r}}{dt}, \quad \text{ja} \quad \ddot{\mathbf{r}} := \frac{d\dot{\mathbf{r}}}{dt}. \quad (6.62)$$

Paikka- ja liikemäärägradientteja merkitään

$$\nabla := \frac{\partial}{\partial \mathbf{r}} = \left(\frac{\partial}{\partial x}, \frac{\partial}{\partial y}, \frac{\partial}{\partial z} \right) \quad (6.63)$$

$$\nabla_{\mathbf{p}} := \frac{\partial}{\partial \mathbf{p}} = \left(\frac{\partial}{\partial p_x}, \frac{\partial}{\partial p_y}, \frac{\partial}{\partial p_z} \right), \quad (6.64)$$

missä viimeisinä on esitykset karteesisissa koordinaateissa. Jos systeemiä kuvaa klassisessa mekaniikassa Hamiltonin funktio \mathcal{H} , niin hiukkasten liikeyhtälöt ovat

$$\text{Hamiltonin liikeyhtälöt hiukkaselle, jonka paikka on } \mathbf{r} \text{ ja liikemäärä } \mathbf{p} \\ \dot{\mathbf{r}} = \nabla_{\mathbf{p}} \mathcal{H} \quad (6.65)$$

$$\dot{\mathbf{p}} = -\nabla \mathcal{H}. \quad (6.66)$$

Luentojen A-osassa johdettiin Hamiltonin liikeyhtälöistä **Liouvillen teoreema**⁴

$$\frac{df^{(N)}}{dt} = \frac{\partial f^{(N)}}{\partial t} + \sum_{i=1}^N \left[\frac{\partial \mathcal{H}}{\partial \mathbf{p}_i} \frac{\partial f^{(N)}}{\partial \mathbf{q}_i} - \frac{\partial \mathcal{H}}{\partial \mathbf{q}_i} \frac{\partial f^{(N)}}{\partial \mathbf{p}_i} \right] \quad (6.67)$$

$$= \frac{\partial f^{(N)}}{\partial t} + \sum_{i=1}^N [\dot{\mathbf{r}}_i \cdot \nabla_i f^{(N)} + \dot{\mathbf{p}}_i \cdot \nabla_{\mathbf{p}_i} f^{(N)}] = 0 . \quad (6.68)$$

Liouvillen teoreeman on jatkuvuusyhtälö, joka kertoo, ettei statistista joukkoa edustavien pisteiden määrä muutu, vaan pistejoukko käyttäytyy kuin kokoonpuristumaton neste. Gibbsin sanojen mukaan tulos on “periaate tiheyden säilymisestä faasiavaruudessa”. Pathria ja Bealen sanoin, “edustavien pisteiden mukana liikkuvan havaitsijan näkemä edustavien pisteiden paikallinen tiheys ei muutu”⁵

Periaatteessa kaikki on hyvin, mutta $f^{(N)}$ on vaikeasti käsiteltävä, koska siinä on niin monta muuttujaa. *Redusoidaan* eli *marginalisoidaan* koordinaatteja integroimalla niiden yli, jätetään jäljelle vain yksi paikka ja yksi liikemäärä,

$$f(\mathbf{r}, \mathbf{p}, t) = N \int d\mathbf{r}_2 \dots d\mathbf{r}_N \int d\mathbf{p}_2 \dots \mathbf{p}_n f^{(N)}(\mathbf{r}, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_N, \mathbf{p}, \mathbf{p}_2, \dots, \mathbf{p}_N, t) . \quad (6.69)$$

Tämän voi kirjoittaa muotoon

$$f(\mathbf{r}, \mathbf{p}, t) = N \int d\mathbf{r}_1 \dots d\mathbf{r}_N \int d\mathbf{p}_1 \dots \mathbf{p}_n f^{(N)}(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_N, \mathbf{p}_1, \dots, \mathbf{p}_N, t) \delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}_1) \delta(\mathbf{p} - \mathbf{p}_1) \quad (6.70)$$

$$= \int d\mathbf{r}_1 \dots d\mathbf{r}_N \int d\mathbf{p}_1 \dots \mathbf{p}_n f^{(N)}(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_N, \mathbf{p}_1, \dots, \mathbf{p}_N, t) \left[\sum_{i=1}^N \delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}_i) \delta(\mathbf{p} - \mathbf{p}_i) \right] , \quad (6.71)$$

ja vertaamalla aiemmin määriteltyyn nähdään, että jos $f^{(N)}$ on normitettu ykköseen, niin integrointi tarkoittaa odotusarvoa

$$f(\mathbf{r}, \mathbf{p}, t) = \left\langle \sum_{i=1}^N \delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}_i(t)) \delta(\mathbf{p} - \mathbf{p}_i(t)) \right\rangle , \quad (6.72)$$

missä merkitsin näkyviin hiukkasten paikkojen ja liikemäärien aikariippuvuuden. Integroitaessa menetetään siis aika paljon tietoa, mutta toivottavasti jotain oleellista jää jäljelle. **Yksihiukkastiheyden eli redusoidun yksihiukkastiheyden** - tai lyhyesti **tiheyden** - $f(\mathbf{r}, \mathbf{p}, t)$ merkitys on selvä,

4. J. Liouville, Journ. de Math., 3, 349 (1838).

5. R. K. Pathria ja P. D. Beale, *Statistical Mechanics*.

Niiden hiukkasten lukumäärä, joilla on paikka ja nopeus tilavuuselementissä $d^3r d^3p$ on

$$f(\mathbf{r}, \mathbf{p}, t) d^3r d^3p .$$

(6.73)

Tämän perusteella tiheys $f(\mathbf{r}, \mathbf{p}, t)$ on normitettu hiukkaslukuun,

$$N = \int d^3r d^3p f(\mathbf{r}, \mathbf{p}, t) \quad \text{normitus .} \quad (6.74)$$

Hiukkasten tiheys paikka- ja liikemääräavaruudessa ajan funktiona saadaan integroimalla,

$$n(\mathbf{r}, t) = \int d^3p f(\mathbf{r}, \mathbf{p}, t) \quad \text{lukumäärätiheys} \quad (6.75)$$

$$n(\mathbf{p}, t) = \int d^3r f(\mathbf{r}, \mathbf{p}, t) \quad \text{liikemäärätiheys .} \quad (6.76)$$

Yhtä hyvin näitä voisi nimittää tiheysjakaumaksi ja liikemääräjakaumaksi. ja paikka $\mathbf{r} \in [\mathbf{r}, \mathbf{r} + d\mathbf{r}]$. Oletamme, että tiheys $f(\mathbf{r}, \mathbf{p}, t)$ muuttuu hitaasti faasiavaruuden pisteestä toiseen, ja että se on jatkuva argumenttiensa \mathbf{r} ja \mathbf{p} funktio. Kussakin tilavuuselementissä $d^3r d^3p$ on luokkaa 10^9 hiukkasta ja keskimääräistämällä niiden yli saadaan varsin sileä funktio. Tilavuuselementtiä tulkitaan väljästi, sitä ei kutisteta aivan infinitesimaaliselle rajalle.

Termodynaamisessa tasapainossa tiheys ei enää muutu, ts. se ei riipu eksplisiitisesti ajasta:

Siirtyminen termodynaamiseen tasapainoon tarkoittaa muutosta

$$f(\mathbf{r}, \mathbf{p}, t) \rightarrow f_0(\mathbf{r}, \mathbf{p}) . \quad (6.78)$$

Haluaisimme selvittää tiheyden tilanteessa, jossa ollaan hiukan epätasapainossa:

$$\underbrace{f(\mathbf{r}, \mathbf{p}, t)}_{\text{(epätasapaino)tiheys}} = \underbrace{f_0(\mathbf{r}, \mathbf{p})}_{\text{tasapainotiheys}} + \underbrace{f'(\mathbf{r}, \mathbf{p}, t)}_{\text{pieni poikkeama}} . \quad (6.79)$$

Joissakin lähteissä poikkeamaa merkitään $\delta f(\mathbf{r}, \mathbf{p}, t)$.

Esimerkki: Klassisen kaasun tasapainojakauma

Jos ulkoisia voimia ei ole, on kaasun nopeusjakauma lämpötilassa T tasapainossa Maxwell-Boltzmann (MB) nopeusjakauma (ks. kurssin A-osa),

$$f_{\text{MB}}(\mathbf{v}) = \left(\frac{m}{2\pi k_B T} \right)^{3/2} e^{-\frac{mv^2}{2k_B T}} \quad \text{MB nopeusjakauma .} \quad (6.80)$$

joka on normitettu,

$$\int d^3v f_{\text{MB}}(\mathbf{v}) = 1 . \quad (6.81)$$

MB nopeus- ja liikemääräjakauman välillä on yhteys ($\mathbf{p} = m\mathbf{v}$),

$$1 = \int d^3v f_{\text{MB}}(\mathbf{v}) = \int d^3p \frac{1}{m^3} \left(\frac{m}{2\pi k_B T} \right)^{3/2} e^{-\frac{m^2 v^2}{2mk_B T}} := \int d^3p f_{\text{MB}}(\mathbf{p}) , \quad (6.82)$$

joten MB liikemääräjakauma on

$$f_{\text{MB}}(\mathbf{p}) = \left(\frac{1}{2\pi m k_B T} \right)^{3/2} e^{-\frac{p^2}{2mk_B T}} \quad (\text{liikemääräjakauma}) . \quad (6.83)$$

MB nopeusjakaumassa $f_{\text{MB}}(\mathbf{v})$ ei ole aikariippuvuutta, mutta se ei silti ole suoraan haluamamme tasapainotiheys $f_0(\mathbf{r}, \mathbf{v})$. Korjataan puutteet yksi kerrallaan:

- (i) Lämpötila voi riippua paikasta; helppo korjata, muutetaan vain $T = T(\mathbf{r})$.
- (ii) Normitus on $\int d^3r d^3v f_{\text{MB}}(\mathbf{v}) = V$, eikä N kuten (6.74) vaatii. Tämä korjautuu lisäämällä lukumäärätiheys $n(\mathbf{r})$ tekijäksi.
- (iii) Hiukkaset voivat liikkua mikroskooppisen nopeuden \mathbf{v} lisäksi myös **makroskooppisella, keskimääräisellä virtausnopeudella** $\mathbf{v}_0(\mathbf{r})$. Tämä korjautuu korvaamalla nopeus \mathbf{v} suhteellisella nopeudella $\mathbf{v} - \mathbf{v}_0(\mathbf{r})$.

Näiden korjausten jälkeen klassisen kaasun tasapainojakauma on

$$f_0(\mathbf{r}, \mathbf{v}) = n(\mathbf{r}) \left(\frac{m}{2\pi k_B T(\mathbf{r})} \right)^{3/2} e^{-\frac{m(\mathbf{v}-\mathbf{v}_0(\mathbf{r}))^2}{2k_B T(\mathbf{r})}} \quad \text{tasapainotiheys} \quad (6.84)$$

tai liikemäärän avulla

$$f_0(\mathbf{r}, \mathbf{p}) = n(\mathbf{r}) \left(\frac{1}{2\pi m k_B T(\mathbf{r})} \right)^{3/2} e^{-\frac{(\mathbf{p}-\mathbf{p}_0(\mathbf{r}))^2}{2mk_B T(\mathbf{r})}} \quad \text{tasapainotiheys} . \quad (6.85)$$

Jakaumia on tullut jo sen verran monta, että on parasta merkitä näkyviin jakauma, josta odotusarvo lasketaan. Esimerkiksi suureen A odotusarvo tasapainojakaumassa f_0 merkitään

$$\langle A \rangle_{f_0} . \quad (6.86)$$

Nimityksen “keskimääräinen virtausnopeus” voi näin jälkikäteen perustella sillä, että

$$v_0(\mathbf{r}) := \langle v(\mathbf{r}) \rangle_{f_0} = \frac{\int d^3v v f_0}{\int d^3v f_0} . \quad (6.87)$$

Todistus:

$$\begin{aligned}
\int d^3v \mathbf{v} f_0 &= n(\mathbf{r}) \left(\frac{m}{2\pi k_B T(\mathbf{r})} \right)^{3/2} \int d^3v \mathbf{v} e^{-\frac{m(\mathbf{v}-\mathbf{v}_0(\mathbf{r}))^2}{2k_B T(\mathbf{r})}} ; \text{muutt. } \mathbf{v} \rightarrow \mathbf{v} + \mathbf{v}_0 \\
&= n(\mathbf{r}) \left(\frac{m}{2\pi k_B T(\mathbf{r})} \right)^{3/2} \int d^3v (\mathbf{v} + \mathbf{v}_0(\mathbf{r})) e^{-\frac{mv^2}{2k_B T(\mathbf{r})}} \\
(*) &= \mathbf{v}_0(\mathbf{r}) n(\mathbf{r}) \left(\frac{m}{2\pi k_B T(\mathbf{r})} \right)^{3/2} \int d^3v e^{-\frac{mv^2}{2k_B T(\mathbf{r})}} ; \text{muutt. } \mathbf{v} \rightarrow \mathbf{v} - \mathbf{v}_0 \\
&= \mathbf{v}_0(\mathbf{r}) n(\mathbf{r}) \left(\frac{m}{2\pi k_B T(\mathbf{r})} \right)^{3/2} \int d^3v e^{-\frac{m(\mathbf{v}-\mathbf{v}_0(\mathbf{r}))^2}{2k_B T(\mathbf{r})}} \\
&= \mathbf{v}_0(\mathbf{r}) \int d^3v f_0 .
\end{aligned} \tag{6.88}$$

(*) : $\int d^3v \mathbf{v} e^{-\frac{mv^2}{2k_B T(\mathbf{r})}} = 0$, pariton integrandi.

Lisätietoa: Kvanttimekaaninen faasiavaruus

Aaltofunktio $\langle \mathbf{r} | \psi \rangle := \psi(\mathbf{r})$ esittää paikan jakauman ja $\langle \mathbf{p} | \psi \rangle := \psi(\mathbf{p})$ liikemääräjakauman, mutta onko olemassa yksi kvanttimekaaninen paikan ja liikemäärän funktio, josta voisi laskea sekä paikka- että liikemääräjakauman? Sellainen on Wignerin funktio, joka on aaltofunktion $\psi(\mathbf{r})$ Weylin muunnos,

$$w(\mathbf{r}, \mathbf{p}) := \frac{1}{(2\pi\hbar)^3} \int d^3s \psi^* \left(\mathbf{r} - \frac{\mathbf{s}}{2} \right) \psi \left(\mathbf{r} + \frac{\mathbf{s}}{2} \right) e^{-i\mathbf{s} \cdot \mathbf{p}}, \quad (6.89)$$

jolle pätee yhtälöitä (6.75) ja (6.76) muistuttavat ehdot,

$$\int d^3p w(\mathbf{r}, \mathbf{p}) = |\psi(\mathbf{r})|^2, \quad \int d^3r w(\mathbf{r}, \mathbf{p}) = |\psi(\mathbf{p})|^2, \quad \int d^3r d^3p w(\mathbf{r}, \mathbf{p}) = 1. \quad (6.90)$$

Wignerin funktiolle voi johtaa aikakehityksen, ja saatu Wigner-Weyl kuvaus faasiavaruudessa on ekvivalentti Schrödingerin yhtälön kanssa.

Lisätietoa: Ideaalinen fermionikaasu

Voimme aloittaa vaatimalla, että fermionikaasun tasapainojakauma on fermijakauma, eli tilojen miehityksen odotusarvo Fermi-Dirac statistiikassa. Aiemmin tilan i miehityksen odotusarvoa merkittiin $\langle n_i \rangle$, mutta sitä voi myös merkitä $\langle n_{\mathbf{k}} \rangle$, jos tiloja voi luetella indeksin i sijaan aaltovektorien \mathbf{k} avulla. Tasapainotiheys on fermijakauma,

$$\langle n_{\mathbf{k}} \rangle := f_0(\mathbf{k}) = \frac{1}{e^{\beta(\epsilon_{\mathbf{k}} - \mu)} + 1}, \quad (6.91)$$

ja epätasapainossa tiheys on jokin $f(\mathbf{r}, \mathbf{k}, t)$, joka normitetaan

$$N = \int d^3r d^3k f(\mathbf{r}, \mathbf{k}, t). \quad (6.92)$$

Sopiva jakauma $f(\mathbf{r}, \mathbf{k}, t)$ löytyy melko helposti, se eroaa redusoidusta yksihiukkastiheydestä vain vakiokertoimen verran.

6.2.1 Törmäyksen kuljetusyhtälö

Jätetään aluksi hiukkasten törmäykset kokonaan pois laskuista. Silloin hiukkaset käyttäytyvät täysin itsenäisesti, ja Liouvilin teoreemasta seuraa

$$\frac{df^{(N)}(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_N, \mathbf{p}_1, \dots, \mathbf{p}_N, t)}{dt} = 0 \Rightarrow \frac{df(\mathbf{r}, \mathbf{p}, t)}{dt} = 0 \quad \text{vuorovaikuttamattomat hiukkaset .} \quad (6.93)$$

Paikka ja liikemäärä riippuvat ajasta,

$$\frac{d}{dt}f(\mathbf{r}(t), \mathbf{p}(t), t) = \lim_{dt \rightarrow 0} \frac{f(\mathbf{r}(t+dt), \mathbf{p}(t+dt), t+dt) - f(\mathbf{r}(t), \mathbf{p}(t), t)}{dt} = 0 , \quad (6.94)$$

joten

$$f(\mathbf{r}(t+dt), \mathbf{p}(t+dt), t+dt) = f(\mathbf{r}(t), \mathbf{p}(t), t) \quad \text{vuorovaikuttamattomat hiukkaset .} \quad (6.95)$$

1. Tapaus: Hiukkasiin ei vaikuta ulkoista voimaa

Vapaan, m -massaisen hiukkasen Hamiltonin funktio on

$$\mathcal{H} = \mathcal{H}(\mathbf{r}, \mathbf{p}) = \frac{p^2}{2m} , \quad (6.96)$$

missä $p = |\mathbf{p}|$. Hiukkasen nopeus ja liikemäärän muutos saadaan Hamiltonin liikeyhtälöistä,

$$\dot{\mathbf{r}} = \nabla_{\mathbf{p}} \mathcal{H} = \frac{\mathbf{p}}{m} \quad (6.97)$$

$$\dot{\mathbf{p}} = -\nabla \mathcal{H} = 0 . \quad (6.98)$$

Jälkimmäinen yhtälö kertoo, ettei hiukkaseen vaikuta voimia, joten $m\ddot{\mathbf{r}} = \dot{\mathbf{p}} = 0$ ja hiukkanen liikkuu vakionopeudella $\dot{\mathbf{r}}$.

Tarkastellaan tiheyden $f(\mathbf{r}, \mathbf{p}, t)$ aikakehitystä. Koska $\mathbf{r} = \mathbf{r}(t)$ ja \mathbf{p} on vakio, on hetkellä t tiheys $f := f(\mathbf{r}(t), \mathbf{p}, t)$. Hetkellä $t + dt$ tiheys on (Taylorin sarja)

$$f(\mathbf{r}(t+dt), \mathbf{p}, t+dt) = f + \underbrace{(\dot{\mathbf{r}} \cdot \nabla) f}_{=0} dt + \frac{\partial f}{\partial t} dt . \quad (6.99)$$

Nyt aikariippuvuutta tiheyteen voi tulla joko paikan kautta tai ekplisiittisesti. Yksiulotteinen tiheys $f(x(t), p, t)$ muuttuu ajassa $t \rightarrow t + dt$ määrän

$$f(x(t+dt), p, t+dt) = f + \frac{\partial f}{\partial x} \frac{\partial x}{\partial t} dt + \frac{\partial f}{\partial t} dt = f + \frac{\partial f}{\partial x} \dot{x} dt + \frac{\partial f}{\partial t} dt \quad (6.100)$$

missä $f := f(x(t), p, t)$. Kolmessa ulottuvuudessa \dot{x} on $\dot{\mathbf{r}}$ ja $\frac{\partial f}{\partial x}$ on ∇f .

Kehitelmästä (6.99) seuraa

Törmäyksetön kuljetusyhtälö, ei ulkoista voimaa

$$\begin{aligned} \frac{df}{dt} &= \frac{\partial f}{\partial t} + \dot{\mathbf{r}} \cdot \nabla f = 0 \\ f &:= f(\mathbf{r}(t), \mathbf{p}, t) . \end{aligned}$$

(6.101)

Törmäyksetön kuljetusyhtälö (6.101) on hienoinen pettymys, koska se ei sisällä juuri lainkaan tarkkaa tietoa tiheydestä $f(\mathbf{r}(t), \mathbf{p}, t)$, pelkästään todennäköisyysmassan säilymislain. Yhtälön ratkaisu on *mikä hyvänsä* tiheys, joka on muotoa

$$f(\mathbf{r}(t), \mathbf{p}, t) = \phi(\mathbf{r}(t) - \dot{\mathbf{r}}t, \mathbf{p}) . \quad (6.102)$$

Tämä tarkoittaa, että jos otetaan mikä hyvänsä hiukkaslukuun normitettu tiheys $\phi(\mathbf{r}, \mathbf{p})$, ja korvataan siinä $\mathbf{r} \rightarrow \mathbf{r} - \dot{\mathbf{r}}t$, niin on löydetty yksi ratkaisu.

Voisimme ottaa vaikkapa MB liikemääräjakauman ja lisätä siihen paikkariippuvuudeksi esim. normaalijakauman, jolloin saisimme jakauman (A on normitustekijä)

$$\phi(\mathbf{r}(t), \mathbf{p}) = A e^{-\frac{r(t)^2}{2\sigma}} e^{-\frac{p^2}{2mk_B T}} , \quad (6.103)$$

ja törmäyksettömän kuljetusyhtälön yksi ratkaisu on ($r^2 = |\mathbf{r}|^2$)

$$f(\mathbf{r}(t), \mathbf{p}, t) = A e^{-\frac{|\mathbf{r}(t) - \dot{\mathbf{r}}t|^2}{2\sigma}} e^{-\frac{p^2}{2mk_B T}} . \quad (6.104)$$

Todistetaan, että saatu tiheys toteuttaa törmäyksettömän kuljetusyhtälön. Tiheyden gradientti on

$$\nabla f = \nabla \left(-\frac{|\mathbf{r} - \dot{\mathbf{r}}t|^2}{2\sigma} \right) f = \left(-\frac{1}{2\sigma} \right) \nabla ((\mathbf{r} - \dot{\mathbf{r}}t) \cdot (\mathbf{r} - \dot{\mathbf{r}}t)) f \quad (6.105)$$

$$= \left(-\frac{1}{2\sigma} \right) \nabla (r^2 - 2\mathbf{r}(t) \cdot \dot{\mathbf{r}}t) f = \left(-\frac{1}{2\sigma} \right) (\nabla(r^2) - 2\dot{\mathbf{r}}t) f , \quad (6.106)$$

ja koska $\nabla(r^2) = 2\mathbf{r}$, saadaan

$$\dot{\mathbf{r}} \cdot \nabla f = \left(-\frac{1}{2\sigma} \right) (2\dot{\mathbf{r}} \cdot \mathbf{r} - 2|\dot{\mathbf{r}}|^2 t) f . \quad (6.107)$$

Aikaderivaatta on

$$\frac{\partial f}{\partial t} = \left(-\frac{1}{2\sigma} \right) \frac{\partial}{\partial t} ((\mathbf{r} - \dot{\mathbf{r}}t) \cdot (\mathbf{r} - \dot{\mathbf{r}}t)) f \quad (6.108)$$

$$= \left(-\frac{1}{2\sigma} \right) \frac{\partial}{\partial t} (-2\mathbf{r} \cdot \dot{\mathbf{r}}t + |\dot{\mathbf{r}}|^2 t^2) f \quad (6.109)$$

$$= \left(-\frac{1}{2\sigma} \right) (-2\mathbf{r} \cdot \dot{\mathbf{r}} + 2|\dot{\mathbf{r}}|^2 t) f = -\dot{\mathbf{r}} \cdot \nabla f , \quad (6.110)$$

joten esitetty $f(\mathbf{r}(t), \mathbf{p}, t)$ toteuttaa törmäyksettömän kuljetusyhtälön.

2. Tapaus: Hiukkasiin vaikuttaa ulkoinen voima

Aloitetaan jälleen yhden hiukkasen dynamiikan kuvauksesta. Hamiltonin funktio on

$$\mathcal{H} = \frac{p^2}{2m} + U_{\text{ext}}(\mathbf{r}) , \quad (6.111)$$

ja Hamiltonin liikeyhtälöistä saadaan

$$\dot{\mathbf{r}} = \frac{\partial \mathcal{H}}{\partial \mathbf{p}} = \nabla_{\mathbf{p}} \mathcal{H} = \frac{\mathbf{p}}{m} \quad (6.112)$$

$$\dot{\mathbf{p}} = -\frac{\partial \mathcal{H}}{\partial \mathbf{r}} = -\nabla \mathcal{H} = -\nabla U_{\text{ext}}(\mathbf{r}) = \mathbf{F}(\mathbf{r}) , \quad (6.113)$$

missä \mathbf{F} on ulkoinen voima.

Merkitään taas lyhyden vuoksi ajan t tiheyttä $f := f(\mathbf{r}(t), \mathbf{p}(t), t)$. Liikemäärän muutos tuo yhden lisätermin tiheyden aikakehitykseen,

$$f(\mathbf{r}(t+dt), \mathbf{p}(t+dt), t+dt) = f + \underbrace{(\dot{\mathbf{r}} \cdot \nabla f)dt + (\dot{\mathbf{p}} \cdot \nabla_{\mathbf{p}} f)dt + \frac{\partial f}{\partial t} dt}_{=0} , \quad (6.114)$$

mistä seuraa ⁶

Törmäyksetön kuljetusyhtälö

$$\frac{df}{dt} = \dot{\mathbf{r}} \cdot \nabla f + \dot{\mathbf{p}} \cdot \nabla_{\mathbf{p}} f + \frac{\partial f}{\partial t} = 0 \quad (6.115)$$

$$f := f(\mathbf{r}(t), \mathbf{p}(t), t) .$$

6. Nimitystä "Vlasovin yhtälö" käytetään myös, mutta yleisemmin Vlasovin yhtälö kuvaa plasmaa, jossa pitkän kantaman Coulombin vuorovaikutusta käsitellään Boltzmannin yhtälöä paremmin.

6.2.2 Boltzmannin yhtälö

eli **Boltzmannin kuljetusyhtälö** (*Boltzmann transport equation (BTE)*).

Ulkoinen potentiaali oli yksinkertainen lisätä, koska kukin hiukkanen tuntee sen vaikutuksen erikseen riippumatta siitä mitä muut hiukkaset tuntevat. Toisin sanoen ulkoinen potentiaali on yksihiukkasvuorovaikutus.

Kaikki muuttuu, kun hiukkasten välinen vuorovaikutus otetaan mukaan. Koska hiukkaset törmäilevät toisiinsa, ei Liouvillen teoreemasta

$$\frac{df^{(N)}}{dt} = 0 \quad (6.116)$$

enää seuraakaan, että yksihiukkastiheys toteuttaisi yhtälön $\frac{df}{dt} = 0$. Merkitään

$$\frac{df}{dt} := \left(\frac{\partial f}{\partial t} \right)_{\text{coll}}, \quad (6.117)$$

missä **törmäystermin** tai **törmäysintegraali** $\left(\frac{\partial f}{\partial t} \right)_{\text{coll}}$ kuvaa sitä, miten paljon tiheys muuttuu törmäysten vaikutuksesta. Täydennetään aiemmin johdettua törmäyksetöntä yhtälöä,

$$\frac{df}{dt} = \frac{\partial f}{\partial t} + \dot{\mathbf{r}} \cdot \nabla f + \dot{\mathbf{p}} \cdot \nabla_{\mathbf{p}} f = \left(\frac{\partial f}{\partial t} \right)_{\text{coll}} \quad \text{Boltzmann .} \quad (6.118)$$

Vertaa tätä N -hiukkasitiheydelle kirjoitettuun eksaktiin Liouvillen teoreemaan,

$$\frac{df^{(N)}}{dt} = \frac{\partial f^{(N)}}{\partial t} + \sum_{i=1}^N [\dot{\mathbf{r}}_i \cdot \nabla_i f^{(N)} + \dot{\mathbf{p}}_i \cdot \nabla_{\mathbf{p}_i} f^{(N)}] = 0 \quad \text{Liouville .} \quad (6.119)$$

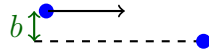
Koska törmäystermin kuvaa hiukkasten välisen vuorovaikutuksen aiheuttamaa muutosta tiheyteen, on siihen haudattu kaikki monihiukkasfysiikka. Siksi se on yleensä hyvin monimutkainen, ja teemme muutamia yksinkertaistavia oletuksia päästäksemme eteenpäin.

Hiukkasten törmäillessä toisiinsa niiden liikemäärät muuttuvat, joten faasiavaruuden tilavuuselementistä poistuu hiukkasia ja siihen tulee hiukkasia muista tilavuuselementeistä. Tarkoituksemme on laskea törmäilyn nettovaikutus tiheyteen $f(\mathbf{r}, \mathbf{p}, t)$.

Määritellään aluksi törmäysgeometriaa kuvaava parametri,

Törmäysparametri b (*impact parameter*)

on pienin etäisyys, jolla kaksi kohtaavaa hiukkasta olisi suoraviivaisilla liikeradoilla. Toisin sanoen b on asymptoottinen etäisyys törmäyssuorasta.



Oletus 1: Hiukkasia on niin harvassa, että on hyvin epätodennäköistä, että useampi kuin kaksi hiukkasta törmää toisiinsa samaan aikaan.

Oletuksen mukaan riittää tarkastella kahden hiukkasen törmäystä, hienolta nimeltään **binäärinen törmäys** (*binary collision*). Tässä oletetaan muutakin kuin että hiukkastiheys on pieni, lisäksi annetaan ymmärtää, että hiukkaset vuorovaikuttavat jostain syystä vain silloin kun ne “törmäävät”.

Tarkastellaan yhtä törmäysten kohteena olevaa hiukkasta. Kohdehiukkaseen törmää joukko muita hiukkasia; näitä törmäviä hiukkasia tulee jatkuvana virtana ja niitä kuvataan hiukkasvuona. Jos kohteeseen tulee hiukkasvuoto, jossa hiukkasten tiheys on $n = n(\mathbf{r}, t)$, niin hiukkasvuon intensiteetti, eli pintayksikön läpi tulevien hiukkasten lukumäärä, on

$$I = n|\mathbf{v}_1 - \mathbf{v}_2| \quad \text{hiukkasvuon intensiteetti,} \quad (6.120)$$

missä kohdehiukkasen nopeus on \mathbf{v}_1 ja törmäämään tulevien hiukkasten nopeus on \mathbf{v}_2 . Fysiikassa **sironta** (*scattering*) on hiukkasten liikesuunnan muutos törmäysten seurauksena. Sirontaa kuvaa differentiaalinen vaikutusala:

Differentiaalinen vaikutusala $\frac{d\sigma}{d\Omega}$ (*differential cross section*)

Tulevasta hiukkasvuosta (intensiteetti I) siroaa avaruuskulmaan $d\Omega$ aikayksikössä

$$I \frac{d\sigma}{d\Omega} d\Omega \quad (6.122)$$

hiukkasta. Lyhyesti sanottuna, differentiaalinen vaikutusala kuvaa törmäyksistä ulostulevien hiukkasten kulmajakaumaa.

Tarkastellaan hiukkasia, jotka siroavat avaruuskulmaan $d\Omega$, joka on suunnassa (θ, ϕ) ; sellaisia hiukkasia on määritelmän mukaan $I \frac{d\sigma}{d\Omega} d\Omega$ kappaletta. Seurattaessa näiden hiukkasten ratoja ajassa taaksepäin huomataan, että ne kaikki ovat kulkeneet sellaisen pintaelementin kautta, jossa törmäysparametri $b \in [b, b + db]$ ja kulma $\phi \in [\phi, \phi + d\phi]$. Tässä ϕ on sama kulma kuin avaruuskulman $d\Omega$ suunnan kulma liikemäärämomentin säilymislain takia.⁷ Näillä törmäysparametrin ja kulman arvoilla törmäviä hiukkasia tuli $I b db d\phi$ kappaletta, joten

$$I \frac{d\sigma}{d\Omega} d\Omega = I b db d\phi. \quad (6.123)$$

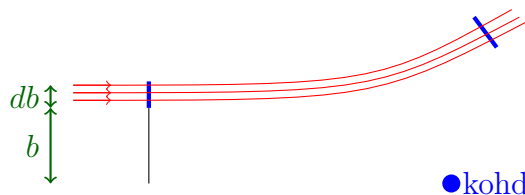
Koska avaruuskulma on

$$d\Omega = \sin \theta d\theta d\phi, \quad (6.124)$$

7. Jos piirrät paperille tulevan hiukkasen, sen nopeusvektorin ja hiukkasen josta se siroaa, niin sironta ei voi heittää kumpaakaan hiukkasta ulos paperin tasosta. Nyt kulma ϕ määrittelee paperin tason.

on differentiaalinen vaikutusala⁸

$$\frac{d\sigma}{d\Omega} = \frac{b}{\sin\theta} \left| \frac{db}{d\theta} \right| . \quad (6.125)$$



Sivukuva törmäysgeometriasta

●kohdehiukkanen

Kuva 6.1: Vasemmalla db -korkeisen sinisen pinnan leveys (kuvan tasoa kohtisuoraan suuntaan) on $b d\phi$, joten hiukkassuihku menee pinta-alan $b db d\phi$ läpi. Oikealla hiukkassuihku menee sirronnan jälkeen avaruuskulmaan $\sin(\theta) d\theta d\phi = d\Omega$. Näiden suhde on differentiaalinen vaikutusala $\frac{d\sigma}{d\Omega}$.

Tehdään yksinkertainen laskelma pitäen kirjaa vain törmäävien hiukkasten lukumääristä. Koska tapahtumaa nimitetään törmäykseksi, on vuorovaikutuksen kantama on hyvin lyhyt, jolloin törmäävät hiukkaset ovat samassa paikassa samaan aikaan. Oleellisinta on pitää kirjaa liikemääristä, siksi kannattaa ottaa käyttöön merkintä

$$f_k := f(\mathbf{r}, \mathbf{p}_k, t) . \quad (6.126)$$

Törmäykseen osallisina on kaksi hiukkasryhmää, 1 ja 2, joiden tiheydet törmäyshetkellä ovat

$$f_1 := f(\mathbf{r}, \mathbf{p}_1, t) \quad (6.127)$$

$$f_2 := f(\mathbf{r}, \mathbf{p}_2, t) . \quad (6.128)$$

Törmäyksen kohteena on hiukkasryhmä 1, jolla on liikemäärä \mathbf{p}_1 ja joita on $f_1 d^3 r_1 d^3 p_1$ hiukkasta kyseisessä tilavuuselementissä. Ajassa dt niihin törmäävät sellaiset hiukkaset, joiden liikemäärä on \mathbf{p}_2 ja jotka ovat sylinterissä, jonka säde on b ja tilavuus

$$d^3 r_2 = 2\pi b db dt |\mathbf{v}_1 - \mathbf{v}_2| . \quad (6.129)$$

Törmäävien hiukkasten lukumäärä on siten

$$f_2 d^3 r_2 d^3 p_2 = f_2 2\pi b db dt |\mathbf{v}_1 - \mathbf{v}_2| d^3 p_2 . \quad (6.130)$$

8. Esimerkki liitteessä 8.6. Itseisarvo varmistaa, että differentiaalinen vaikutusala on positiivinen.

Törmäysten kokonaismäärä tilavuusyksikössä on

$$N_{(1,2) \rightarrow (1',2')} = f_1 f_2 2\pi b db dt |\mathbf{v}_1 - \mathbf{v}_2| d^3 p_1 d^3 p_2 = f_1 f_2 \frac{d\sigma}{d\Omega} d\Omega dt |\mathbf{v}_1 - \mathbf{v}_2| d^3 p_1 d^3 p_2 . \quad (6.131)$$

Tässä esiintyvä tulo, eli

$$f_1 f_2 := f(\mathbf{r}, \mathbf{p}_1, t) f(\mathbf{r}, \mathbf{p}_2, t) \quad (6.132)$$

ilmaisee toisen oletuksen.

Oletus 2: Hiukkaset ovat korreloitumattomia ennen törmäystä

Toisin sanoen oletamme, että ennen törmäystä todennäköisyyteen, että hiukkanen 1 on paikassa \mathbf{r} liikemäärällä \mathbf{p}_1 , ei lainkaan vaikuta se mitä hiukkanen 2 puuhaa ja päinvastoin. Oletus tunnetaan nimellä

Molekulaarinen kaos eli Stosszahlansatz

Nimi viittaa hypoteesiin törmäysten lukumäärästä (saks. *Stosszahl*). Molekulaarinen kaos on **sulkeuma** (*closure*), oletus, joka palauttaa kaksihiukkastiheyden yksihiukkastiheyksien tuloksi,

$$f^{(2)}(\mathbf{r}_1, \mathbf{p}_1, \mathbf{r}_2, \mathbf{p}_2, t) \approx f(\mathbf{r}_1, \mathbf{p}_1, t) f(\mathbf{r}_2, \mathbf{p}_2, t) \quad \text{molekulaarinen kaos} . \quad (6.133)$$

Oletus, että hiukkasten koordinaatit separoituvat tällä tavalla, on oleellinen Boltzmannin yhtälössä, koska se tekee mahdolliseksi kirjoittaa myös törmäystermin tiheyden $f(\mathbf{r}, \mathbf{p}, t)$ avulla. Oletuksen ansiosta Boltzmannin yhtälön *ainoa* tuntematon funktio on $f(\mathbf{r}, \mathbf{p}, t)$.

Ilman sulkeumaa joutuu ns. BBGKY (Bogoliubov-Born-Green-Kirkwood-Yvon) hierarkian syövereihin. Törmäystermissä on kaksihiukkastiheys, jonka saa differentiaaliyhtälöstä, jossa esiintyy 4-hiukkastiheys, jonka saa differentiaaliyhtälöstä, jossa esiintyy 16-hiukkastiheys, ja niin edelleen aina $N = 10^{23}$ -hiukkastiheyteen saakka. Sulkeuma on approksimaatio, joka katkaisee tämän eskalaation.

Jatketaan törmäystermin johtoa. Jos tarkastellaan sirontaa ja käänteistä sirontaa, niin niille saadaan törmäysten kokonaismääräksi

$$N_{(1,2) \rightarrow (1',2')} = f_1 f_2 \frac{d\sigma}{d\Omega} d\Omega dt |\mathbf{v}_1 - \mathbf{v}_2| d^3 p_1 d^3 p_2 \quad (6.134)$$

$$N_{(1',2') \rightarrow (1,2)} = f_{1'} f_{2'} \frac{d\sigma}{d\Omega} d\Omega dt |\mathbf{v}_1 - \mathbf{v}_2| d^3 p'_1 d^3 p'_2 . \quad (6.135)$$

Edellinen kertoo, paljonko liikemääristä \mathbf{p}_1 ja \mathbf{p}_2 poistuu hiukkasia liikemääriin \mathbf{p}'_1 ja \mathbf{p}'_2 , ja jälkimmäinen kertoo, paljonko niitä siirtyy päinvastaiseen suuntaan. Elastisissä törmäyksissä

$d^3p_1 d^3p_2 = d^3p'_1 d^3p'_2$ (en esitä todistusta). Laskemalla erotus $N_{(1',2') \rightarrow (1,2)} - N_{(1,2) \rightarrow (1',2')}$, eli “paljonko tulee miinus paljonko lähtee”, ja integroimalla yli kulmien ja \mathbf{p}_2 :n, saadaan selville, että liikemääriin tilavuuselementissä d^3p_1 kertyy aikayksikössä nettona

$$\left(\frac{\partial f_1}{\partial t}\right)_{\text{coll}} d^3p_1 = \left[\int d^3p_2 \int d\Omega |\mathbf{v}_1 - \mathbf{v}_2| \frac{d\sigma}{d\Omega} (f_{1'} f_{2'} - f_1 f_2) \right] d^3p_1 \quad (6.136)$$

hiukkasta. Sijoitetaan saatu törmäystermin yhtälöön (6.118).

Boltzmannin yhtälö

$$\frac{\partial f_1}{\partial t} + \dot{\mathbf{r}}_1 \cdot \nabla f_1 + \dot{\mathbf{p}}_1 \cdot \nabla_{\mathbf{p}} f_1 = \left(\frac{\partial f_1}{\partial t}\right)_{\text{coll}} \quad (6.139)$$

$$\left(\frac{\partial f_1}{\partial t}\right)_{\text{coll}} := \left(\frac{\partial f(\mathbf{r}, \mathbf{p}_1, t)}{\partial t}\right)_{\text{coll}} = \int d^3p_2 \int d\Omega |\mathbf{v}_1 - \mathbf{v}_2| \frac{d\sigma}{d\Omega} (f_{1'} f_{2'} - f_1 f_2) . \quad (6.140)$$

Näin kirjoitettuna törmäystermin näyttää hiukan sotkuiselta, mutta sen voi kirjoittaa eri tavoin.

Törmäystermin eri muodoissa

Yksi lähestymistapa on korostaa vain sitä, miten systeemi relaksoituu tasapainoon. Yksinkertaisin tähän pystyvä törmäystermin on ns. relaksaatioaika-approksimaatio,

$$\left(\frac{\partial f_1}{\partial t}\right)_{\text{coll}} \approx -\frac{1}{\tau} (f_1 - (f_1)_0) , \quad (6.141)$$

missä $(f_1)_0$ on tasapainotiheys ja τ on aineelle ominainen vakio. Tällaisen siirtymisen tasapainoon voi johtaa täsmällisesti mm. sironnalle epäpuhtauksista, mutta useimmiten se otetaan oletuksena. Relaksaatioaika-approksimaatiota käsitellään kohta tarkemmin.

Toinen lähestymistapa korostaa kirjanpitoa ja symmetriaa klassisessa törmäyksessä ja kvanttimekaanisessa sironnassa. Törmäystermin kuvaa sitä, miten paljon hiukkasia tulee ja lähtee faasiavaruuden tilavuuselementistä sironnan seurauksena. Tekemällä samat törmäyksiä koskevat oletukset kuin aiemmin, voi törmäystermin kirjoittaa melko yksinkertaisena laskutehtävänä “paljonko tulee - paljonko lähtee”. Tähän tarvitaan törmäysten dynamiikkaa kuvaava suure T ,

$$\left(\frac{\partial f_1}{\partial t}\right)_{\text{coll}} = \left(\frac{\partial f_1}{\partial t}\right)_{\text{coll};\text{tulee}} - \left(\frac{\partial f_1}{\partial t}\right)_{\text{coll};\text{menee}} \quad (6.142)$$

$$= \underbrace{\int d\mathbf{p}'_1 T(\mathbf{p}_1 \leftarrow \mathbf{p}'_1) f_{1'}}_{\text{liikemäärään } p_1 \text{ tulevien hiukkasten määrä}} - \underbrace{\int d\mathbf{p}'_1 T(\mathbf{p}'_1 \leftarrow \mathbf{p}_1) f_1}_{\text{liikemäärästä } p_1 \text{ lähtevien hiukkasten määrä}} . \quad (6.143)$$

Itse ajattelen tämän niin, että $f_{1'}$ on todennäköisyys, että ollaan liikemäärässä $\mathbf{p}_{1'}$, ja $T(\mathbf{p}_1 \leftarrow \mathbf{p}_{1'})$ kertoo, millä todennäköisyydellä siirrytään liikemäärästä $\mathbf{p}_{1'}$ liikemäärään \mathbf{p}_1 , jos ollaan liikemäärässä $\mathbf{p}_{1'}$. Siksi todennäköisyys, että molemmat tapahtuvat, on niiden tulo. Integroimalla yli $\mathbf{p}_{1'}$:n saa selville paljonko mistä hyvänsä liikemäärästä siirtyy hiukkasia liikemäärään \mathbf{p}_1 . Poistuma liikemäärästä \mathbf{p}_1 mihin hyvänsä liikemäärään $\mathbf{p}_{1'}$ lasketaan samalla tavalla, ensin todennäköisyys, että ollaan \mathbf{p}_1 :ssä, kerrottuna todennäköisyydellä, että siitä poistutaan liikemäärään $\mathbf{p}_{1'}$, ja lopuksi integroidaan.

Tämä ei vielä ole kovin symmetrinen liikemäärien suhteen, eikä siinä ole käytetty hyväksi mitään tietoja sironnasta. Aloitetaan hiukan eri tavalla. Jos hiukkasten liikemäärät ennen sironnasta ovat \mathbf{p}_1 ja \mathbf{p}_2 , ja sironnan jälkeen \mathbf{p}'_1 ja \mathbf{p}'_2 , niin voimme määritellä **sirontanopeuden** (*scattering rate*), joka kuvaa paljonko tällaisia sironnoita tapahtuu,

$$W(\mathbf{p}'_1, \mathbf{p}'_2 | \mathbf{p}_1, \mathbf{p}_2) f_1 f_2 d^3 p_2 d^3 p'_1 d^3 p'_2, \quad (6.144)$$

missä tuntematon funktio W kuvaa sironnan dynamiikkaa. Käytin tässä oletusta molekulaarisesta kaaoksesta ja korvasin kaksihiukkastiheyden yksihiukkastiheyksien tulolla,

$$f^{(2)}(\mathbf{r}, \mathbf{p}_1, \mathbf{p}_2, t) \stackrel{\text{oletus}}{\approx} f(\mathbf{r}, \mathbf{p}_1, t) f(\mathbf{r}, \mathbf{p}_2, t) := f_1 f_2. \quad (6.145)$$

Tekemällä jälleen laskelman “paljonko tulee - paljonko lähtee” yhdelle liikemäärällä p_1 , saamme yhtälön

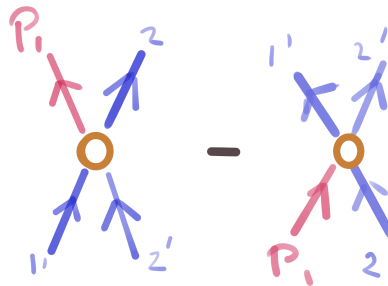
$$\left(\frac{\partial f_1}{\partial t} \right)_{\text{coll}} = \int d^3 p'_1 d^3 p_2 d^3 p'_2 [W(\mathbf{p}_1, \mathbf{p}_2 | \mathbf{p}'_1, \mathbf{p}'_2) f_{1'} f_{2'} - W(\mathbf{p}'_1, \mathbf{p}'_2 | \mathbf{p}_1, \mathbf{p}_2) f_1 f_2]. \quad (6.146)$$

Törmäyksissä säilyy liikemäärä ja energia, lisäksi törmäykset ovat symmetrisiä ajankäännössä. Useimmissa tapauksissa liikemäärät ennen ja jälkeen törmäyksen voidaan vaihtaa keskenään (sironnasta on symmetrinen ajankäännössä ja pariteetinkäännössä), jolloin

$$W(\mathbf{p}'_1, \mathbf{p}'_2 | \mathbf{p}_1, \mathbf{p}_2) \stackrel{\text{oletus}}{=} W(\mathbf{p}_1, \mathbf{p}_2 | \mathbf{p}'_1, \mathbf{p}'_2), \quad (6.147)$$

ja saamme yhtälön, jota käytämme kohta ns. H -teoreeman todistuksessa,

$$\left(\frac{\partial f_1}{\partial t} \right)_{\text{coll}} = \int d^3 p'_1 d^3 p_2 d^3 p'_2 W(\mathbf{p}_1, \mathbf{p}_2 | \mathbf{p}'_1, \mathbf{p}'_2) (f_{1'} f_{2'} - f_1 f_2). \quad (6.148)$$



Lisätietoa: Boltzmannin yhtälön ratkaisemisesta

Boltzmannin yhtälö on epälineaarinen integrodifferentiaaliyhtälö. Kuten tavallista, suurin osa mielenkiintoisista ongelmista ratkeaa vain numerikalla. Livi ja Marsch toteavat tähän tapaan:⁹

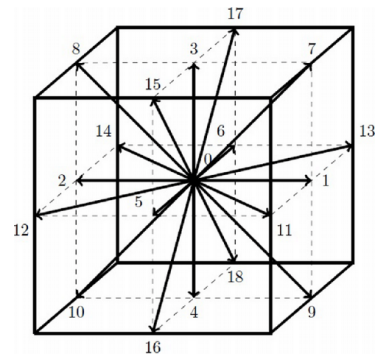
An explicit solution of the Boltzmann equation or the Fokker-Planck equation is generally a matter of considerable difficulty and in most realistic physical systems practically impossible.

Boltzmannin yhtälön ratkaisuja voi etsiä monella tavalla:¹⁰

- Chapman–Enskog häiriöteoria; systeemi lähellä tasapainoa. Kehitelmä on Knudsenin luvun $Kn = \frac{\ell}{L}$ suhteen, L on systeemin tyypillinen etäisyysmittakaava.
- Polynomi ja palloharmoinen sarjakehitelmä nopeusavaruudessa; systeemi mielivaltaisen kaukana tasapainosta.
- Analyttinen ratkaisu mallisysteemille, jossa törmäystermin korvataan esim. Bhatnagar-Gross-Krook (BGK) relaksaatio-aikamallilla (ks. luku 6.2.4).
- Nopeuden tai vauhdin diskretisointi (joskus redusointi 2D malliksi) **hila-Boltzmann yhtälöksi** (*Lattice Boltzmann Equation (LBE)*). Törmäysterminä on vaikea diskretisoida, ja siksi käytetään välillä BGK malliin perustuvaa käsittelyä.

Boltzmannin yhtälö on yksi malleista, jota käytetään **laskennallisessa nestedynamiikassa** (*Computational Fluid Dynamics (CFD)*). Knudsenin luvun suhteen 1. kertaluvussa Boltzmannin yhtälöstä saa *Navier-Stokes yhtälöt*, jotka kuvaavat viskoosin nesteen virtausta. Osittaisdifferentiaaliyhtälöiden numeerisen ratkaisemiseen voi käyttää elementtimenetelmää (FEM) (*Finite Element Method*), jossa systeemi pilkotaan pieniin, yksinkertaisiin paloihin; elementtien kokoa pienennetään siellä, missä muutokset ovat jyrkkiä.

Hila-Boltzmann menetelmässä faasiavaruus diskretisoidaan esim. kuvan D3Q19 (3 paikkaa, 19 nopeutta) malliksi. Yhdessä aika-askleessa hiukkaset voivat liikkua viereiseen hilapisteeseen. Pienen systeemin simulaatio on melko helppo koodata, ja suurten systeemien laskentaa voi nopeuttaa rinnakkaisprosessoinnilla. Koodia voi testata vaikkapa painepulssilla: systeemin keskelle pannaan painepiikki, joka leviää tihentymä-harventuma-aaltona. Aallosta huomaa melko helposti, jos jokin menee vikaan.



9. S. Live, E. Marsch, Phys. Rev. A, 34, 533 (1985).

10. R. E. Robson *et al.*, *Great moments in kinetic theory: 150 years of Maxwell's (other) equations*, Eur. J. Phys. 38 065103 (2017).

6.2.3 H -teoreema

Boltzmannin H -teoreema (1872) antaa yhden näkökulman entropian kasvun lakiin. Termodynamiikan 2. pääsäännön epäsymmetria ajassa, eli menneisyyden ja tulevaisuuden ero, tulee esiin mielenkiintoisella tavalla. Kysymys on kaikkea muuta kuin loppuunkäsitelty, pelkästään H -teoreema mainittiin vuosina 2010-2020 yli 4000 tieteellisessä julkaisussa.

Boltzmannin teorian ratkaisun $f(\mathbf{r}, \mathbf{p}, t)$ avulla on *pakko* pystyä määrittelemään funktio, jonka muutos ajassa on epäsymmetrinen. Jos näin ei olisi, niin mikään teorian kuvaama systeemi ei koskaan päätyisi termodynaamiseen tasapainoon, vaan jäisi ikuisesti vaeltamaan.

Otetaan pitemmittä puheitta esille Boltzmannin löytämä ajassa epäsymmetrinen funktio:

Boltzmannin H -teoreema: Jos

$$H(t) := \int d^3r d^3p f \ln f , \quad (6.151)$$

ja tiheys $f := f(\mathbf{r}, \mathbf{p}, t)$ toteuttaa Boltzmannin yhtälön, niin

$$\frac{\partial H}{\partial t} \leq 0 . \quad (6.152)$$

Tämä määrittelee ajan suunnan.

H -teoreeman todistus on esitetty seuraavalla sivulla.

Todistus. Osoitetaan, että $\frac{\partial H}{\partial t} \leq 0$. Koska $f(\mathbf{r}, \mathbf{p}, t)$ toteuttaa Boltzmannin yhtälön, on

$$\frac{\partial H}{\partial t} = \int d^3r d^3p \frac{\partial}{\partial t} (f \ln f) = \int d^3r d^3p \frac{\partial f}{\partial t} (\ln f + 1) \quad (6.153)$$

$$\stackrel{\text{B:n yhtälö}}{=} \int d^3r d^3p [-\dot{\mathbf{r}} \cdot (\nabla f)] (\ln f + 1) + \int d^3r d^3p [-\dot{\mathbf{p}} \cdot (\nabla_{\mathbf{p}} f)] (\ln f + 1) \quad (6.154)$$

$$+ \int d^3r d^3p \left(\frac{\partial f}{\partial t} \right)_{\text{coll}} (\ln f + 1), \quad (6.155)$$

ja koska

$$(\nabla f)(\ln f + 1) = \nabla(f \ln f) \quad (6.156)$$

$$(\nabla_{\mathbf{p}} f)(\ln f + 1) = \nabla_{\mathbf{p}}(f \ln f), \quad (6.157)$$

saadaan derivaataksi

$$\frac{\partial H}{\partial t} = - \int d^3r d^3p \dot{\mathbf{r}} \cdot \nabla(f \ln f) - \int d^3r d^3p \dot{\mathbf{p}} \cdot (\nabla_{\mathbf{p}}(f \ln f)) \quad (6.158)$$

$$+ \int d^3r d^3p \left(\frac{\partial f}{\partial t} \right)_{\text{coll}} (\ln f + 1). \quad (6.159)$$

Kaksi ensimmäistä termiä häviävät, sillä

$$\int d^3r d^3p \dot{\mathbf{r}} \cdot \nabla(f \ln f) = \int d^3r \nabla \cdot \left(\int d^3p \dot{\mathbf{r}} (f \ln f) \right) = 0 \quad (6.160)$$

$$\int d^3r d^3p \dot{\mathbf{p}} \cdot (\nabla_{\mathbf{p}}(f \ln f)) = \int d^3p \nabla_{\mathbf{p}} \cdot \left(\int d^3r \dot{\mathbf{p}} (f \ln f) \right) = 0, \quad (6.161)$$

koska tilavuusintegraalit voi muuttaa pintaintegraaleiksi ja $f \rightarrow 0$ rajoilla $\mathbf{r} \rightarrow \infty$ tai $\mathbf{p} \rightarrow \infty$. Jäljelle jää

$$\frac{\partial H}{\partial t} = \int d^3r d^3p \left(\frac{\partial f}{\partial t} \right)_{\text{coll}} (\ln f + 1) \equiv \int d^3r_1 d^3p_1 \left(\frac{\partial f_1}{\partial t} \right)_{\text{coll}} (\ln f_1 + 1) \quad (6.162)$$

$$= \int d^3r_1 \int d^3p_1 d^3p_{1'} d^3p_2 d^3p_{2'} W(p_{1'}, p_{2'} | p_1, p_2) [(f_{1'} f_{2'} - f_1 f_2) (\ln f_1 + 1)] . \quad (6.163)$$

Integraali on yli kaikkien liikemäärien, ja $W(p_{1'}, p_{2'} | p_1, p_2)$ on symmetrinen, joten merkitään sitä lyhyesti W :llä. Symmetrian perusteella integraalin voi kirjoittaa muotoon

$$\frac{\partial H}{\partial t} = \frac{1}{2} \int d^3r_1 \int d^3p_1 d^3p_{1'} d^3p_2 d^3p_{2'} W [(f_{1'} f_{2'} - f_1 f_2) (\ln f_1 + \ln f_2 + 2)] \quad (6.164)$$

$$= \frac{1}{2} \int d^3r_1 \int d^3p_1 d^3p_{1'} d^3p_2 d^3p_{2'} W [(f_1 f_2 - f_{1'} f_{2'}) (\ln f_{1'} + \ln f_{2'} + 2)] \quad (6.165)$$

$$\Leftrightarrow \frac{\partial H}{\partial t} = \frac{1}{4} \int d^3r_1 \int d^3p_1 d^3p_{1'} d^3p_2 d^3p_{2'} W [(f_{1'} f_{2'} - f_1 f_2) (\ln(f_1 f_2) - \ln(f_{1'} f_{2'}))] . \quad (6.166)$$

Koska $x := f_{1'} f_{2'} > 0$ ja $y := f_1 f_2 > 0$, ja

$$(x - y)(\ln x - \ln y) \geq 0, \quad \text{kun } x, y > 0, \quad (6.167)$$

on integrandi aina positiivinen ja väite on todistettu. \square

Tuloksen inspiroimana Boltzmann esitti, että epätasapainosysteemin entropia on

$$S(t) = -H(t) , \quad (6.168)$$

jolloin H -teoreemasta seuraisi termodynamiikan 2. pääsääntö,

$$\frac{\partial S}{\partial t} \geq 0 . \quad (6.169)$$

Boltzmannin H -teoreema on merkittävä ja samalla merkillinen tulos: saimme ajan suhteen symmetrisistä Hamiltonin liikeyhtälöistä statistisen fysiikan kuljetusyhtälön avulla suureen, joka onkin ajan suhteen epäsymmetrinen.¹¹ Pelkillä matemaattisilla ekvivalensseilla aikasymmetrian rikkominen ei ole mahdollista, joten jossain Boltzmannin yhtälöihin lisättiin ajan suunta *ad hoc*. Kysymys on: missä?

Sironnan dynamiikkaan ajan suuntaa ei lisätty, joten jotakin tehtiin laskettaessa törmäysten lukumääriä.

Palataan oletukseen 2: “hiukkaset ovat korreloitumattomia ennen törmäystä”. Kiinnitä huomiota sanaan *ennen*: oletimme ajalle suunnan! Törmäyksen *jälkeen* hiukkaset ovat varmasti korreloituneita, koska törmäys aiheuttaa hiukkasparille korrelaation (esim. hiukkasten nopeudet eivät varmasti ole törmäyksen jälkeen toisistaan riippumattomia). Tämä tunnetaan nimellä **yksipuolinen kaaos** (*one-sided chaos*). Korrelaatioita syntyy törmäyksissä, ja kuitenkin korrelaatiot jotenkin häviävät tultaessa uuteen törmäykseen. Boltzmannin H -teoreeman merkityksestä on keskusteltu yli 100 vuotta, alkaen sen julkaisusta vuonna 1872.

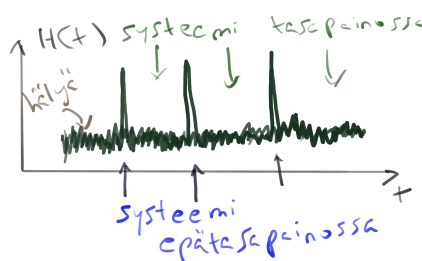
11. Tämä on ns. Loschmidtin paradoksi, joka esitettiin H -teoreemaa vastaan.

Huangin päätelmä molekulaarisesta kaaoksesta

Kerson Huang ¹² päättelee tähän tapaan:

- Oletetaan, että hetkellä $t = 0$
 - vallitsee molekulaarinen kaaos
 - tiheys $f(\mathbf{r}, \mathbf{p}, 0)$ ei ole MB tasapainojakauma
 - tiheys riippuu vain itseisarvosta $|\mathbf{p}|$.
 Silloin H -teoreeman nojalla $\frac{\partial H}{\partial t} \leq 0$ kun $t = \epsilon$, missä $\epsilon > 0$.
- Käännetään kaikki nopeudet päinvastaisiksi. Silloinkin $\frac{\partial H}{\partial t} \leq 0$ kun $t = \epsilon$.
- Käännetyn systeemin tulevaisuus on kääntämättömän systeemin menneisyys, joten jälkimmäisessä $\frac{\partial H}{\partial t} \leq 0$ kun $t = -\epsilon$.

Koska $\frac{\partial H}{\partial t} \leq 0$ mentäessä ajassa eteenpäin tai taaksepäin, niin H -funktiolla on lokaali maksimi aina kun molekulaarinen kaaos vallitsee. Piikin ulkopuolella $H(t)$ fluktuoii "hälyalueella" ja systeemi on termodynaamisessa tasapainossa. Käytännössä aina kun $H(t)$ on hälyn yläpuolella eli systeemi on epätasapainossa, havaitaan $H(t)$:n pienevän ajan myötä ja systeemi palaa muutaman törmäyksen jälkeen tasapainoon. Siksi $-H(t)$ käyttäytyy kuten entropia ja seurauksena on termodynamiikan toinen pääsääntö.



12. K. Huang, *Statistical Mechanics* (1987).

Lisätieto: Nykyisin termodynamiikan toinen pääsääntö liitetään **fluktuaatioteoreemoihin** (*fluctuation theorems*), Evans-Searles fluktuaatioteoreemaan¹³ tai Crooksin fluktuaatioteoreemaan.¹⁴ Fluktuaatioteoreemat pätevät eksaktisti myös epätasapainosysteemeille. Katsotaan Evans-Searles teoriaa.

Olkoon $\bar{\Sigma}_\tau$ keskimääräinen entropian kertymä radoilla, joita tarkkaillaan aika τ . (Entropiakertymän sijasta teoreeman voi kirjoittaa yleisesti dissipaatiofunktiolle Ω_τ .) Entropiakertymien todennäköisyysjakauma saadaan ottamalla joukkokeskiarvo yli suuren määrän τ -kestoisia ratoja. Silloin

$$\frac{P(\bar{\Sigma}_\tau = A)}{P(\bar{\Sigma}_\tau = -A)} = e^{\tau A} \quad \text{Evans-Searles fluktuaatioteoreema ,} \quad (6.170)$$

missä $P(\bar{\Sigma}_\tau = A)$ on todennäköisyys, että entropiakertymä on välillä $[A, A + dA]$. Entropiakertymä $\bar{\Sigma}_\tau$ on entropian tavoin ekstensiivinen, toisin sanoen sen suuruus skaalautuu systeemin koon ja tarkkailun keston τ mukaan. Fluktuaatioteoreeman mukaan entropiaa vähentävät radat käyvät erittäin epätodennäköisiksi systeemin koon ja tarkkailun keston kasvaessa, joten termodynamiikan 2. pääsääntö pätee lähes aina. Fluktuaatioteoreema jättää kuitenkin myös mahdollisuuden, että pienissä systeemeissä ja lyhyillä tarkkailun kestoilla entropia saattaa hiukan pienentyä. Fluktuaatioteoreema tuo ajan epäsymmetrian täysin symmetriseen mikrokooppiseen dynamiikkaan vaatimuksella *kausalisuudesta*: syy on ennen seurausta - oleellista on sana **ennen**.

“We take the assumption of causality to be axiomatic. It is causality which ultimately is responsible for breaking time reversal symmetry and which leads to the possibility of irreversible macroscopic behaviour.”

D. J. Evans, Adv. in Phys. Vol. 51, No. 7, 1529 (2002).

Fluktuaatioteoreema on kvantitatiivisesti todennettu mm. tarkkailemalla kolloideja hiukkasia optisessa loukussa, sekä molekyyliydinamiikkasimulaatioilla.¹⁵ Ehkä tärkein fluktuaatioteoreeman tulos on ymmärrys siitä, etteivät nanokokoiset systeemit käyttäytyä niin kuin ne makroskooppisiksi skaalattuina käyttäytyisivät, koska nanosysteemeillä on rajallinen mahdollisuus poiketa termodynamiikan 2. pääsäännöstä ja esim. ottaa ympäristöstä lämpöä ja muuttaa sitä työksi.

13. Denis J. Evans ja Debra J. Searles, *Equilibrium microstates which generates Second law violating steady states*, Phys. Rev. E 50, 1645 (1994).

14. G. Crooks, *Entropy production fluctuation theorem and the nonequilibrium work relation for free energy differences*, Phys. Rev. E, 60, 2721 (1999).

15. G. M. Wang, E. M. Sevick, E. Mittag, D. J. Searles, ja D. J. Evans, Phys. Rev. Lett. 89, 050601 (2002).

6.2.4 Relaksaatioaika-approksimaatio

Törmäystermin tärkein tehtävä on kyetä hivuttamaan systeemiä kohti tasapainoa, eli tiheyttä $f(\mathbf{r}, \mathbf{p}, t)$ kohti jotain tasapainotiheyttä $f_0(\mathbf{r}, \mathbf{p})$. Koska sironnan tarkka käsittely tuottaa monimutkaisen ja vaikeasti ratkaistavan teorian, on ehkä paikallaan rakentaa fenomenologinen törmäystermi, joka viittaa kintaalla sironnan kuvaamiselle, ja keskittyy pyrkimykseen kohti tasapainotiheyttä.

Yksinkertaisin malli kuvaa systeemin siirtymistä tasapainoon yhden ainoa parametrin, **relaksaatioajan** (*relaxation time*) avulla. Jos systeemi on lähellä tasapainoa, voimme ottaa törmäystermille mallin

$$\left(\frac{\partial f}{\partial t}\right)_{\text{coll}} \approx -\frac{1}{\tau}(f - f_0) \quad \text{Relaksaatioaika-approksimaatio ,} \quad (6.171)$$

missä τ on relaksaatioaika ja f_0 on tasapainotiheys - kaasulle siis Maxwell-Boltzmann jakauma. Tämä tunnetaan myös nimellä Bhatnagar-Gross-Krook (BGK) Relaksaatioaikamalli.¹⁶ Tämä yksinkertaistaa tilannetta huomattavasti, koska **Boltzmannin yhtälöstä tulee lineaarinen**. Relaksaatioaika τ kuvaa sitä, kuinka nopeasti systeemi palaa tasapainoon; se on ainoa systeemin hiukkasten välistä vuorovaikutusta kuvaava parametri. Joskus sen voi lausua tunnetun suureen avulla tai sovittaa mittaustulokseen.

Relaksaatioaika-approksimaatiolla on ominaisuus, joka on samalla sen heikkous:

Relaksaatioaika-approksimaatio olettaa, että tiheys $f(\mathbf{r}, \mathbf{p}, t)$ lähestyy tasapainotiheyttä $f_0(\mathbf{r}, \mathbf{p})$ aikaskaalalla τ . Siksi *kaikki suureet* relaksoituvat samalla aikaskaalalla τ .

Lisätiedoissa käsitellään ns. törmäysinvariantteja, jotka eivät muutu törmäyksissä, eikä niiden pitäisi relaksoitua mihinkään.

Homogeeninen aine, ei ulkoisia voimia

Boltzmannin yhtälö on

$$\frac{\partial f}{\partial t} + \underbrace{\dot{\mathbf{r}} \cdot \nabla f + \dot{\mathbf{p}} \cdot \nabla_{\mathbf{p}} f}_{=0} = -\frac{1}{\tau}(f - f_0) , \quad (6.172)$$

jonka ratkaisu on

$$f(t) = f_0 + [f(0) - f_0]e^{-t/\tau} . \quad (6.173)$$

16. P.L. Bhatnagar, E.P. Gross, M. Krook, *A model for collision processes in gases. 1. Small amplitude processes in charged and neutral one-component systems*, Phys. Rev. 94, 511–525 (1954).

Hieman epähomogeeninen aine, vain heikkoja ulkoisia voimia

Tarkastelu pätee, jos mikään paikasta riippuva ominaisuus $A(\mathbf{r})$ ei muutu jyrkästi tiheydelle f ominaisella pituuskaalalla, joka voi olla vaikkapa hiukkasten keskimääräinen etäisyys tai terminen aallonpituus λ_T . Oletetaan, että systeemin tiheys on lähellä tasapainotiheyttä f_0 ,

$$f = f_0 + f' , \quad (6.174)$$

missä f' on pieni korjaus tasapainotiheys f_0 . Stationaarisessa tilassa (*stationary state* tai *steady state*) on $\frac{\partial}{\partial t}f = 0$ ja relaksaatioaika-approksimaatiossa Boltzmannin yhtälö on

$$\underbrace{\frac{\partial f}{\partial t}}_{=0} + \dot{\mathbf{r}} \cdot \nabla f + \dot{\mathbf{p}} \cdot \nabla_{\mathbf{p}} f = -\frac{1}{\tau} f' \quad (6.175)$$

$$\Leftrightarrow \dot{\mathbf{r}} \cdot \nabla (f_0 + f') + \dot{\mathbf{p}} \cdot \nabla_{\mathbf{p}} (f_0 + f') = -\frac{1}{\tau} f' , \quad (6.176)$$

joten suurin komponentti on

Relaksaatioaika-approksimaatiossa

$$f = f_0 + f' \quad (6.179)$$

$$f' = -\tau (\dot{\mathbf{r}} \cdot \nabla f_0 + \dot{\mathbf{p}} \cdot \nabla_{\mathbf{p}} f_0) . \quad (6.180)$$

Tätä kaavaa käytetään jatkossa johdettaessa kuljetuskertoimien lausekkeitä.

Lisätietoa: Törmäysinvariantit ja relaksoituminen tasapainoon

Relaksaatioaika-approksimaatiolla on yksi piirre, jonka huomaa esim. laskemalla tiheyden nopeusavaruudessa,

$$n(\mathbf{v}, t) = \int d^3 r f(\mathbf{r}, \mathbf{v}, t) . \quad (6.181)$$

Integroidaan Boltzmannin yhtälöä relaksaatioaika-approksimaatiossa,

$$\frac{\partial n(\mathbf{v}, t)}{\partial t} = \int d^3 r \frac{\partial f(\mathbf{r}, \mathbf{v}, t)}{\partial t} = \int d^3 r \left(-\mathbf{v} \cdot \nabla f + \frac{f - f_0}{\tau} \right) \quad (6.182)$$

$$= -\mathbf{v} \cdot \underbrace{\int d^3 r \nabla f}_{=0} + \frac{1}{\tau} \int d^3 r (f - f_0) = \frac{1}{\tau} (n(\mathbf{v}, t) - n_0(\mathbf{v})) , \quad (6.183)$$

joten tiheysero $\delta n(\mathbf{r}, t) := n(\mathbf{r}, t) - n_0(\mathbf{v})$ toteuttaa differentiaaliyhtälön

$$\frac{\partial(\delta n(\mathbf{v}, t))}{\partial t} = \frac{\delta n(\mathbf{r}, t)}{\tau} , \quad (6.184)$$

jonka ratkaisu on

$$\delta n(\mathbf{v}, t) = \delta n_0(\mathbf{v}, 0) e^{-t/\tau} . \quad (6.185)$$

Integroimalla yli nopeuden tästä seuraa, että hiukkasluku $N(t)$ relaksoituu eksponentiaalisen nopeasti arvoon $N(0)$. Tämän mukaan *tiheysfluktuaatiot häviävät itsestään ajan kuluessa*, häviämistähdin määrää relaksaatioaika τ .

Kuten aiemmin todettiin, relaksaatioaika-approksimaatio olettaa, että kaikki suureet relaksoituvat samalla aikaskaalalla τ . Kaikkien suureiden *ei* pitäisi relaksoitua aikaskaalalla τ .

Otetaan jokin funktio $A = A(\mathbf{r}, \mathbf{p})$, sen aikariippuvuus on

$$A(t) = \int d^3r d^3p A(\mathbf{r}, \mathbf{p}) f(\mathbf{r}, \mathbf{p}, t), \quad (6.186)$$

ja sen muutos on Boltzmannin yhtälön mukaan

$$\frac{dA(t)}{dt} = \int d^3r d^3p A(\mathbf{r}, \mathbf{p}) \frac{\partial f}{\partial t} = \int d^3r d^3p A(\mathbf{r}, \mathbf{p}) \left[-\dot{\mathbf{r}} \cdot \nabla f - \dot{\mathbf{p}} \cdot \nabla_{\mathbf{p}} f + \left(\frac{\partial f}{\partial t} \right)_{\text{coll}} \right] \quad (6.187)$$

$$= \int d^3r d^3p \left[(\nabla A(\mathbf{r}, \mathbf{p}) \cdot \dot{\mathbf{r}} + \nabla_p A(\mathbf{r}, \mathbf{p}) \cdot \dot{\mathbf{p}}) f + A(\mathbf{r}, \mathbf{p}) \left(\frac{\partial f}{\partial t} \right)_{\text{coll}} \right]. \quad (6.188)$$

Jos A on törmäyksissä säilyvä suure, **törmäysinvariantti** (*collision invariant*), niin Hamiltonin liikeyhtälöiden mukaan

$$\frac{dA(t)}{dt} = \nabla A(\mathbf{r}, \mathbf{p}) \cdot \dot{\mathbf{r}} + \nabla_p A(\mathbf{r}, \mathbf{p}) \cdot \dot{\mathbf{p}} = 0. \quad (6.189)$$

ja jäljelle jää enää törmäysintegraalitermi. Törmäysinvariantille A

$$\frac{dA(t)}{dt} = \int d^3r d^3p A(\mathbf{r}, \mathbf{p}) \left(\frac{\partial f}{\partial t} \right)_{\text{coll}} = 0. \quad (6.190)$$

Vastuu törmäysinvarianssin säilyttämisestä jää törmäystermille. Relaksaatioaika-approksimaatio tuottaa ikävän yllätyksen, sen mukaan

$$\frac{dA(t)}{dt} = \int d^3r d^3p A(\mathbf{r}, \mathbf{p}) \left(-\frac{1}{\tau} (f - f_0) \right) = -\frac{A(t) - A_0}{\tau} \neq 0, \text{ jos } A(t) \neq A_0, \quad (6.191)$$

joten relaksaatioaika-approksimaatio ei kunnioita säilyviä suureita. Tällaisia suureita ovat mm. liikemäärä, hiukkasluku ja energia. Tämän vuoksi relaksaatioaika-approksimaatioon tehdään usein pikku parannuksia.

6.3 Maxwell-Boltzmann kaasun kuljetuskertoimet

Lasketaan Maxwell-Boltzmann kaasun diffuusiokerroin, viskositeetti ja lämmönjohtavuus.

6.3.1 Diffuusio

Dimensioanalyysia

Diffuusiokertoimen yksikkö on

$$[D] = \frac{\text{m}^2}{\text{s}}, \quad (6.192)$$

ja koska käytettävissä on (i) keskimääräinen vapaa matka ℓ ja (ii) keskimääräinen vapaa aika τ_{coll} (joka ei ole sama kuin relaksaatioaika), niin dimensioiden perusteella voisi arvella, että

$D \propto \ell^2/\tau_{\text{coll}}$. Tarkempi johto tehdään satunnaisprosessien yhteydessä, jolloin saadaan verrannollisuuskerroin $1/2$,

$$D = \frac{\ell^2}{2\tau_{\text{coll}}} . \quad (6.193)$$

Diffuusio relaksaatioaika-approksimaatiossa

Diffuusio on **aineen virtausta**. Aine on vakio­lämpötilassa ja sen keskimääräinen virtausnopeus $v_0 = 0$, koska emme ole kiinnostuneita aineen massakeskuksen liikkeestä. Tasapainotiheys on yhtälön (6.84) muokattu MB nopeusjakauma em. tilanteessa,

$$f_0(\mathbf{r}, \mathbf{p}) = n(\mathbf{r}) \left(\frac{m}{2\pi k_B T} \right)^{3/2} e^{-\frac{mv^2}{2k_B T}} = n(\mathbf{r}) f_{\text{MB}}(v) . \quad (6.194)$$

Käytän sekä lukumäärätiheydelle n että faasiavaruustiheydelle f lyhyttä nimitystä “tiheys”, asiayhteys kertoo kummasta on kyse. Epätasapainosysteemissä on pieni tiheysgradientti $\nabla n(\mathbf{r}, t)$, josta aiheutuva virta $\mathbf{j}(\mathbf{r}, t)$ on nopeuden odotusarvo tiheydessä $f(\mathbf{r}, \mathbf{v}, t)$,

$$\mathbf{j}(\mathbf{r}, t) = \int d^3v \mathbf{v} f(\mathbf{r}, \mathbf{v}, t) . \quad (6.195)$$

Jätän funktioista lyhyden vuoksi argumentit merkitsemättä. Tiheys on $f = f_0 + f'$, missä f' on relaksaatioaika-approksimaation ratkaisu (6.180) (ulkoisia voimia ei ole, $\dot{p} = 0$),

$$\mathbf{j} = \int d^3v \mathbf{v} (f_0 + f') = \int d^3v \mathbf{v} f_0 - \tau \int d^3v \mathbf{v} (\mathbf{v} \cdot \nabla f_0) . \quad (6.196)$$

Tasapainossa nopeuden odotusarvo on nolla, eikä virtaa ole,

$$\int d^3v \mathbf{v} f_0 = 0 , \quad (6.197)$$

sillä f_0 on v :n parillinen funktio (ja se on isotrooppinen). Ainoa paikkariippuvuus f_0 :ssa on kertoimena olevassa tiheydessä $n(\mathbf{r})$, joten

$$\nabla f_0 = (\nabla n) f_{\text{MB}}(v) , \quad (6.198)$$

ja virta on

$$\mathbf{j} = -\tau \int d^3v \mathbf{v} (\mathbf{v} \cdot \nabla n) f_{\text{MB}}(v) \quad (6.199)$$

Lausekkeen lukemista ehkä helpottaa vektorien kirjoittaminen komponenttimuodossa,

$$\mathbf{v} \cdot \nabla n = \sum_{k=1}^3 v_k \frac{\partial n}{\partial x_k} , \quad (6.200)$$

missä summa on yli karteesisien komponenttien. Virtavektorin i :s komponentti on

$$j_i = -\tau \int d^3v v_i \sum_{k=1}^3 v_k \frac{\partial n}{\partial x_k} f_{\text{MB}}(v) = -\tau \sum_{k=1}^3 \frac{\partial n}{\partial x_k} \int d^3v v_i v_k f_{\text{MB}}(v) . \quad (6.201)$$

MB-nopeusjakauma $f_{\text{MB}}(v)$ on parillinen funktio, joten integraalista jää vain termi $k = i$,

$$\int d^3v v_i^2 f_{\text{MB}}(v) = \int dv_1 dv_2 dv_3 v_i^2 f_{\text{MB}}(v) = \frac{1}{3} \int d^3v v^2 f_{\text{MB}}(v) , \quad (6.202)$$

missä viimeinen muoto seuraa siitä, että kaikki vaihtoehdot $v_i^2 = v_1^2$, $v_i^2 = v_2^2$ ja $v_i^2 = v_3^2$ antavat saman tuloksen, joten voimme ottaa kolmasosan niiden summasta $v_1^2 + v_2^2 + v_3^2 := v^2$. Integraali on nopeuden neliön odotusarvo MB-nopeusjakaumassa,

$$\int d^3v v^2 f_{\text{MB}}(v) := \langle v^2 \rangle_{\text{MB}} = \frac{3k_B T}{m} , \quad (6.203)$$

joten virran lausekkeeksi saadaan

$$j_i = -\frac{\tau}{3} \frac{\partial n}{\partial x_i} \langle v^2 \rangle_{\text{MB}} = -\frac{\tau k_B T}{m} \frac{\partial n}{\partial x_i} , \quad (6.204)$$

eli vektorimuodossa

$$\mathbf{j} = -\frac{\tau k_B T}{m} \nabla n . \quad (6.205)$$

Vertaamalla tätä Fickin lakiin (6.34),

$$\mathbf{j} = -D \nabla n , \quad (6.206)$$

saamme diffuusiovakion arvoksi

$$D = \frac{\tau k_B T}{m} . \quad (6.207)$$

6.3.2 Lämmönjohtavuus

Tiheys on vakio, mutta systeemissä on pieniä lämpötilavaihteluja, $T = T(\mathbf{r})$. Lämpö on energian siirtoa, tässä tapauksessa **liike-energian virtausta**. Lämmönjohtavuuteen ei sisällytetä aineen keskimääräistä liikettä, asetetaan $\mathbf{v}_0(\mathbf{r}) = 0$.¹⁷ Tasapainotiheys on (ks. (6.84))

$$f_0(\mathbf{r}, \mathbf{v}) = n(\mathbf{r}) \left(\frac{m}{2\pi k_B T(\mathbf{r})} \right)^{3/2} e^{-\frac{mv^2}{2k_B T(\mathbf{r})}}. \quad (6.208)$$

Relaksaatioaika-approksimaatiossa $f = f_0 + f'$, missä f' saadaan jälleen kaavasta (6.180) (ulkoisia voimia ei ole, $\dot{p} = 0$). Lämpövuoto, oikeastaan lämpövuon tiheys, $\mathbf{j}_q(\mathbf{r})$ on

$$\mathbf{j}_q = \int d^3v \underbrace{\mathbf{v} \left(\frac{1}{2}mv^2 \right)}_{\text{liike-energiavirta}} f(\mathbf{r}, \mathbf{v}, t) = \int d^3v \underbrace{\mathbf{v} \left(\frac{1}{2}mv^2 \right)}_{=0} f_0 + \int d^3v \mathbf{v} \left(\frac{1}{2}mv^2 \right) f' \quad (6.209)$$

$$= -\tau \int d^3v \mathbf{v} \left(\frac{1}{2}mv^2 \right) \mathbf{v} \cdot \nabla f_0. \quad (6.210)$$

Tehtävänä on laskea ∇f_0 ; siinä paikkariippuvuutta on lämpötilassa $T(\mathbf{r})$ ja tiheydessä $n(\mathbf{r})$. Ensi silmäyksellä voisi kuvitella, että vain $T(\mathbf{r})$ tuottaa lämpötilagradientin, mutta osoittautuu, että aineen tilayhtälön vuoksi myös $n(\mathbf{r})$ tuottaa lämpötilagradientin! Lasketaan näistä kahdesta osasta tulevat lämpövuot erikseen.

Eksplisiittisestä $T(\mathbf{r})$ -riippuvuudesta johtuva lämpötilagradientti ja lämpövuoto

Oletetaan hetki, että aine on homogeenista, eli että tiheys n on vakio. Palaamme tähän lopuksi. Silloin paikkariippuvuutta f_0 :ssa on vain lämpötilassa $T(\mathbf{r})$. Jakauman gradientti on

$$\nabla f_0 = \frac{\partial f_0}{\partial T} \nabla T, \quad (6.211)$$

joten lämpövuoto on

$$\mathbf{j}_q = -\tau \int d^3v \mathbf{v} \left(\frac{1}{2}mv^2 \right) (\mathbf{v} \cdot \nabla T) \frac{\partial f_0}{\partial T}. \quad (6.212)$$

Tässä esiintyy derivaatta

$$\frac{\partial f_0}{\partial T} = -\frac{3}{2} T^{5/2} n \left(\frac{m}{2\pi k_B} \right)^{3/2} e^{-\frac{mv^2}{2k_B T}} + \frac{mv^2}{2k_B T^2} n \left(\frac{m}{2\pi k_B T} \right)^{3/2} e^{-\frac{mv^2}{2k_B T}} \quad (6.213)$$

$$= \left[-\frac{3}{2T} + \frac{mv^2}{2k_B T^2} \right] f_0. \quad (6.214)$$

¹⁷ Aineen keskimääräinen virtaus ei varsinaisesti ole aineen ominaisuus.

Lämpövuoto saadaan muotoon

$$\mathbf{j}_q = -\tau \int d^3v \mathbf{v} \left(\frac{1}{2} m v^2 \right) (\mathbf{v} \cdot \nabla T) \left[-\frac{3}{2T} + \frac{m v^2}{2k_B T^2} \right] f_0 . \quad (6.215)$$

Komponenttimuodossa (samaa tapaan kuin edellä diffuusiolaskuissa, $i, k = 1, 2, 3$)

$$(\mathbf{j}_q)_i = -\tau \int d^3v v_i \left(\frac{1}{2} m v^2 \right) \left(\sum_k v_k \frac{\partial T}{\partial x_k} \right) \left[-\frac{3}{2T} + \frac{m v^2}{2k_B T^2} \right] f_0 \quad (6.216)$$

$$= -\tau \frac{1}{2} m \frac{\partial T}{\partial x_i} \int d^3v v_i^2 \left[-\frac{3v^2}{2T} + \frac{m v^4}{2k_B T^2} \right] f_0 , \quad (6.217)$$

koska integrandi on parillinen vain jos $k = i$. Kaikki komponentit $i = 1, 2, 3$ antavat saman tuloksen, joten voimme korvata integraalissa $v_i^2 \rightarrow v^2/3$,

$$(\mathbf{j}_q)_i = -\tau \frac{1}{6} m \frac{\partial T}{\partial x_i} \int d^3v \left[-\frac{3v^4}{2T} + \frac{m v^6}{2k_B T^2} \right] f_0 \quad (6.218)$$

$$= -\tau \frac{1}{6} m n \frac{\partial T}{\partial x_i} \left[-\frac{3}{2T} \langle v^4 \rangle_{\text{MB}} + \frac{m}{2k_B T^2} \langle v^6 \rangle_{\text{MB}} \right] , \quad (6.219)$$

missä $\langle \dots \rangle_{\text{MB}}$ on laskettu Maxwell-Boltzmann jakaumassa. Pienen laskennan jälkeen saa tulokset

$$\langle v^4 \rangle_{\text{MB}} = 15 \left(\frac{k_B T}{m} \right)^2 , \quad \langle v^6 \rangle_{\text{MB}} = 105 \left(\frac{k_B T}{m} \right)^3 . \quad (6.220)$$

Lämpövuoto on

$$(\mathbf{j}_q)_i = -\tau \frac{1}{6} m \frac{\partial T}{\partial x_i} \left[-\frac{3n k_B^2 T}{2m^2} 15 + \frac{n k_B^2 T}{2m^2} 105 \right] = -\frac{5\tau n k_B^2 T}{m} \frac{\partial T}{\partial x_i} , \quad (6.221)$$

ja vektorimuodossa

$$\mathbf{j}_q = -\frac{5\tau n k_B^2 T}{m} \nabla T \quad \mathbf{1. \text{ osa lämpövuosta} .} \quad (6.222)$$

Tiheysgradientista johtuva lämpötilagradientti ja lämpövuoto

Koska kaasu on harvaa, on sen paine ideaalikaasulain mukainen $P = nk_B T$. Mekaanisessa tasapainossa paineen pitää olla sama kaikkialla, joten jos kaasussa on tiheysgradientti, on siinä oltava myös lämpötilagradientti. Gradienttien välinen relaatio on

$$\nabla P = (\nabla n)k_B T + nk_B(\nabla T) = 0 \quad \text{mekaaninen tasapaino} \quad (6.223)$$

$$\Leftrightarrow \nabla n = -\frac{n}{T} \nabla T . \quad (6.224)$$

Tasapainotiheyden gradientti on

$$\nabla f_0 = \frac{\partial f_0}{\partial n} \nabla n = f_{\text{MB}} \nabla n , \quad (6.225)$$

ja lämpövuoto on

$$\mathbf{j}_q = -\tau \int d^3 v \mathbf{v} \left(\frac{1}{2} m v^2 \right) (\mathbf{v} \cdot \nabla n) \frac{\partial f_0}{\partial n} = \frac{\tau m n}{2T} \int d^3 v \mathbf{v} v^2 (\mathbf{v} \cdot \nabla T) f_{\text{MB}} \quad (6.226)$$

$$= \frac{\tau m n}{2T} \frac{1}{3} \nabla T \int d^3 v v^4 f_{\text{MB}} = \tau \frac{m n}{2T} \frac{1}{3} \nabla T \langle v^4 \rangle_{\text{MB}} , \quad (6.227)$$

ja saadaan

$$\mathbf{j}_q = \frac{5\tau n k_B^2 T}{2m} \nabla T \quad \text{2. osa lämpövuosta .} \quad (6.228)$$

Tämä kumoaa puolet aiemmin saadusta lämpövuosta, joka oli $\mathbf{j}_q = -\frac{5\tau n k_B^2 T}{m} \nabla T$, joten lopullinen lämpövuoto on

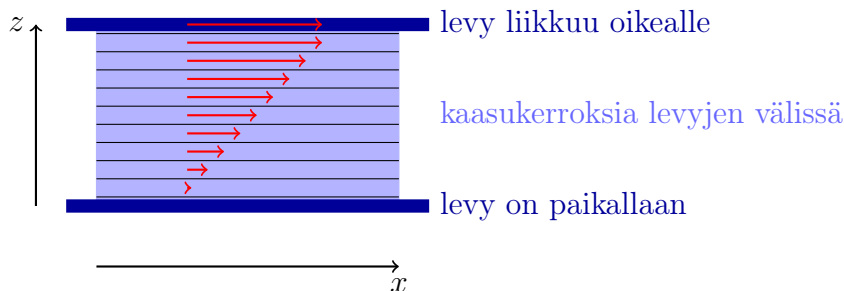
$$\mathbf{j}_q = -\frac{5\tau n k_B^2 T}{2m} \nabla T \quad \text{lämpövuoto .} \quad (6.229)$$

Vertaamalla tulosta Fourierin lakiin $\mathbf{j}_q = -\kappa \nabla T$ saadaan

$$\kappa = \frac{5\tau n k_B^2 T}{2m} \quad \text{lämmönjohtavuus .} \quad (6.230)$$

6.3.3 Viskositeetti

Viskositeetti kuvaa aineen kykyä siirtää liikemäärää, samaan tapaan kuin lämmönjohtavuus kuvaa aineen kykyä siirtää energiaa lämpönä. Nyt $\nabla n = 0$ ja $\nabla T = 0$, mutta aine virtaa *makroskooppisesti* eri nopeudella eri paikoissa. Alla tehtävä tarkastelu pätee fluideille yleensä, mutta puhun silti kaasusta. Tarkastellaan kaasua kahden levyn välissä, ylempi levy liikkuu oikealle, alempi on paikallaan. Levyn ja kaasun välinen kitka vetää yläreunalla kaasua levyn mukana, mutta tullessa alaspäin kaasun liike oikealle on hitaampaa.



Kaasun makroskooppinen liike on keskimääräinen virtausnopeus $v_0(\mathbf{r})$, nyt siis

$$\mathbf{v}_0 = u_x(z)\hat{\mathbf{e}}_x . \quad (6.231)$$

Tarkastellaan yhtä kaasukerrosta, “keskikerrosta”, ja sen ylä- ja alapuolella olevan kerroksen liikettä.

Alapuolella oleva kerros liikkuu hitaammin x -suuntaan, ja kerrosten välinen kitka pyrkii hidastamaan keskikerroksen liikettä. Vastaavasti yläpuolella oleva kerros liikkuu nopeammin, ja kerrosten välinen kitka pyrkii nopeuttamaan keskikerroksen liikettä. Kerrosten välistä kitkaa kuvaa **leikkausjännitys** (*shear stress*), joka on **pinnan suuntainen voima** pintayksikköä kohti. Leikkausjännitys on voima, joka tarvittaisiin pitämään kerros liikkeessä kitkasta huolimatta. Leikkausjännitys lasketaan pintayksikköä kohti, sillä kokonaisvoima riippuu kerrosten toisiaan vasten olevasta pinta-alasta, eikä pinta-ala ole tarkasteltavan aineen ominaisuus. Vaikka leikkausjännitys on voima, se ei ole sama kuin paine, koska leikkausjännitys on pinnan suuntaan, kun taas paine suuntautuu pintaa vastaan kohtisuoraan suuntaan. Seuraavaksi meidän pitää kirjoittaa tämä kaavoiksi ja määritellä tarkemmin, mistä leikkausjännitys syntyy.

Leikkausjännityksen aiheuttaa kerroksesta toiseen siirtyvä liikemäärä, jota kuvaa liikemäärävirtatiheys $(\mathbf{j}_p)_{zx}$, missä indeksi zx kertoo, että kyseessä on ylöspäin siirtyvä ja oikealle suuntautuva liikemäärävirtatiheys. Leikkausjännityksen suunta määritellään vastakkaiseksi liikemäärävirtatiheyden kanssa. Kuvan tilanteessa ylöspäin siirtyy ylemmän kerroksen liikettä jarruttava liikemäärävirta, joten kerroksen liikkeen ylläpitämiseen tarvittaisiin kiihdyttävä leikkausjännitys. Oleellista on, että me *osamme laskea* liikemäärävirran.

Leikkausjännitys $F_{zx} \equiv -(\mathbf{j}_p)_{zx}$ liikemäärävirtatiheys

Liikemäärävirran (ja leikkausjännityksen) suuruus riippuu kerrosten nopeuserosta, sillä jos nopeusero häviää, häviää myös liikemäärävirta. Jos kerrosten paksuus on Δz , niin kerrosten nopeusero on

$$u_x(z + \Delta z) - u_x(z) \approx \frac{du_x}{dz} \Delta z, \quad (6.232)$$

joten yksinkertaisin arvaus on, että ylöspäin siirtyvä liikemäärävirtatiheys on suoraan verrannollinen nopeuseroon,

$$(\mathbf{j}_p)_{zx} = -\eta \frac{du_x}{dz} \quad \text{Newtonin laki viskositeetille,} \quad (6.233)$$

missä η on **(dynaaminen) viskositeetti** (*dynamic viscosity*). Liikkuvan levyn avulla määritettyä viskositeettia nimitetään myös **leikkausviskositeetiksi** (*shear viscosity*). Miinusmerkki johtuu siitä, että kuvan tapauksessa $\frac{du_x}{dz} > 0$, joten ylöspäin siirryttäessä kerrokseen suuntautuu sen liikettä jarruttava liikemäärävirta, ja tätä vastustamaan tarvittaisiin vastakkaisuuntainen leikkausjännite.¹⁸

18. Fluideissa jännitys on tensori, tässä tarkasteltu voima pintayksikköä kohti on jännitystensoren komponentti.

Viskositeetti keskimääräisen vapaan matkan ℓ funktiona

Lasketaan aluksi viskositeetti kaasukerroksissa siirtyvän liikemäärän avulla käyttämättä relaksaatioaika-approksimaatiota. Hiukkasia siirtyy ylöspäin pintayksikön läpi aikayksikössä määrä

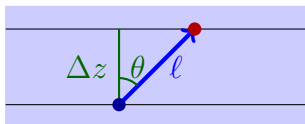
$$fv_z d^3v . \quad (6.234)$$

Jos hiukkanen lähtee korkeudelta z ja törmää toiseen hiukkaseen korkeudella $z + \Delta z$, niin se tuo mukanaan oikealle suuntautuvaa liikemäärää määrän

$$\Delta p_x = m(u_x(z) - u_x(z + \Delta z)) \approx -m \frac{du_x}{dz} \Delta z . \quad (6.235)$$

Jos hiukkanen kulki keskimääräisen vapaan matkan ℓ ja nousi kulmassa θ , niin

$$\Delta z = \ell \cos(\theta) . \quad (6.236)$$



Kulma θ on välillä $[0, \pi]$, ja se ottaa huomioon kerrokseen ylhäältä ja alhaalta tulevat hiukkaset. Kaasukerrokseen siirtyvä liikemäärävirta on

$$(\mathbf{j}_p)_{zx} = \int d^3v v_z f \Delta p_x = - \left[m\ell \int d^3v v_z \cos(\theta) f \right] \frac{du_x}{dz} . \quad (6.237)$$

Viskositeetti on Newtonin lain (6.233) mukaan hakasuluissa oleva kerroin,

$$\eta = m\ell \int d^3v v_z \cos(\theta) f . \quad (6.238)$$

Tästä pääsee eteenpäin tekemällä seuraavanlainen oletus: jos virtaus on hidasta hiukkasten lämpöliikkeeseen verrattuna, eli $u_x(z) \ll \langle v \rangle_{\text{MB}}$, niin saamme melko tarkan tuloksen käyttämällä integraalissa virtaavan kaasun tiheyden f sijaan paikallaan olevan kaasun tiheyttä $n f_{\text{MB}}$,

$$f \approx n f_{\text{MB}} = n \left(\frac{m}{2\pi k_B T} \right)^{3/2} e^{-\frac{mv^2}{2k_B T}} . \quad (6.239)$$

Pallokoordinaateissa $v_z = v \cos(\theta)$ ja

$$\eta \approx m\ell \int d^3v v_z \cos(\theta) n f_{\text{MB}} = m\ell n 2\pi \int dv v^2 v f_{\text{MB}} \underbrace{\int_0^\pi d\theta \sin(\theta) \cos^2(\theta)}_{2/3} \quad (6.240)$$

$$= \frac{1}{3} m\ell n 4\pi \int dv v^2 v f_{\text{MB}} = \frac{1}{3} m\ell n \underbrace{\int d^3v v f_{\text{MB}}}_{\langle v \rangle_{\text{MB}}} . \quad (6.241)$$

Saamme tuloksen

$$\eta = \frac{1}{3} m \ell n \langle v \rangle_{\text{MB}} = \frac{1}{3} m \ell n \left(\frac{6k_B T}{\pi m} \right)^{1/2}. \quad (6.242)$$

Viskositeetti relaksaatioaika-approksimaatiossa

Kaasukerrokseen siirtyvä liikemäärävirta on sama kuin edellä saatu,

$$(\mathbf{j}_p)_{zx} = \int d^3 v v_z f \Delta p_x. \quad (6.243)$$

Kukin hiukkanen kuljettaa oikealle suuntautuvaa liikemäärää määrän

$$\Delta p_x = m v_x, \quad (6.244)$$

ja sijoittamalla $f = f_0 + f'$ saamme liikemäärävirraksi relaksaatioaika-approksimaatiossa

$$(\mathbf{j}_p)_{zx} = \underbrace{m \int d^3 v v_z v_x f_0}_{=0} + m \int d^3 v v_z v_x \underbrace{f'}_{-\tau \mathbf{v} \cdot \nabla f_0}, \quad (6.245)$$

missä ensimmäinen integraali häviää, koska tasapainossa ei ole liikemäärävirtaa. Tämä sievenee muotoon

$$(\mathbf{j}_p)_{zx} = -\tau m \int d^3 v v_z v_x \frac{\partial f_0}{\partial z}, \quad (6.246)$$

koska f_0 riippuu vain koordinaatista z , ja derivaatta on

$$\frac{\partial f_0}{\partial z} = -f_0 \frac{\partial}{\partial z} \left[\frac{m(\mathbf{v} - u_x(z)\hat{\mathbf{e}}_x)^2}{2k_B T} \right] = -\frac{m}{2k_B T} f_0 \frac{\partial}{\partial z} [v^2 - 2v_x u_x(z) + u_x(z)^2] \quad (6.247)$$

$$= \frac{m}{k_B T} f_0 (v_x - u_x(z)) \frac{du_x}{dz}. \quad (6.248)$$

Sijoitus virran lausekkeeseen ($u'_x(z)$ ei riipu v :stä, joten sen voi ottaa ulos integraalista),

$$(\mathbf{j}_p)_{zx} = -\frac{\tau m^2}{k_B T} u'(z) \int d^3 v v_x v_z^2 (v_x - u_x(z)) f_0 \quad (6.249)$$

$$= -\frac{\tau m^2}{k_B T} n u'(z) \int d^3 v v_x v_z^2 (v_x - u_x(z)) \left(\frac{m}{2\pi k_B T} \right)^{3/2} e^{-\frac{m(\mathbf{v} - u_x(z)\hat{\mathbf{e}}_x)^2}{2k_B T}}, \quad (6.250)$$

ja tekemällä muuttujanvaihto $\mathbf{v} \rightarrow \mathbf{v} + u_x(z)\hat{e}_x$ saadaan

$$(\mathbf{j}_p)_{zx} = -\frac{\tau m^2}{k_B T} n \frac{du}{dz} \int d^3v v_z v_x^2 \left(\frac{m}{2\pi k_B T} \right)^{3/2} e^{-\frac{m(v_x^2 + v_y^2 + v_z^2)}{2k_B T}}. \quad (6.251)$$

Integraali on helppo hajottaa ($d^3v = dv_x dv_y dv_z$),

$$\begin{aligned} & \int dv_x v_x^2 \left(\frac{m}{2\pi k_B T} \right)^{1/2} e^{-\frac{mv_x^2}{2k_B T}} \times \int dv_y \left(\frac{m}{2\pi k_B T} \right)^{1/2} e^{-\frac{mv_y^2}{2k_B T}} \times \int dv_z v_z^2 \left(\frac{m}{2\pi k_B T} \right)^{1/2} e^{-\frac{mv_z^2}{2k_B T}} \\ &= \langle v_x^2 \rangle_{\text{MB}} \times 1 \times \langle v_z^2 \rangle_{\text{MB}} = (\langle v_z^2 \rangle_{\text{MB}})^2. \end{aligned} \quad (6.252)$$

Koska $\langle v_z^2 \rangle_{\text{MB}} = k_B T/m$, on virta Newtonin yhtälön (6.233) muotoa,

$$(\mathbf{j}_p)_{zx} = -\frac{\tau m^2}{k_B T} n u'(z) \left(\frac{k_B T}{m} \right)^2 = -\tau k_B T n \frac{du}{dz} := -\eta \frac{du}{dz}, \quad (6.253)$$

ja saamme dynaamiselle viskositeetille tuloksen¹⁹

$$\eta = \tau k_B T n. \quad (6.254)$$

Tästä voi laskea myös kaasun **kinemaattisen viskositeetin** (*kinematic viscosity*) ν ,

$$\nu := \frac{\eta}{\rho} = \frac{\eta}{mn} = \frac{\tau k_B T}{m}. \quad (6.255)$$

19. Tuloksen voi kirjoittaa myös paineen avulla, koska harvalle kaasulle $P = nk_B T$.

Yhteenveto virroista, $f := f(\mathbf{r}, \mathbf{v}, t)$

$$\mathbf{j} = \int d^3v \mathbf{v} f \quad \text{ainevirta} \Rightarrow \text{diffuusio} \quad (6.259)$$

$$\mathbf{j}_q = \int d^3v \mathbf{v} \left(\frac{1}{2} m v^2 \right) f \quad \text{liike-energiavirta} \equiv \text{lämpövuoto} \Rightarrow \text{lämmönjohtavuus} \quad (6.260)$$

$$(\mathbf{j}_p)_{zx} = \int d^3v v_z (m v_x) f \quad \text{liikemäärävirta} \Rightarrow \text{viskositeetti} \quad (6.261)$$

Kuljetuskertoimet relaksaatioaika-approksimaatiossa

Kootaan relaksaatioaika-approksimaation tulokset:

$$D = \frac{\tau k_B T}{m} \quad (6.262)$$

$$\kappa = \frac{5\tau n k_B^2 T}{m} \quad (6.263)$$

$$\eta = \tau k_B T n \quad (6.264)$$

$$\nu = \frac{\tau k_B T}{m} . \quad (6.265)$$

Voimme ottaa esim. D :n tunnetuksi ja lausua muut sen avulla,

$$\kappa = 5mnD = 5\rho D \quad (6.266)$$

$$\eta = m^2 n D = \rho m D \quad (6.267)$$

$$\nu = D . \quad (6.268)$$

Relaksaatioaika-approksimaatiossa kinemaattinen viskositeetti on sama kuin diffuusiokerroin. Jos D ja ρ ovat tunnettuja, voi viskositeetin mittauksella selvittää kaasumolekyylien massan m .

Riippuko viskositeetti tiheydestä?

Aiemmin saatiin viskositeetille kaava (6.242),

$$\eta = \frac{1}{3} m \ell n \left(\frac{6k_B T}{\pi m} \right)^{1/2} = \frac{1}{3} \ell \rho \left(\frac{6k_B T}{\pi m} \right)^{1/2} , \quad (6.269)$$

Jos tiheys puolittuu, niin liikemäärävirran aiheuttavien hiukkasten määrä puolittuu. Samalla ne kuitenkin matkaavat keskimäärin kaksi kertaa kauemmas ennen törmäystä ja niillä on kaksi kertaa suurempi liikemäärä:

Viskositeetti ei riipu massatiheydestä ρ .

Myös tarkempi Boltzmannin yhtälön käsittely Chapman-Enskog teorialla osoittaa, ettei kaasujen viskositeetti riipu tiheydestä. Sama pätee varsin hyvin myös nesteille.²⁰

Tyypillinen tapaus:

Kaasu	Neste
heikko hiukkasten välinen vuorovaikutus	voimakas hiukkasten välinen vuorovaikutus
viskositeetti ei riipu tiheydestä	viskositeetti ei riipu tiheydestä
viskositeetti kasvaa , kun T kasvaa	viskositeetti pienenee , kun T kasvaa

Kaasun ja nesteen viskositeetilla on päinvastainen lämpötilariippuvuus. Viskositeetti mittaa liikemäärän siirtymistä aineessa. Kaasuissa liikemäärä siirtyy kaasumolekyylien törmäyksien seurauksena, ja lämpötilan noustessa törmäyksiä aikayksikössä on enemmän, siksi kaasun viskositeetti kasvaa. **Kaasun viskositeetti johtuu kaasumolekyylien törmäyksistä.** Myös nesteissä molekyylien törmäykset siirtävät liikemäärää ja lämpötilan noustessa törmäyksiä on enemmän, mutta nesteissä on tämän lisäksi voimakas molekyylien välinen vuorovaikutus, jonka merkitys *vähenee* lämpötilan kasvaessa. Molekyylien välisestä vuorovaikutuksesta johtuva viskositeetti on törmäyksistä johtuvaa suurempi, joten nettovaikutuksena lämpötilan nousu pienentää nesteen viskositeettia. **Nesteen viskositeetti johtuu enimmäkseen molekyylien välisestä vuorovaikutuksesta.** Lämmitetty neste virtaa herkemmin, esim. moottoriöljy tai hunaja.

Matala viskositeetti johtaa helposti turbulenssiin. Perry L. Johnson²¹ kuvailee tilannetta näin:

The low viscosities of common fluids such as air and water ($\nu_{\text{air}} = 10^{-5} \text{ m}^2/\text{s}$ and $\nu_{\text{water}} = 10^{-6} \text{ m}^2/\text{s}$) explain why turbulent flows with a wide range of scales are encountered frequently in science and engineering.

Hän jatkaa kuvailemalla turbulenssille ominaista *energiakaskadia*, liike-energian nopeaa siirtymistä suuresta mittakaavasta yhä pienempään, kunnes viskositeetti lopulta estää vielä pienemmän mittakaavan liikkeen synnyn, ja energia levittäytyy (dissipoituu) aineessa lämpönä. Tällä prosessilla turbulenti virtaus muuttaa suuren mittakaavan liike-energiaa lämmöksi paljon nopeammin kuin tasainen laminaarinen virtaus.

20. Ainakaan viskositeetti ei ole verrannollinen tiheyteen, jos esim. kaataa öljyä veteen, niin se se kelluu, joten öljyn tiheys on pienempi kuin veden, silti öljyn viskositeetti on suurempi kuin veden.

21. Physics Today, April 2021 Issue, p. 46.

6.3.4 Supranesteen viskositeetti

Vuonna 1937 Pjotr Kapitsa, ja toisaalla John Allen ja Don Misener osoittivat, että He^4 muuttuu matalassa lämpötilassa supranesteeksi. Supranesteen viskositeetti on nolla ja siksi se voi virrata ohuiden kapillaarien läpi kitkatta, toisin sanoen supranesteen ja seinämien välillä ei siirry liikemäärää eikä energiaa. Neste ottaa vastaan liikemäärää ja energiaa synnyttämällä alkeiseksitaatioita, joita voi kuvata kvasihiukkasina - esim. fononeina - joilla on liikemäärä \mathbf{p} ja energia $\epsilon(p)$. Kvasihiukkasten syntyminen on se mekanismi, jolla energiaa dissipoituu nesteeseen ja synnyttää kitkaa kapillaarin ja nesteen välille.

Tarkastellaan nesteen virtausta kapillaarissa lämpötilassa $T = 0$.²² Nesteen lepokoordinaatistossa kapillaari liikkuu nopeudella $-\mathbf{v}$, ja jotta neste alkaisi liikkua kapillaarin mukana, pitäisi nesteeseen syntyä kvasihiukkasia, joilla on liikemäärä \mathbf{p} ja energia $\epsilon(p)$. Liikemäärän siirtyminen kapillaarista nesteeseen tarkoittaa, että nesteellä on nollasta poikkeava viskositeetti.

Kapillaarin lepokoordinaatistossa neste liikkuu nopeudella \mathbf{v} , ja jos nesteessä on yksi kvasihiukkanen, niin nesteen kokonaisenergia on

$$E = \underbrace{\epsilon(p) + \mathbf{p} \cdot \mathbf{v}}_{\text{kvasihiukkasen energia}} + \underbrace{\frac{1}{2} M v^2}_{\text{nesteen liike-energia}}, \quad (6.270)$$

missä M on nesteen massa. Lisätermi $\mathbf{p} \cdot \mathbf{v}$ tulee Galilein muunnoksesta, fononeille tämä olisi Doppler-siirtymä.

²² Abrikosov, Gorkov ja Dzyaloshinski, *Methods of Quantum Field Theory in Statistical Physics*, Prentice Hall (1963).

Galilein muunnos nesteen lepokoordinaatiston K suhteen x -suuntaan vakionopeudella $-v$ liikkuvaan kapillaarin lepokoordinaatistoon K' on ($t' = t$)

$$x' = x + vt \Rightarrow \frac{dx'}{dt} = \frac{dx}{dt} + v . \quad (6.271)$$

M -massaisen nesteen liikemäärä ja energia kapillaarin lepokoordinaatistossa ovat (\hat{e}_x on x -suuntainen yksikkövektori)

$$\mathbf{P}' = M \frac{dx'}{dt} \hat{e}_x = M \left(\frac{dx}{dt} + v \right) \hat{e}_x = \mathbf{P} + M\mathbf{v} \quad (6.272)$$

$$E' = \frac{(P')^2}{2M} = \frac{(\mathbf{P} + M\mathbf{v})^2}{2M} = \frac{P^2}{2M} + \mathbf{P} \cdot \mathbf{v} + \frac{1}{2}Mv^2 = E + \mathbf{P} \cdot \mathbf{v} + \frac{1}{2}Mv^2 . \quad (6.273)$$

Jos nesteeseen syntyy kvasihiukkanen liikemäärällä \mathbf{p} ja energialla ϵ , niin kapillaarin lepokoordinaatistossa nesteen energia on

$$E' = (E + \epsilon) + (\mathbf{P} + \mathbf{p}) \cdot \mathbf{v} + \frac{1}{2}Mv^2 = E + \mathbf{P} \cdot \mathbf{v} + \frac{1}{2}Mv^2 + \epsilon + \mathbf{p} \cdot \mathbf{v} , \quad (6.274)$$

joten kvasihiukkasen syntyminen liikkuvaan nesteeseen vaatii energian $\epsilon + \mathbf{p} \cdot \mathbf{v}$. Termi $\mathbf{p} \cdot \mathbf{v}$ on Doppler-siirtymä.

Landaun mukaan kvasihiukkanen voi syntyä vain jos se alentaa energiaa,

$$\epsilon(p) + \mathbf{p} \cdot \mathbf{v} < 0 , \quad (6.275)$$

ja näin voi tapahtua jos \mathbf{p} ja \mathbf{v} ovat vastakkaisiin suuntiin, ²³

$$\epsilon(p) - pv < 0 \Leftrightarrow v > \frac{\epsilon(p)}{p} := v_{\text{crit}} \quad \text{Landaun rajanopeus} . \quad (6.276)$$

Jos neste virtaa rajanopeutta hitaammin, ei nesteeseen voi syntyä kvasihiukkasia, eikä nesteen liikemäärä voi muuttua: nesteen viskositeetti on nolla ja se on supranestettä. ²⁴

Äärellisessä lämpötilassa kvasihiukkasia voi syntyä termisinä virityksinä, vaikka energia $\epsilon(p) + \mathbf{p} \cdot \mathbf{v}$ olisikin positiivinen. Voidaan kuitenkin osoittaa, että osa nesteestä voi silti olla supranestettä; ks. lisätietoja.

Supranesteisyydessä on kvasihiukkasten eksitaatiospektri suuressa roolissa. Spektrin ei tarvitse alkaa äärellisestä energiasta, riittää kun $\epsilon(p)/p > 0$.

23. Jos kapillaarin lepokoordinaatistossa neste virtaa oikealle, niin nesteen virtausta jarruttavan kvasihiukkasen liikemäärä on vasemmalle.

24. Yksinkertaisen kuvauksen perusteella rajanopeutta nopeammassa virtauksessa kvasihiukkasia pitäisi alkaa syntyä rajatta, joten niiden käsittely vuorovaikuttamattomina ei voi olla täysin oikein. Kvasihiukkasen vuorovaikutuksia ovat tutkineet teoreettisesti L. Pitaevskii, JETP Lett. 39 (1984), sekä G. Baym ja C. Pethick, Phys. Rev. A 86, 023602 (2012). Tulos on oleellisesti se, että jos kvasihiukkaset hylkivät toisiaan, niin eksitaatiospektrin muutos stabiloi supranesteen myös hiukan Landaun rajanopeutta nopeammassa virtauksessa.

He⁴:n tapauksessa eksitaatiospektri on $\epsilon(p) = cp$, kun p on pieni, mutta käy paikallisessa minimissä energiassa $\epsilon_r = 8,6$ K (ns. rotonieksitaatiot) kun $k_r \approx 2 \text{ \AA}^{-1}$, jolloin aallonpituus on suunnilleen keskimääräinen atomin etäisyys naapuriatomista. Rotoniminimistä laskettu rajanopeus on (ks. vihreä suora),

$$v_{\text{crit}} = \frac{\epsilon_r}{\hbar k_r} = \frac{k_B}{\hbar} \frac{8,6 \text{ K}}{2 \text{ \AA}^{-1}} \approx 56 \text{ m/s} . \quad (6.277)$$

Mitattu rajanopeus osoittaa laskelman pitävän varsin hyvin paikkansa, jopa nanokoisissa heliumpisarossa.²⁵

Yllä esitetty kvasihiukkastarkastelu on mielenkiintoinen: missään ei kerrota miten kapillaari vaikuttaa nesteeseen. A. Paris-Mandoki *et al.*²⁶ kuvaa Landaun nerokasta ideaa näin:

A simple and ingenious way to estimate v_{crit} and give a qualitative explanation of the breakdown of superfluidity is provided by the Landau criterion. The Landau criterion is a cornerstone of our understanding of the dynamical behaviour of superfluids, stating that superfluid flow is sustained against external perturbations or defects up to a critical value of the velocity. Its elegance, power and usefulness rely both on simplicity and generality. There is no need to know the specific nature of the perturbation or the characteristics of the defects, no need to know all the microscopic details of the superfluid, and no need to compute the excitation spectrum of the moving system; only the knowledge of the low-energy excitation spectrum $\epsilon(p)$ of the system at rest is required. In Landau's treatment the microscopic description of the dissipation sources is not considered, since the former relies on the determination of the conditions under which the creation of elementary excitations becomes energetically favourable, in contrast to microscopic computations in which the interactions of the superfluid with its environment are explicitly taken into account.

Hieman Landaun rajanopeutta suurempia supranesteen nopeuksia on myös saatu aikaan (ks. aiempi alaviite). L. Pitaevskii on esittänyt, että tällöin ⁴He-nesteen ja kapillaarin rajapinnal-

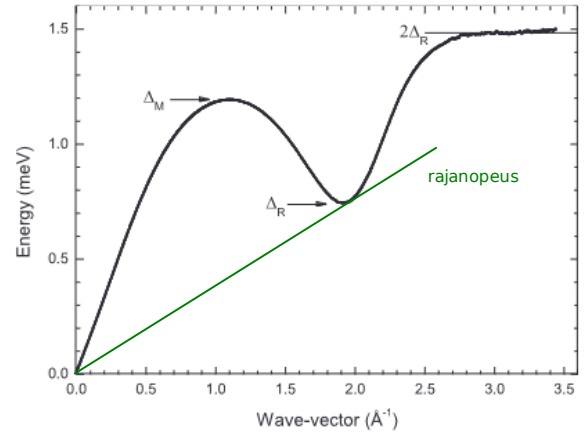


FIG. 1. The dispersion relation of ⁴He at $P = 0$ and $T < 0.1$ K, determined by neutron scattering for wave vectors $k > 0.15 \text{ \AA}^{-1}$ (this work). Below this value: extrapolation of ultrasonic data [40,41]. Error bars are not visible at this scale in most of the range (see Table VI). Δ_M and Δ_R are the maxon and roton energies.

25. Brauer *et al.*, Phys. Rev. Lett. 111, 153002 (2013). Kuvassa He⁴:n mitattu matalan lämpötilan spektri: H. Godfrin *et al.*, Phys. Rev. B 103, 104516 (2021), rajanopeuden osoittava suora on lisätty kuvaan.

26. A. Paris-Mandoki, J. Shearring, F. Mancarella, T. M. Fromhold, A. Trombettoni ja P. Krüger, Nature Sci. Rep., 7, 9070 (2017).

le syntyy liikkeen suuntainen pitkittäinen tiheysoskillaatio; mittausta vaikeuttavat nesteeseen herkästi syntyvät pyörteet.²⁷

Onko BE-kondensaatio sama ilmiö kuin supranesteisyys?

Vertailu BEC vs. supraneste on monisyinen. Rajoitan tarkastelut 3D systeemeihin, koska 2D on omalla tapaa omituinen.

- Supranesteitä kuvataan kaksinestemallilla, jossa osa tiheydestä ρ_n on normaalia nestettä ja osa ρ_s supranestettä, $\rho = \rho_n + \rho_s$ ²⁸. Kaikki aine on supranestettä lämpötilassa $T = 0$. Kaikki bosonit ovat BE-kondensaattissa vain vuorovaikuttamattomassa bosonisysteemissä, mutta eivät vuorovaikuttavassa (He^4 atomeista vain n. 7% on BE-kondensaattissa). Supranesteen tiheyden ρ_s ja kondensaattiosuuden $n_0 = N_0/N$ välillä on selvä epäsuhta, mutta molemmat menevät nolnaan kriittisessä lämpötilassa.
- Vuorovaikuttamattomille bosoneille $\epsilon(p) = p^2/(2m)$, joten Landaun rajanopeus on nolla, ja tämän perusteella vuorovaikuttamattomien hiukkasten BE-kondensaatti ei voisi olla supraneste.
- Lisätiedoissa kuvattu laskelma normaalinesteen tiheydelle ρ_n (myös Landaun käsialaa) vapaan hiukkasen spektrillä antaa tuloksen

$$\rho_n = \zeta(3/2) \left(\frac{mk_B}{2\pi\hbar^2} \right)^{3/2} T^{3/2} \quad \text{Landau: normaalinesteen tiheys,} \quad (6.278)$$

joka on täsmälleen sama kuin BE-kondensoitumattomien hiukkasten tiheys (ks. (4.27)). Tämän perusteella vuorovaikuttamattomien bosonien supranesteen tiheys käyttäytyy juuri niin kuin niiden BE-kondensaattiosuuskin; $\rho_s = N_0/V$.

- BEC on yksihiukkastilan makroskooppinen miehitys, jonka määräävä tekijä on Bose-Einstein statistiikka ja perustila. Supranesteisyys on vuorovaikuttavien hiukkasten monen hiukkasen ilmiö, jonka määräävä tekijä on alkeiseksitaatiot (kvasihiukkaset). En kuitenkaan panisi tälle erolle kovin suurta painoarvoa, sillä statistiikka + Hamilton on molemmissa tarvittava ja riittävä tieto.
- Atomien bosoniluonne on tärkeä supranesteisyydessä, koska bosoninen He^4 muuttuu supranesteeksi lämpötilassa 2,17 K, kun taas fermioninen He^3 neste vasta lämpötilassa 0,001 K, vaikka atomien vuorovaikutus on hyvin tarkkaan sama.²⁹
- Supranesteen virtausnopeus on kvantittunut ja pyörteetön,

$$\oint \mathbf{v}_s \cdot d\mathbf{r} = 2\pi n \quad n = 0, 1, 2, \dots, \quad \nabla \times \mathbf{v}_s = 0, \quad (6.279)$$

27. L. P. Pitaevskii, JETP Lett. 39, 511 (1984). Kapillaari aiheuttaa nesteeseen myös poikittaisen kerrostumisen; muutaman sekunnin kestävä yksinkertainen Monte-Carlo simulaatio osoittaa, että nestettä hylkivä homogeenista ainetta oleva kapillaari aiheuttaa ^4He nesteeseen kerrostumisen, koska ^4He -atomit hylkivät toisiaan (demosin tätä Monte Carlo kurssillani). Siksi myös $\epsilon(k)$, josta rajanopeus lasketaan, poikkeaa hiukan homogeenisen nesteen spektristä, sitä enemmän mitä kapeampi kapillaari.

28. Laszlo Tisza (1938).

29. He^3 transitio on $T_c = 0,002\,491$ K sulamiskäyrällä, korkeammassa paineessa.

mikä johtuu aaltofunktion faasikoherenssista - makroskooppinen määrä atomeja samassa tilassa, eli BEC.

- Laboratoriossa pyörivään ultrakylmien atomien BE-kondensaattiin syntyy Abrikosovin hilan muotoon kvantittuneita pyörteitä tyypin II suprajohteiden tapaan, joten tämän perusteella se on supraneste.³⁰

30. Superfluidity of atomic gases @Cambridge University (UK).

Lisätieto: Supraneste äärellisessä lämpötilassa Koordinaatistossa, jossa neste ei liiku mutta kvasihiukkaset liikkuvat nopeudella \mathbf{v} , on niiden miehityksen odotusarvo

$$n(\epsilon - \mathbf{p} \cdot \mathbf{v}) \approx -(\mathbf{p} \cdot \mathbf{v}) \frac{\partial n(\epsilon)}{\partial \epsilon}, \quad (6.280)$$

jos nopeus on pieni. Tämä pitää paikkansa kunhan $n(\epsilon)$, jakauma liikkumattomassa supranesteessä, on analyyttinen funktio. Esimerkiksi olettamalla kvasihiukkaset vuorovaikuttamattomiksi (bosoneja, joiden lukumäärä ei säily) on

$$n(\epsilon) = \frac{1}{e^{\beta\epsilon(p)} - 1} \quad \text{paikallaan oleva neste}, \quad n(\epsilon - \mathbf{p} \cdot \mathbf{v}) = \frac{1}{e^{\beta(\epsilon(p) - \mathbf{p} \cdot \mathbf{v})} - 1} \quad \text{liikkuva neste}. \quad (6.281)$$

Hitaasti liikkuvien kvasihiukkasten kokonaisliikemäärä on

$$\mathbf{P} = \int \frac{d^3p}{(2\pi\hbar)^3} \mathbf{p} n(\epsilon - \mathbf{p} \cdot \mathbf{v}) \approx - \int \frac{d^3p}{(2\pi\hbar)^3} (\mathbf{v} \cdot \mathbf{p}) \mathbf{p} \frac{\partial n(\epsilon)}{\partial \epsilon} \quad (6.282)$$

$$= -\mathbf{v} \frac{1}{3} \int \frac{d^3p}{(2\pi\hbar)^3} p^2 \frac{\partial n(\epsilon)}{\partial \epsilon} := \mathbf{v} M, \quad (6.283)$$

missä M on kvasihiukkasten mukana liikkuva massa. Matalissa lämpötiloissa tämä voi olla pienempi kuin nesteen koko massa, jolloin osa nesteestä ei liiku kvasihiukkasten mukana; liikkumaton osa on supranestettä.

6.4 Sähkönjohtavuus

Elektronien törmäykset keskenään säilyttävät niiden liikemäärän, joten sähkökentän aiheuttama makroskooppinen liike ei hidastu; siksi ideaalisen elektronikaasun sähkönjohtavuus on ääretön. Vastus johtuu liikemäärästä, jonka elektronit menettävät törmäyksissä epäpuhtausatomeihin, hilavirheisiin ja fononeihin.

Hyvää sähkönjohtavuuden teoriaa ei ole helppo tehdä, eikä näissä luennoissa mennä pintaa syvemmälle. R. Feynman jättää kuuluisissa luennoissaan³¹ johtavuuden vähälle huomiolle; syyksi on arveltu, ettei hän onnistunut kehittämään suprajohtavuuden teoriaa, eikä siksi ollut tyytyväinen silloiseen johtavuusteoriaan ylipäätään.

Druden malli

Käydään lyhyesti läpi klassinen Druden malli³². Mallissa osa elektroneista liikkuu tasaisesti jakautuneiden positiivisesti varautuneiden ionien liikkumattomalla taustalla, systeemi on kokonaisuudessaan varausneutraali. Käytän vapaiden elektronien tiheydelle merkintää n_v .

Tarkastellaan tasavirtajohtavuutta (*DC conductivity*), eli ajasta riippumattoman sähkökentän \mathbf{E} vaikutusta elektronien dynamiikkaan.³³ Elektronien varaus on $-e$, joten sähkökenttä \mathbf{E} vaikuttaa niihin voimalla

$$\mathbf{F} = -e\mathbf{E} . \quad (6.284)$$

Elektronien liikeyhtälö ja sen ratkaisu ovat

$$m\dot{\mathbf{v}} = -e\mathbf{E} \Rightarrow \mathbf{v}(t) = \mathbf{v}(0) - \frac{e}{m}\mathbf{E}t . \quad (6.285)$$

Oletetaan, että hetkellä $t = 0$ elektroni törmää, ja sen nopeuden suunta törmäyksen jälkeen on satunnainen. Seuraava törmäys tapahtuu keskimäärin hetkellä τ_{coll} , joten törmäysten välillä sähkökenttä ehtii antaa elektronille nopeutta kentän suuntaan. Silloin elektronin nopeuden aikakeskiarvo on

$$\bar{\mathbf{v}} = -\frac{e}{m}\mathbf{E}\tau_{\text{coll}} . \quad (6.286)$$

Virtatiheys on (tämä on varausvirtaa)

$$\mathbf{j}_e = -en_v\bar{\mathbf{v}} = \frac{e^2n_v\tau_{\text{coll}}}{m}\mathbf{E} . \quad (6.287)$$

31. R. P. Feynman, R. P. Leighton, M. Sands, *The Feynman Lectures on Physics*, Addison-Wesley (1964).

32. Paul Drude v. 1900.

33. Ajasta riippuvan kentän $\mathbf{E}(t)$ vaikutusta varauksiin kuvaa vaihtovirtajohtavuus (*AC conductivity*), joka on kompleksiluku.

Sähkönjohtavuuden σ määrittelee Ohmin laki

$$\mathbf{j}_e = \sigma \mathbf{E} , \quad (6.288)$$

joten saamme tuloksen

$$\sigma = \frac{e^2 n_v \tau_{\text{coll}}}{m} \quad \text{Druden mallin johtavuus .} \quad (6.289)$$

Vapaiden elektronien tiheys n_v ja törmäysaika τ_{coll} ovat fenomenologisia parametreja, joiden arvo pitää päätellä muuta kautta.

Vain fermipinnan lähellä olevat elektronit voivat kuljettaa virtaa, joten periaatteessa n_v voisi olla valenssielektronien tiheys, tosin Druden aikaan ei edes atomien olemassaolo ollut kaikille selviä. Malli ei tunne vyörakennetta, eikä kuvaa aukkojohtavuutta.

Druden mallissa keskimääräisen vapaan matkan pitäisi olla atomien etäisyyden suuruusluokaa, mutta myöhemmissä kokeissa on havaittu monta kertaluokaa pitempiä vapaita matkoja, joten mallin τ_{coll} on selvästi liian pieni.

Druden mallin ajatusmaailma perustuu Boltzmannin kineettiseen kaasuteoriaan, ja elektroneja käsitellään Maxwell-Boltzmann statistiikalla. Maxwell-Boltzmann nopeusjakauma ennustaisi elektroneille nopeuden, joka sekin on kertaluokkaa liian pieni.

Mallin perusteella voi laskea myös metallien lämpökapasiteetin, ja sen pitäisi olla sitä suurempi, mitä enemmän vapaita elektroneja aineessa on. Silti useiden kiinteiden aineiden huoneenlämpötilan lämpökapasiteetti onkin miltei sama ja noudattaa Dulong-Petit lakia.

Kaiken kaikkiaan Druden mallin ennuste saattaa olla monta kertaluokkaa pielessä. Tilanteissa, joissa Druden malli toimii, se toimii sattumalta, koska kertaluokkaa liian suuri suure kerrotaan kertaluokkaa liian pienellä suurella. Druden mallin puutteiden vuoksi kehitettiin ns. semiklasinen malli, jota käsitellään seuraavaksi.

Semiklassinen malli

Nimitystä “johtavuuden semiklassinen malli” voi käyttää Sommerfeldin kehittämästä teoriasta, jossa elektronien dynamiikkaa käsitellään klassisesti, mutta Fermi-Dirac statistiikalla. Välillä otetaan huomioon myös, että elektronit liikkuvat periodisessa potentiaalissa, toisin sanoen aineen vyörakenteen vaikutus. Käyn näissä luennoissa läpi melko vaatimattoman teorian, jossa Fermi-Dirac statistiikka yhdistetään Boltzmannin yhtälöön relaksaatioaika-approksimaatiossa.

Klassisessa elektrodynamiikassa sähkökenttä \mathbf{E} muuttaa elektronien liikemäärää nopeudella $\dot{\mathbf{p}} = -e\mathbf{E}$. Ajatellaan tilannetta semiklassisesti, ja otetaan mukaan Paulin kieltoääntö ja fermipallo. Jos kaikkien elektronien liikemäärä ajassa t muuttuu määrän $-e\mathbf{E}t$, niin koko fermipallo siirtyy kentän suuntaan. Liikemäärä ei todellisuudessa kasva loputtomiin, koska kiinteässä aineessa elektronit siroavat, eikä sallittuja liikemäärätiloja ole aina käytettävissä. Elektroneilla on lopulta ajautumisnopeus (*drift velocity*), joka riippuu liikkuvuudesta, lämpötilasta ja sähkökentän suuruudesta.

Vapailla elektroneilla on lämpökapasiteetti, jonka arvoksi saatiin

$$C_V = \frac{Nk_B\pi^2}{2} \frac{T}{T_F}, \quad (6.290)$$

joten elektronien liikkeessä siirtyy paitsi varausta, myös lämpöä.

Elektronien liikkeestä johtuva lämmönjohtavuus ja sähkönjohtavuus liittyvät toisiinsa.

Semiklassisessa mallissa tasapainojakauma on fermifunktio f_0 . Yksinkertaisin tapa lisätä mukaan mekanismi, jolla jakauma f palautuu tasapainojakaumaksi f_0 on relaksaatioaika-approksimaatio. Boltzmannin yhtälö relaksaatioaika-approksimaatiossa on ($\dot{\mathbf{p}} = -e\mathbf{E}$, $\nabla_{\mathbf{p}} = \frac{1}{m}\nabla_{\mathbf{v}}$)

$$\frac{\partial f}{\partial t} + \mathbf{v} \cdot \nabla f - \frac{e}{m} \mathbf{E} \cdot \nabla_{\mathbf{v}} f = -\frac{f - f_0}{\tau} := -\frac{f'}{\tau}. \quad (6.291)$$

Muuttumattomassa tilassa ($\frac{\partial f}{\partial t} = 0$) tästä seuraa

$$f' = -\tau \mathbf{v} \cdot \nabla f - \frac{e\tau}{m} \mathbf{E} \cdot \nabla_{\mathbf{v}} f \approx -\tau \mathbf{v} \cdot \nabla f_0 - \frac{e\tau}{m} \mathbf{E} \cdot \nabla_{\mathbf{v}} f_0, \quad (6.292)$$

koska f' on pieni korjaus, jolloin 1. kertalukuun τ :n suhteen gradienteissa voi käyttää tasapainojakaumaa f_0 . Fermifunktiossa otetaan huomioon, että lämpötila riippuu paikasta,

$$f_0 = \frac{1}{e^{\beta(\epsilon - \mu)} + 1} = \frac{1}{e^{\frac{\epsilon - \mu(T(\mathbf{r}))}{k_B T(\mathbf{r})} + 1}}. \quad (6.293)$$

Kemiallinen potentiaali matalassa lämpötilassa johdettiin aiemmin käyttäen Sommerfeldin kehitelmää (ks. yhtälö (5.47), $\epsilon_F := k_B T_F$),

$$\mu(T) = \epsilon_F \left[1 - \frac{\pi^2}{12} \left(\frac{T}{T_F} \right)^2 + \dots \right] \Rightarrow \frac{\partial \mu}{\partial T} \approx -\frac{\pi^2}{6} k_B \frac{T}{T_F}, \quad (6.294)$$

ja koska lämpötila on paikan funktio, on myös kemiallinen potentiaali paikan funktio.

Laskun yksityiskohtia:

Nyt $\mu = \mu(T(\mathbf{r}))$ ja $\epsilon = \epsilon(\mathbf{v}) = mv^2/2$, joten

$$\nabla \mu = \frac{\partial \mu}{\partial T} \nabla T \approx -\frac{\pi^2}{6} k_B \frac{T}{T_F} \nabla T \quad (6.295)$$

$$\nabla_{\mathbf{v}} \epsilon = m\mathbf{v}. \quad (6.296)$$

Tasapainotihedden gradientit ovat

$$\nabla f_0 = -\frac{e^{\beta(\epsilon-\mu)}}{(e^{\beta(\epsilon-\mu)} + 1)^2} \nabla \left(\frac{\epsilon - \mu}{k_B T} \right) = k_B T \frac{\partial f_0}{\partial \epsilon} \left(\frac{-1}{k_B T} \nabla \mu - \frac{\epsilon - \mu}{k_B T^2} \nabla T \right) \quad (6.297)$$

$$= \frac{\partial f_0}{\partial \epsilon} \left(-\nabla \mu - \frac{\epsilon - \mu}{T} \nabla T \right) = \frac{\partial f_0}{\partial \epsilon} \left(\frac{\pi^2}{6} k_B \frac{T}{T_F} - \frac{\epsilon - \mu}{T} \right) \nabla T \quad (6.298)$$

$$\nabla_{\mathbf{v}} f_0 = -\frac{e^{\beta(\epsilon-\mu)}}{(e^{\beta(\epsilon-\mu)} + 1)^2} \nabla_{\mathbf{v}} \left(\frac{\epsilon - \mu}{k_B T} \right) = k_B T \frac{\partial f_0}{\partial \epsilon} \left(\frac{1}{k_B T} \nabla_{\mathbf{v}} \epsilon \right) \quad (6.299)$$

$$= \frac{\partial f_0}{\partial \epsilon} \nabla_{\mathbf{v}} \epsilon = \frac{\partial f_0}{\partial \epsilon} m\mathbf{v}. \quad (6.300)$$

Sijoitetaan gradientit tiheyden lausekkeeseen (6.292),

$$f' = -\tau \mathbf{v} \cdot \nabla f_0 + \frac{\tau e}{m} \mathbf{E} \cdot \nabla_{\mathbf{v}} f_0 \quad (6.301)$$

$$= -\tau \frac{\partial f_0}{\partial \epsilon} \left(\frac{\pi^2}{6} k_B \frac{T}{T_F} - \frac{\epsilon - \mu}{T} \right) \mathbf{v} \cdot \nabla T + \frac{\tau e}{m} \mathbf{E} \cdot \frac{\partial f_0}{\partial \epsilon} m\mathbf{v} \quad (6.302)$$

$$= \tau \frac{\partial f_0}{\partial \epsilon} \left[\left(-\frac{\pi^2}{6 T_F} + \frac{\epsilon - \mu}{T} \right) \mathbf{v} \cdot \nabla T + e\mathbf{v} \cdot \mathbf{E} \right]. \quad (6.303)$$

Sähkövirran ja energiavirran lausekkeet tiheydessä $f := f_0 + f'$ ovat (f' laskettiin yllä)

$$\mathbf{j}_e := -en \langle \mathbf{v} \rangle = -en \int d^3 v \mathbf{v} (f_0 + f') = -en \int d^3 v \mathbf{v} f' \quad (6.304)$$

$$\mathbf{j}_\epsilon := n \langle \frac{1}{2} m v^2 \mathbf{v} \rangle = \frac{1}{2} n m \int d^3 v v^2 \mathbf{v} (f_0 + f') = \frac{1}{2} n m \int d^3 v v^2 \mathbf{v} f' \quad (6.305)$$

$$f' = \tau \frac{\partial f_0}{\partial \epsilon} \left[\left(-\frac{\pi^2}{6 T_F} + \frac{\epsilon - \mu}{T} \right) \mathbf{v} \cdot \nabla T + e\mathbf{v} \cdot \mathbf{E} \right]. \quad (6.306)$$

Virrat kirjoittaa muotoon

$$\mathbf{j}_e = K_{11}\mathbf{E} + K_{12}\nabla T \quad (6.307)$$

$$\mathbf{j}_\epsilon = K_{21}\mathbf{E} + K_{22}\nabla T . \quad (6.308)$$

Integraalien lasku on pitkäkkö, joten annan tässä vain tuloksen. Merkitsemällä $C := \frac{\tau n e^2}{m}$ saadaan

$$K_{11} = C \quad (6.309)$$

$$K_{12} = \frac{C \pi^2 k_B T}{e \ 3T_F} \quad (6.310)$$

$$K_{21} = -\frac{C}{e} k_B T_F \left[1 + \frac{5\pi^2}{12} \left(\frac{T}{T_F} \right) \right] \quad (6.311)$$

$$K_{22} = -\frac{C}{e^2} k_B T_F \frac{2\pi^2 k_B T}{3T_F} . \quad (6.312)$$

Merkintä vihjaa siihen, että tuloksen voi kirjoittaa matriisiyhtälöksi,

$$\begin{pmatrix} \mathbf{j}_e \\ \mathbf{j}_\epsilon \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} K_{11} & K_{12} \\ K_{21} & K_{22} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \mathbf{E} \\ \nabla T \end{pmatrix} := K \begin{pmatrix} \mathbf{E} \\ \nabla T \end{pmatrix} . \quad (6.313)$$

Relaation voi kääntää,

$$\begin{pmatrix} \mathbf{E} \\ \nabla T \end{pmatrix} = K^{-1} \begin{pmatrix} \mathbf{j}_e \\ \mathbf{j}_\epsilon \end{pmatrix} = \frac{1}{\det(K)} \begin{pmatrix} K_{22} & -K_{12} \\ -K_{21} & K_{11} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \mathbf{j}_e \\ \mathbf{j}_\epsilon \end{pmatrix} , \quad (6.314)$$

missä $\det(K) = K_{11}K_{22} - K_{12}K_{21}$ on matriisin K determinantti.

Sähkönjohtavuus

määritellään olosuhteissa, joissa ei ole lämpötilagradienttia, $\nabla T = 0$. Tällöin sähkövirran aiheuttaa sähkökenttä,

$$\mathbf{j}_e = K_{11}\mathbf{E} , \quad (6.315)$$

ja matalan lämpötilan sähkönjohtavuudeksi saadaan Druden mallia muistuttava tulos

$$\sigma = K_{11} = \frac{\tau n e^2}{m} . \quad (6.316)$$

Lämmönjohtavuus

määritellään olosuhteissa, joissa ei ole sähkövirtaa, $\mathbf{j}_e = 0$. Tällöin energiavirta on lämpövuo lämpötilagradientin suuntaan,

$$\mathbf{j}_q := \mathbf{j}_\epsilon = \frac{\det(K)}{K_{11}} \nabla T , \quad (6.317)$$

joten lämmönjohtavuus saadaan verrannollisuuskertoimesta,

$$\kappa = -\frac{\det(K)}{K_{11}} = -K_{22} + \frac{K_{12}K_{21}}{K_{11}}. \quad (6.318)$$

Rajalla $T \ll T_F$ saadaan yhteys lämmön- ja sähkönjohtavuuden välille (johto demotehtävänä), ns. **Wiedemann-Franz laki** (*Wiedemann-Franz law*)³⁴

$$\frac{\kappa}{\sigma T} = \frac{\pi^2}{3} \left(\frac{k_B}{e} \right)^2 = L = \text{Lorenz-luku} \approx 2,44 \times 10^{-8} \frac{\text{W}\Omega}{\text{K}^2} \quad \text{Wiedemann-Franz,}$$

(6.319)

eli suhteen pitäisi olla sama kaikille aineille. Relaatoin voi olettaa pitävän jotakuinkin paikkansa aineille, joissa lämmönjohtavuus aiheutuu pääosin elektronien liikkeestä eikä fononeista (kuten timantissa). Seebeck-ilmiön eli lämpösähköisen ilmiön yhteydessä Lorentz-luku ilmoitetaan yksiköissä $L = 2,44 \times 10^{-8} \frac{\text{V}^2}{\text{K}^2}$.

Todellisuudessa Lorenz-luku vaihtelee materiaalin ja lämpötilan mukana, mutta sitä voi silti käyttää kuvaamaan aineen lämmön- ja sähkönjohtavuuden suhdetta. Kittelin³⁵ mukaan kuparilla ($T = 0^\circ\text{C}$) on $L = 2,23 \times 10^{-8} \text{W}\Omega/\text{K}^2$ ja volframilla ($T = 100^\circ\text{C}$) $L = 3,2 \times 10^{-8} \text{W}\Omega/\text{K}^2$. Usein Wiedemann–Franz laki toimii korkeissa lämpötiloissa ja muutaman Kelvinin lämpötiloissa, muttei välttämättä sillä välillä.³⁶ Suuria poikkeamiaakin löytyy, esim. vanadiinidioksidi VO_2 johtaa sähköä, muttei lämpöä: elektronien liike on koordinoitua, eikä niiden mukana liiku entropiaa eikä lämpöä. Nykytrendi onkin etsiä materiaaleja, jotka eivät noudata Wiedemann-Franz lakia, ja artikkelin otsikko alkaa sanoilla *Breakdown of the Wiedemann-Franz law in ...*

Boltzmannin yhtälön puutteita

Korrelaatiofunktioille saadaan eksponentiaalinen pieneneminen ajan funktiona, mutta hydrodynamiikan laskujen ja kokeellisten tulosten mukaan ne pienenevät paljon hitaammin ja niillä on pitkän ajan häntä. Boltzmannin yhtälö rajoittuu tilanteisiin joissa tiheys on hyvin pieni, ja se ottaa huomioon vain binääriset törmäykset (kaksi hiukkasta kerrallaan törmää). Suuremman tiheyden mikroskooppisen teorian perustana on tiheyden potenssisarja, ns. viriaalikehitelmä. Kehitystä hankaloitti havainto, että otettaessa viriaalikehitelmän korkeampia potensseja huomioon saatiin äärettömiä tuloksia. Tämä on harmillista, mutta samalla hyvin tyypillistä häiriöteorioille, koska mukaan jää ns. sekulaaritermejä, jotka pitäisi summata kaikissa kertaluoissa. Tämä uudelleensummaus (renormalisaatio) tekee kehitelmästä äärellisen, mutta joskus tulos ei ole analyttinen tiheyden funktio.

34. R. Franz ja G. Wiedemann, *Über die Wärme-Leitungsfähigkeit der Metalle*. Ann. der Phys. 165 (8), 497–531 (1853). Lorenz lisäsi T -riippuvuuden (1872).

35. C. Kittel, *Introduction to Solid State Physics*, Wiley (2005).

36. H. Rosenberg, *The Solid State*, Oxford University Press (2004).

6.5 Onsagerin ristikkäisehdot

Kuljetuskertoimia on melkoinen joukko.

Diffuusiovakio D	$\mathbf{j} = -D\nabla n$		
Lämmönjohtavuus κ	$\mathbf{j}_q = -\kappa\nabla T$	Seebeck-kerroin \mathcal{S}	$\mathcal{E} = \mathcal{S}\nabla T$
Viskositeetti η	$(\mathbf{j}_p)_{zx} = -\eta\frac{du}{dz}$	Peltier-kerroin Π	$\mathbf{j}_q = \Pi\mathbf{j}_e$
Sähkönjohtavuus σ	$\mathbf{j}_e = \sigma\mathbf{E}$		

Ohmin laki määritellään tilanteessa $\nabla T = 0$. Perusmuodossaan se on jännitteen ja virran välinen relaatio (R on vastus), $U = RI$, mutta fyysikot yleistävät tämän virtatiheyden ja sähkökentän väliseksi relaatioksi, $\mathbf{E} = \rho\mathbf{j}_e$ (ρ on resistiivisyys) tai $\mathbf{j}_e = \sigma\mathbf{E}$.

Seebeck-kerroin määritellään tilanteessa $\mathbf{j}_e = 0$; se tunnetaan myös nimellä *thermopower*. Seebeck-ilmiö on yksi lämpösähköisistä ilmiöistä. Seebeck-ilmiössä elektromotiivinen voima \mathcal{E} (*electromotive force* (*emf*), ei ole voima) ja sähkövirta syntyvät silmukkaan, jossa on ainakin kahta erilaista johdinmateriaalia, ja liitoksia pidetään eri lämpötiloissa. Seebeck-ilmiön avulla voi mitata tarkasti lämpötiloja (termopari) tai tehdä sähköä erikoistarkoituksiin. Syntyvä jännite on vain n. 1×10^{-5} V/K.

Peltier-ilmiö on käänteinen Seebeck-ilmiö, ja Peltier-kerroin määritellään tilanteessa $\nabla T = 0$. Saatava lämpövirta on vaatimatonta, luokkaa 1×10^{-5} J/(sA).

Kokeellisesti määritettyjen kuljetuskertoimien välillä on yhteyksiä, joista osa on tunnettu jo lordi Kelvinin aikoihin. Näitä yhteyksiä ei kuitenkaan kyetty yleistämään. Esim. relaation $\Pi = \mathcal{S}T$ voi johtaa teoreettisesti relaksaatioaika-approksimaatiosta, mutta todistuksena se ei vakuuta. 1930-luvulla julkaistut **Onsagerin ristikkäisehdot** (*Onsager reciprocal relations*) on yleinen todistus, josta Lars Onsager sai kemian Nobelin palkinnon 1968.³⁷ Onsagerin ristikkäisehdot koskevat *paikallisesti tasapainossa olevia irreversibileitä prosesseja epätasapainosysteemeissä*, ja ne olivat ensimmäiset epätasapainosysteemejä koskevat tulokset.

37. Nobel komitean lausunto Lars Onsagerin työstä osoittaa, että palkinto myönnettiin tuolloin jo monen tutkijan työkalupakkiin kuuluneelle teorialle: “For the discovery of the reciprocal relations bearing his name, which are fundamental for the thermodynamics of irreversible processes”.

Kondepudi ja Prigogine³⁸ kuvaavat ristikkäisehtoja sanallisesti näin:

In qualitative terms, they state that if a force - say, "one" (corresponding, for example, to a temperature gradient) - may influence a flux "two" (for example, a diffusion process), then force "two" (a concentration gradient) will also influence the flux "one" (the heat flow).

The general nature of Onsager's relations has to be emphasized. It is immaterial, for instance, whether the irreversible processes take place in a gaseous, liquid or solid medium. The reciprocity expressions are valid independently of any microscopic assumptions.

Edellä käytetty esimerkki kuvallisesti olisi jotain tällaista:

$$\begin{array}{c} \mathbf{j}_q \propto \nabla T \\ \mathbf{j} \propto \nabla n \end{array}$$

Yleistetään hiukan ja todetaan, että ilmeisesti *lähellä tasapainoa* virtojen ja voimien välillä on lineaarinen riippuvuus,³⁹

$$\dot{x}_i = L_{ij} X_j \quad (6.320)$$

Nämä voi tulkita liikeyhtälöinä koordinaateiksi kutsutuille suureille x_i , voima syntyy entropian pyrkimisestä maksimiin,

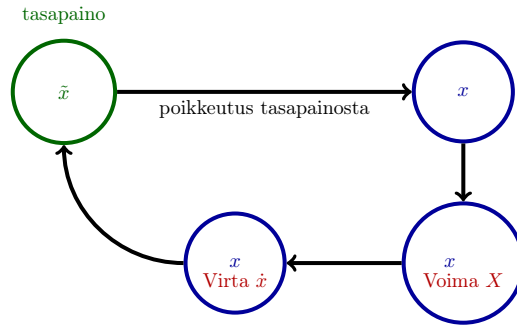
$$X_j = \frac{\partial}{\partial x_j} S. \quad (6.321)$$

Onsagerin ristikkäisehdot todistavat kertoimien L_{ij} symmetrian.

Systeemin tilaa kuvaa joukko koordinaatteja $\{x_i\}$, joilla tasapainossa on arvot $\{\tilde{x}_i\}$. Jos systeemiä poikkeutetaan tasapainosta, niin niin se pyrkii takaisin tasapainoon luomalla voiman $\{X_j\}$, joka synnyttää sellaisen virran $\{\dot{x}_i\}$, joka vie systeemiä takaisin kohti tasapainoa.

38. D. Kondepudi ja I. Prigogine, *Modern Thermodynamics*, John Wiley & Sons, (1998). Ilya Prigogine tutki systeemejä kaukana tasapainosta ja sai työstään kemian Nobelin 1977.

39. Summaussopimus: toistuvien indeksien yli summataan. Esim. $a_{ij}b_j$ tarkoittaa $\sum_j a_{ij}b_j$.



Onsagerin ristikkäisehdot

$$L_{ij} = L_{ji}$$

L_{ij} = kuljetuskerroin, joka kuvaa suureen i vuota suureen j gradientin vuoksi

L_{ji} = kuljetuskerroin, joka kuvaa suureen j vuota suureen i gradientin vuoksi .

(6.322)

Onsagerin ristikkäisehtojen todistus perustuu oletukseen symmetriasta ajankäännössä (ks. liite 8.7). Siksi magneettiset systeemit jätetään käsittelyn ulkopuolelle; magneettikentän vaikutus varattujen hiukkasten nopeuksiin (ja spineihin) riippuu nopeuden suunnasta, eikä ole symmetrinen ajankäännössä.

Relaation $\Pi = ST$ johto Onsagerin ristikkäisehdosta

Onsagerin ristikkäisehdot pätevät tietysti myös aiemmin esitettyyn sähkövirran ja lämpövuon lausekkeisiin, kun ne kirjoittaa näin (oikea muoto löytyy entropiatarkastelulla):

$$\mathbf{j}_e = L_{ee} \frac{\mathbf{E}}{T} + L_{eq} \nabla \left(\frac{1}{T} \right) \quad (6.323)$$

$$\mathbf{j}_q = L_{qe} \frac{\mathbf{E}}{T} + L_{qq} \nabla \left(\frac{1}{T} \right) \quad (6.324)$$

$$L_{eq} = L_{qe} \quad \text{Onsager .} \quad (6.325)$$

Tilanteessa $\nabla T = 0$ saadaan Peltier-ilmiö (lämpövuota sähkövirran avulla)

$$\mathbf{j}_q = L_{qe} \frac{\mathbf{E}}{T} = \frac{L_{qe}}{L_{ee}} \mathbf{j}_e := \Pi \mathbf{j}_e \Rightarrow \Pi = \frac{L_{qe}}{L_{ee}} , \quad (6.326)$$

missä Π on Peltier-kerroin. Tilanteessa $\mathbf{j}_e = 0$ saadaan⁴⁰

$$L_{ee} \frac{\mathbf{E}}{T} + L_{eq} \nabla \left(\frac{1}{T} \right) = 0 \Rightarrow \mathbf{E} = \frac{L_{eq}}{L_{ee}} \frac{1}{T} \nabla T := \mathcal{S} \nabla T \Rightarrow \mathcal{S} = \frac{L_{eq}}{L_{ee}} \frac{1}{T}, \quad (6.327)$$

missä \mathcal{S} on Seebeck-kerroin. Saaduista tuloksista seuraa, että

$$\Pi = \frac{L_{qe}}{L_{eq}} \mathcal{S} T \stackrel{\text{Onsager}}{=} \mathcal{S} T \quad 2. \text{ Thomsonin relaatio .} \quad (6.328)$$

Tämän merkittävän relaation paikkansapitävyyttä oli miltei epätoivoisesti yritetty todistella jo kauan, vasta Onsager onnistui siinä.

Relaatio $\Pi = \mathcal{S} T$ on vain yksi esimerkki Onsagerin ristikkäisehtojen tuottamista yhteyksistä. D. G. Miller kokosi vuonna 1959 kokeelliset tulokset, joilla Onsagerin ristikkäisehtojen voima-
saolo verifioitiin. Arvelisin Millerin kokoamien todisteiden vaikuttaneen siihen, että Onsagerille annettiin Nobelin palkinto vuonna 1968.

40. Tässä tilanteessa sähkökenttä \mathbf{E} on sama kuin elektromotiivinen voima emf \mathcal{E} . Emf on potentiaalinen kyky liikuttaa elektroneja tilanteessa, jossa ei ole virtaa. Esim. kytkemättömän pariston napojen välillä on jänniteero, ja vaikka virtaa ei kulje, on paristolla emf. Yleisesti sähkökenttä ei ole emf, mutta jos sähkövirtaa ei ole, on sähkökenttä emf. Korjatkaa, jos olen ymmärtänyt asian väärin.

7 Satunnaisprosessit

Satunnaisliikkeen tutkimuksen pioneeri oli R. Brown, kasvitieteilijä, joka vuoden 1827 tienoilla tutki mikroskoopilla siitepölyn liikettä nesteessä. Samanlaisia havaintoja tehtiin monissa yhteyksissä. Einstein selitti ilmiön vuonna 1905 molekyylien lämpöliikkeenä ja toi kerralla atomistisen maailmankuvan pysyväksi mikroskooppiseksi tulkinnaksi.¹ Jean Perrin² teki 1908 sarjan tarkkoja mittauksia, jotka vahvistivat teoreettiset tulokset.

Satunnaisliikkeen kuvaukseen käytetään useita lähestymistapoja, kuten

- **Langevinin yhtälö** (*Langevin equation*):
Hiukkasten satunnaisten ratojen stokastinen differentiaaliyhtälö.
- **Master-yhtälö** (*Master equation*):
Todennäköisyysjakauman differentiaaliyhtälö (ks. lisätietoja).
- **Fokker-Planck yhtälö** (*Fokker-Planck equation*):
Todennäköisyysjakauman differentiaaliyhtälö (ks. lisätietoja).

1. A. Einstein, *Über die von der molekularkinetischen Theorie der Wärme geforderte Bewegung von in ruhenden Flüssigkeiten suspendierten Teilchen*, *Annalen der Physik*, 322 (8) 549–560 (1905); seuraavana vuonna riippumattomasti M. Smoluchowski, *Zur kinetischen Theorie der Brownschen Molekularbewegung und der Suspensionen*, *Annalen der Physik*. 326 (14) 756–780 (1906).

2. Perrin, J., *Mouvement brownien et réalité moléculaire*. *Annales de chimie et de physique*. 8th series. 18: 5–114 (1908); Nobelin palkinto 1928.

Lisätietoa: Einstein ennusti myös, että pyöreän kappaleen rotaatio ei vaikuta sen translaatioon väliaineessa. Arvatenkin epäsymmetrisen kappaleen rotaatio vaikuttaa, mutta Jean Perrinin pojan, Francis Perrinin,³30-luvulla tekemät laskelmat unohtuivat vuosikausiksi ranskankielisiin artikkeleihin, koska mittauksia ei tuolloin kyetty tekemään. Vasta vuonna 2006 Pennsylvania Universityn ryhmän⁴ tekemät mittaukset vahvistivat “kadonneen” teorian. Sivulla Wikipedia: Brownian motion on simulaatioita Brownin liikkeestä.

Lisätietoa: Master-yhtälö ja Fokker-Planck yhtälö Diskreeteille todennäköisyyksille Master-yhtälö kertoo tilan i todennäköisyyden muutosnopeuden,

$$\frac{dP_i}{dt} = \sum_j (T_{ij}P_j - T_{ji}P_i), \quad (7.1)$$

missä T_{ij} on transitionopeus tilasta j tilaan i ja $P_i = P_i(t)$ on tilan i todennäköisyys, joka on normitettu $\sum_i P_i = 1$. Tasapainossa $dP_i/dt = 0$.

Jatkuvalla todennäköisyysjakaumalle $f(x, t)$ Master-yhtälö on

$$\frac{\partial f(x, t)}{\partial t} = \int_{-\infty}^{\infty} dx' [T(x', x)f(x', t) - T(x, x')f(x, t)]. \quad (7.2)$$

Master-yhtälö kertoo paikan x todennäköisyysmassan muutosnopeuden: paikkaan x tulee muualta paikoista x' termin $T(x', x)f(x', t)$ kuvaama massa, ja sieltä lähtee muualle paikkoihin x' termin $-T(x, x')f(x, t)$ kuvaama massa. Tämä on sama kirjanpito, jonka esitin Boltzmannin teorian törmäystermin laskemiseksi yhtälössä (6.143), siellä laskettiin liikemäärän \mathbf{p}_1 tiheyden f muutos liikemäärään tulevien ja sieltä lähtevien määrän erotuksena.

Master-yhtälön $T(x, x')$ on useimmiten merkittävä vain, jos paikat x ja x' ovat lähekkäin, jolloin Master-yhtälön erikoistapauksena saadaan Fokker-Planck yhtälö,

$$\frac{\partial f(x, t)}{\partial t} = -\frac{\partial(v(x)f(x, t))}{\partial x} + D\frac{\partial^2 f(x, t)}{\partial x^2}, \quad (7.3)$$

missä $v(x)$ on virtausnopeus ja D on diffuusiovakio.

4. F. Perrin, J. Phys. Radium V, 497 (1934); F. Perrin, J. Phys. Radium VII, 1 (1936).

4. Y. Han *et al.* Science, Vol. 314, Issue 5799, pp. 626-630, 27 Oct (2006).

7.1 Einsteinin selitys Brownin liikkeelle

Seuraavassa luvussa käsitellään satunnaisvoiman vaikutusta hiukkasten nopeuteen, mutta 1905 Einstein (ja riippumattomasti Smoluchowski 1906) lähestyi ongelmaa hiukan eri suunnasta. Hän aloitti seuraavista periaatteista nesteen seassa oleville siitepölyhiukkasille:

- Brownin liike johtuu siitepölyhiukkasten hyvin tiuhasta törmäilystä nesteen molekyylien kanssa.
- Nesteen molekyylit liikkuvat niin monimutkaisesti, että siitepölyhiukkasten liikettä voi kuvata vain todennäköisyyksien avulla, ja että siitepölyhiukkasten törmäykset nesteen molekyyliin ovat statistisesti riippumattomia.
- Siitepölyhiukkasten liike on toisistaan riippumatonta. Jos seuraa *yhtä* siitepölyhiukkasta, niin sen liike peräkkäisin aikavälein τ on toisistaan riippumatonta, kunhan τ on kyllin pitkä. Silti τ on makroskooppisessa aikaskaalassa hyvin lyhyt aika.

Einstein käsitteli 3D tapausta, mutta katsotaan ratkaisua yhdessä dimensiossa.⁵

Tarkastellaan hiukkasia, joiden x -koordinaatti muuttuu määrän Δ ajassa τ . Tällaisten hiukkasten lukumäärä on verrannollinen hiukkasten lukumäärään N ja siirtymän Δ todennäköisyyttä kuvaavaan *tuntemattomaan* funktioon $\phi_\tau(\Delta)$,

$$dN = N\phi_\tau(\Delta)d\Delta . \quad (7.4)$$

Todennäköisyystiheys $\phi_\tau(\Delta)$ poikkeaa nolasta vain jos Δ on pieni (isoja hyppäyksiä ei sallita), ja se on normitettu,

$$\int_{-\infty}^{\infty} \phi_\tau(\Delta)d\Delta = 1 . \quad (7.5)$$

Integraalin suppeneminen vaatii, että $\phi_\tau(\Delta)$ menee noltaan nopeammin kuin Δ^{-1} rajalla $\Delta \rightarrow \infty$. Lisäksi $\boxed{\phi_\tau(\Delta) = \phi_\tau(-\Delta)}$, koska ei ole fyysikaalisia syitä suosia kumpaakaan suuntaa. Jos hiukkastiheys on $n(x, t)$, niin tiheyden määritelmän mukaan niiden hiukkasten lukumäärä, jotka hetkellä t ovat välillä $[x, x + dx]$ on

$$n(x, t)dx . \quad (7.6)$$

Todennäköisyys, että hiukkanen poistuu väliltä $[x, x + dx]$ ajassa τ saadaan laskemalla, millä todennäköisyydellä $\Delta < -dx$ (hiukkanen poistuu vasemmalle) tai $\Delta > dx$ (hiukkanen poistuu oikealle), joten se on

$$\int_{-\infty}^{-dx} \phi_\tau(\Delta)d\Delta + \int_{dx}^{\infty} \phi_\tau(\Delta)d\Delta \rightarrow \int_{-\infty}^{\infty} \phi_\tau(\Delta)d\Delta = 1 , \text{ kun } dx \rightarrow 0 . \quad (7.7)$$

5. Tarkastelu noudattaa likimain kirjaa K. Huang, *Introduction to Statistical Physics*, CRC press (2001).

Tuloksen perusteella rajalla $dx \rightarrow 0$ poistumistodennäköisyys lähestyy arvoa 1, joten kaikki väliltä $[x, x + dx]$ hetkellä $t + \tau$ löytyvät hiukkaset ovat *saapuneet* sinne ajassa τ . Niiden hiukkasten lukumäärä, jotka ovat välillä $[x + \Delta, x + 2\Delta]$ on

$$n(x + \Delta, t)dx, \quad (7.8)$$

ja nämä saapuvat välille $[x, x + dx]$, jos ne siirtyvät matkan $-\Delta$, mikä tapahtuu todennäköisyydellä $\phi_\tau(-\Delta)$. Kaiken kaikkiaan väliltä $[x + \Delta, x + 2\Delta]$ välille $[x, x + dx]$ saapuvien hiukkasten lukumäärä on

$$\phi_\tau(-\Delta)n(x + \Delta, t)dx. \quad (7.9)$$

Integroimalla yli siirtymien Δ saadaan kaikkien välille $[x, x + dx]$ saapuvien hiukkasten lukumäärä,

$$dx \int_{-\infty}^{\infty} d\Delta \phi_\tau(-\Delta)n(x + \Delta, t). \quad (7.10)$$

Otin dx :n eteen korostamaan sitä, ettei x ole integrointimuuttuja. Tähän voi käyttää aiemmin todettua symmetriaa $\phi_\tau(-\Delta) = \phi_\tau(\Delta)$.

Toisaalta väliltä $[x, x + dx]$ hetkellä $t + \tau$ löytyvien hiukkasten lukumäärä on tiheyden määrittelyn mukaan $n(x, t + \tau)dx$, joten saamme yhtälön

$$n(x, t + \tau)dx = dx \int_{-\infty}^{\infty} d\Delta \phi_\tau(\Delta)n(x + \Delta, t). \quad (7.11)$$

Jos aika τ on hyvin lyhyt, on myös siirtymä Δ hyvin lyhyt, joten voimme kehittää yhtälön molemmat puolet Taylorin sarjaksi (merkitään lyhyesti $n := n(x, t)$),

$$n(x, t + \tau) = n + \frac{\partial n}{\partial t}\tau + \dots \quad (7.12)$$

$$n(x + \Delta, t) = n + \frac{\partial n}{\partial x}\Delta + \frac{1}{2!}\frac{\partial^2 n}{\partial x^2}\Delta^2 + \dots \quad (7.13)$$

Sijoitetaan aiempaan yhtälöön,

$$n + \frac{\partial n}{\partial t}\tau + \dots = n \int_{-\infty}^{\infty} \phi_\tau(\Delta)d(\Delta) + \frac{\partial n}{\partial x} \int_{-\infty}^{\infty} \Delta \phi(\Delta)d(\Delta) \quad (7.14)$$

$$+ \frac{\partial^2 n}{\partial x^2} \int_{-\infty}^{\infty} \frac{\Delta^2}{2} \phi_\tau(\Delta)d(\Delta) + \dots \quad (7.15)$$

Koska $\phi_\tau(\Delta)$ on parillinen Δ :n funktio ja normitettu, jää yhtälön oikealle puolelle vain joka toinen termi,

$$n + \frac{\partial n}{\partial t}\tau + \dots = n + \frac{\partial^2 n}{\partial x^2} \int_{-\infty}^{\infty} \frac{\Delta^2}{2} \phi_\tau(\Delta)d(\Delta) + \dots \quad (7.16)$$

Katkaistaan sarjat näkyviin termeihin,

$$\frac{\partial n}{\partial t} = \frac{\partial^2 n}{\partial x^2} \underbrace{\frac{1}{\tau} \int_{-\infty}^{\infty} \frac{\Delta^2}{2} \phi_{\tau}(\Delta) d(\Delta)}_{\text{vakio}} . \quad (7.17)$$

Rajalla $\tau \rightarrow 0$ voi vakion tunnistaa diffuusiovakioksi D ,

$$D = \lim_{\tau \rightarrow 0} \frac{1}{\tau} \int_{-\infty}^{\infty} \frac{\Delta^2}{2} \phi_{\tau}(\Delta) d(\Delta) , \quad (7.18)$$

mikäli raja-arvo on olemassa. Siitepölyhiukkasten tiheys toteuttaa tutun diffuusioyhtälön,

$$\frac{\partial n}{\partial t} = D \frac{\partial^2 n}{\partial x^2} \quad n := n(x, t), \text{ siitepölyhiukkasten tiheys} . \quad (7.19)$$

Koska siitepölyhiukkasten tiheys noudattaa diffuusioyhtälöä, voidaan se johtaa Fickin laista

$$\mathbf{j} = -D \nabla n , \quad (7.20)$$

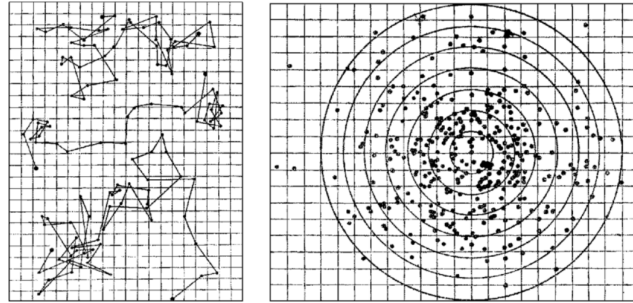
ja jatkuvuusyhtälöstä

$$\frac{\partial^2 n}{\partial x^2} + \nabla \cdot \mathbf{j} = 0 . \quad (7.21)$$

Kannattaa kiinnittää huomiota seuraavaan, hiukan omituiseen seikkaan. Fickin laki kuvaa pyrkimystä siirtyä pienemmän tiheyden alueille, mutta siitepölyhiukkaset nesteessä eivät käytännöllisesti katsoen lainkaan vuorovaikuta keskenään, joten niiden pyrkimys siirtyä harvemman siitepölyn alueille *ei* johdu niiden keskinäisistä törmäyksistä!

Siitepölyä liikuttavat törmäykset nesteen molekyylien kanssa, mutta syy niiden leviämiseen diffuusiolla on entropian kasvu. Lämpötila ja diffuusion nopeus ovat nesteen sanelemia. Siitepölyhiukkasten tiheys $n(x, t)$ on hyvin pieni, joten ne ovat periaatteessa ideaalikaasua, mutta niiden liike ei ole suoraviivaista. Tämän vuoksi Einstein ajatteli Brownin liikkeen yhteydessä osmoosia.

h!



Kuva 7.1: J. Perrinin 1908 tekemä mittausta, jossa hän käytti siitepölyn sijaan pieniä kittihiukkasia (*putty*) vedessä. Vasemmanpuoleisessa kuvassa on muutamia havaittuja hiukkasten ratoja. Kun ratojen alkupiste on siirretty origoon, saadaan oikeanpuoleisen kuvan esittämät hiukkasten paikat, mitattuna 30 s välein.

Odotusarvo $\langle x^2 \rangle$ diffuusiosta

Ensimmäinen tehtävä on ratkaista tiheys $n(x, t)$ diffuusioyhtälöstä. Diffuusioyhtälö on ajan suhteen 1. kertaluvun differentiaaliyhtälö, joten yksi alkuehto riittää yksikäsitteisen ratkaisun löytämiseen.

Asetetaan alkuehto, että hetkellä $t = 0$ kaikki siitepölyhiukkaset ovat paikassa $x = 0$, matemaattisesti ilmaisten

$$n(x, 0) = \delta(x) , \quad (7.22)$$

missä $\delta(x)$ on Diracin deltafunktio. Tämä *ei* tarkoita, että fyysisesti kasaisimme kaiken siitepölyn yhteen pisteeseen, riittää kun *sovimme*, että kunkin siitepölyhiukkasen koordinaatti hetkellä $t = 0$ on $x = 0$. Juuri näin Perrin teki: hän mittasi hiukkasten ratoja ajan funktiona, ja lopulta siirsi kaikkien ratojen lähtöpisteet origoon. Sitten hän laski valokuvasta, kuinka moni hiukkanen ehti tietylle etäisyydelle tietyssä ajassa. Mittaus esitetään kuvassa 7.1.

Diffuusioyhtälön ratkaisu alkuehdolla $n(x, 0) = \delta(x)$ on helppo löytää Fourier-muunnosten avulla, ks. liite 8.5. Ratkaisu on

$$n(x, t) = \frac{1}{\sqrt{4\pi Dt}} e^{-\frac{x^2}{4Dt}} , \quad (7.23)$$

josta on helppo laskea odotusarvoja,

$$\int_{-\infty}^{\infty} dx n(x, t) = 1 \quad \text{normitus} \quad (7.24)$$

$$\langle x \rangle := \int_{-\infty}^{\infty} dx x n(x, t) = 0 \quad \text{pariton integrandi} . \quad (7.25)$$

Hiukkasen paikan neliön odotusarvoksi saadaan

$$\langle x^2 \rangle := \int_{-\infty}^{\infty} dx x^2 n(x, t) = \frac{1}{\sqrt{4\pi Dt}} \int_{-\infty}^{\infty} dx x^2 e^{-\frac{x^2}{4Dt}} = \frac{(4Dt)^{3/2}}{\sqrt{4\pi Dt}} \underbrace{\int_{-\infty}^{\infty} dy y^2 e^{-y^2}}_{\sqrt{\pi/2}} = 2Dt . \quad (7.26)$$

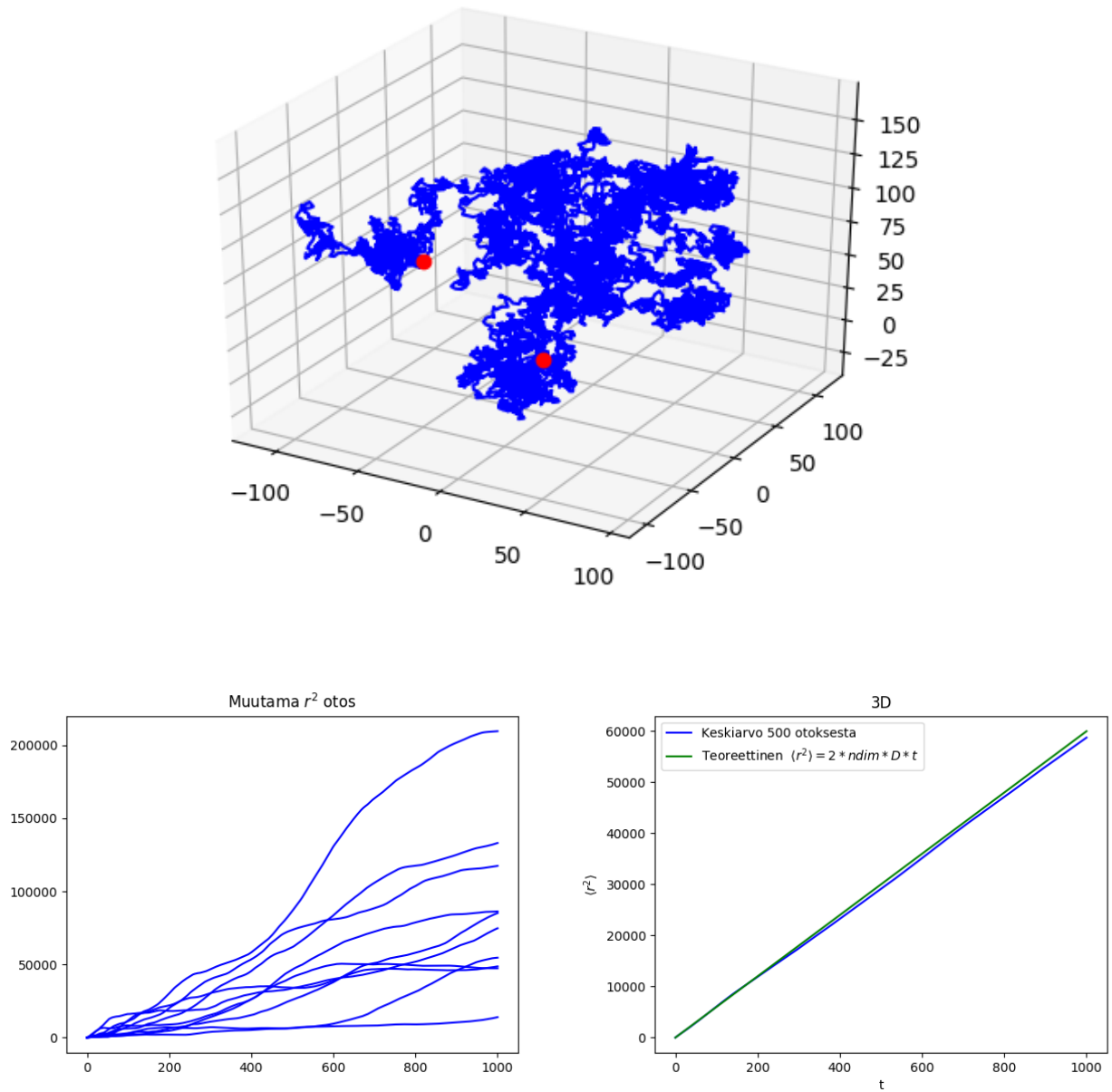
Tulos on kuuluisa:

$$\langle x(t)^2 \rangle = 2Dt \quad \text{Einstein-Smoluchowski (1D)} . \quad (7.27)$$

Samalla tavalla voidaan johtaa

$$\langle r(t)^2 \rangle = 6Dt \quad \text{Einstein-Smoluchowski (3D)} . \quad (7.28)$$

Einstein totesi tämän perusteella, ettei Brownin liikkeessä matka ole verrannollinen aikaan, vaan sen neliöjuureen. Matka $\langle r(t)^2 \rangle$ voidaan mitata mikroskoopin avulla, joten relaation avulla voidaan diffuusiovakio D määrittää kokeellisesti.



Kuva 7.2: Simuloitu diffuusio vs. teoria. Satunnaiskävelyn ja kaavan $\langle r^2 \rangle = 6Dt$ vertailu (3D). Hiukkanen lähtee origosta ja liikkuu satunnaiseen suuntaan 10000 askeleen verran. Yläkuvassa on yksi satunnaispolku, punaiset pisteet ovat polun alku ja loppu.

7.2 Langevinin yhtälö

Einstein käsitteli Brownin liikettä käyttämättä siitepöyhiukkasille mitään liikeyhtälöä, siksi hänen teoriassaan ei tarvittu mitään hiukkasten ja nesteen molekyylien välistä voimaa. Langevin kirjoitti hiukkasille liikeyhtälön, jossa hiukkasiin vaikuttaa *satunnaisvoima*.

Tarkastellaan yksiulotteista, epärelativistista systeemiä, ja hiukkasten satunnaisliikkeen kuvausta käyttäen Langevinin yhtälöä.⁶ Hiukkasten liikeyhtälö on

$$m \frac{dv}{dt} := m\ddot{x} = \underbrace{-m\gamma v}_{\text{väliaineen kitkavoima}} + \underbrace{\xi(t)}_{\text{satunnaisvoima}} + \underbrace{F_{\text{ext}}}_{\text{ulkoinen voima}}. \quad (7.29)$$

Tässä γ on kitkakerroin, eli dissipaatiovakio.

Miten satunnaisvoimaa $\xi(t)$ pitäisi käsitellä? Suuretta $\xi(t)$ voi ajatella satunnaismuuttujana, eli se on numero, joka saadaan arpomalla lukuja jostakin todennäköisyysjakaumasta. Se, mistä jakaumasta, jää selvittämättä. Voimme koota statistisen joukon, jossa kaikki mahdolliset arvot $\xi(t)$ toteutuvat, ja merkitä odotusarvoa $\langle \dots \rangle$. Lisäksi edellä kuvattu Brownin liikettä tekevä systeemi voi olla upotettuna nesteeseen, joka toimii lämpökylpynä. Systeemille, joka on termodynaamisessa tasapainossa lämpökylvyn kanssa, voidaan laskea statistisen mekaniikan odotusarvo, jota merkitsen myös $\langle \dots \rangle$, ja asiayhteydestä voi (toivottavasti) päätellä kummasta odotusarvosta on kyse, vai onko otettu molemmat odotusarvot. Jos tuloksessa on lämpötila T , niin on otettu odotusarvo lämpökylvyssä.⁷

Satunnaisvoimalle $\xi(t)$ asetetaan muutamia ehtoja. Satunnaisvoiman odotusarvo häviää,

$$\langle \xi(t) \rangle = 0. \quad (7.30)$$

Lisäksi satunnaisluvut $\xi(t)$ ovat **valkoista kohinaa** (*white noise*), jolle pätee⁸

$$\langle \xi(t)\xi(t') \rangle = K\delta(t-t'), \quad (7.31)$$

toisin sanoen voimat eri aikoina eivät korreloi. Vakio K pitää selvittää fysikaalisin perustein. Samalla ajan hetkellä hiukkasen paikan ja satunnaisvoiman välillä ei ole korrelaatiota,

$$\langle x(t)\xi(t) \rangle = 0. \quad (7.32)$$

Yllä lueteltuja ehtoja käyttäen voi odotusarvoille johtaa yhtälöitä, joissa tuntematonta satunnaisvoimaa ei esiinny, tai siitä jää pelkkä vakio K .

6. Tämä on se "alkuperäinen" Langevinin yhtälö. Langevinin yhtälöä, samoin kuin Master-yhtälöä ja Fokker-Planck yhtälöä käytetään laajalti myös Monte Carlo simuloinnissa.

7. L. Reichl käyttää kirjassaan merkintää $\langle \dots \rangle_{\xi}$, kun lasketaan odotusarvoja tuntemattomasta satunnaislukujen $\xi(t)$ jakaumasta. Statistisille "lämpötila-odotusarvoille" hän käyttää merkintää $\langle \dots \rangle_T$, ja jos tarvitaan molemmat, $\langle \dots \rangle_{\xi T}$. Pathria ja Beale käyttävät merkintöjä $\xi(t)$ ja $\langle x(t) \rangle$.

8. Valkoinen kohina sisältää yhtä paljon kaikkia taajuuksia; white noise @wikipedia. Kohina, joka ei ole δ -funktion muotoa, on värillistä kohinaa (*colored noise*).

Ulkoinen voima ja terminaalinopeus

Hiukkasen lopullinen eli terminaalinopeus on nopeus muuttumattomassa tilassa, jossa hiukkasella ei keskimäärin ole enää kiihtyvyyttä. Ottamalla Langevinin liikeyhtälöstä odotusarvo ja käyttämällä ehtoa $\langle \xi(t) \rangle = 0$ saadaan yhtälö

$$m \left\langle \frac{dv}{dt} \right\rangle = -m\gamma \langle v \rangle + F_{\text{ext}} = 0 \Rightarrow \langle v \rangle = \frac{1}{m\gamma} F_{\text{ext}} := \mu F_{\text{ext}} , \quad (7.33)$$

joka määrittelee **liikkuvuuden** (*mobility*) μ .

Systemin relaksoituminen, odotusarvo $\langle x^2 \rangle$

Sovitaan alkuarvot: hetkellä $t = 0$ on nopeus $v(0) = \dot{x}(0)$ ja paikka $x(0) = 0$. Tavoitteena on laskea $\langle x^2 \rangle$, ja koska

$$\frac{d}{dt}(x^2) = 2x\dot{x} \quad \text{ja} \quad \frac{d}{dt}(x\dot{x}) = \dot{x}^2 + x\ddot{x} , \quad (7.34)$$

niin Langevinin yhtälö (7.29) kannattaa kertoa puolittain x :llä,

$$x\ddot{x} = -\gamma x\dot{x} + \frac{1}{m}x\xi \Leftrightarrow \frac{d}{dt}(x\dot{x}) = -\gamma(x\dot{x}) + \dot{x}^2 + \frac{1}{m}x\xi . \quad (7.35)$$

Otetaan puolittain odotusarvo ja käytetään ehtoa $\langle x(t)\xi(t) \rangle = 0$,

$$\frac{d}{dt}\langle x\dot{x} \rangle = -\gamma\langle x\dot{x} \rangle + \langle \dot{x}^2 \rangle . \quad (7.36)$$

Maxwell-Boltzmann nopeusjakaumasta seuraa, että $\langle \dot{x}^2 \rangle = k_B T/m$, joten differentiaaliyhtälö on

$$\frac{d}{dt}\langle x\dot{x} \rangle + \gamma\langle x\dot{x} \rangle = \frac{k_B T}{m} , \quad (7.37)$$

ja sen ratkaisu on

$$\langle x\dot{x} \rangle = \frac{k_B T}{\gamma m} (1 - e^{-\gamma t}) . \quad (7.38)$$

DY:n ratkaiseminen (ks. matikkapakki)
Homogeenisen yhtälön ratkaisu on

$$\langle x\dot{x} \rangle_{\text{hom.}} = Ce^{-\gamma t} , \quad (7.39)$$

joten vakion C varioinnilla (ts. otetaan $C = C(t)$)

$$\frac{d}{dt}\langle x\dot{x} \rangle + \gamma\langle x\dot{x} \rangle = \frac{dC}{dt}e^{-\gamma t} = \frac{k_B T}{m} \Leftrightarrow \frac{dC}{dt} = \frac{k_B T}{m}e^{\gamma t} \Leftrightarrow C = \frac{k_B T}{\gamma m}(e^{\gamma t} + C_1) , \quad (7.40)$$

joten yleinen ratkaisu on

$$\langle x\dot{x} \rangle = \frac{k_B T}{\gamma m}(e^{\gamma t} + C_1)e^{-\gamma t} , \quad (7.41)$$

ja alkuehdolla $x(0) = 0$ saadaan $C_1 = -1$.

Nyt voimme laskea odotusarvon $\langle x^2 \rangle$ integroimalla,

$$\langle x\dot{x} \rangle = \frac{1}{2} \frac{d}{dt}\langle x^2 \rangle = \frac{k_B T}{\gamma m}(1 - e^{-\gamma t}) \Rightarrow \langle x^2 \rangle = \frac{2k_B T}{\gamma m} \left[t - \frac{1}{\gamma}(1 - e^{-\gamma t}) \right] , \quad (7.42)$$

missä vakio 1 määräytyi alkuehtosta $x(0) = 0$. Rajatapauksina saadaan⁹

$$\langle x(t)^2 \rangle = \begin{cases} \frac{k_B T}{m}t^2 = \langle v^2 \rangle t^2 , & \text{pieni } t \sim \text{deterministinen} \\ \frac{2k_B T}{\gamma m}t , & \text{suuri } t \sim \text{diffusiivinen} . \end{cases} \quad (7.43)$$

Aluksi hiukkanen liikkuu deterministisesti; tämä todistetaan myöhemmin tarkemmin, kun ratkaistaan $x(t)$.

Pitkän ajan tulos on sopusoinnussa Einstein-Smoluchowski relaation (7.27) kanssa,

$$\langle x(t)^2 \rangle = 2Dt \quad \text{Einstein-Smoluchowski (1D)} \quad (7.44)$$

$$= \frac{2k_B T}{\gamma m}t \quad \text{Langevinin ratkaisu suurella } t , \quad (7.45)$$

Vertaamalla tuloksia saadaan

$$D = \frac{k_B T}{\gamma m} = \mu k_B T \quad \text{Einsteinin relaatio} . \quad (7.46)$$

Tulos liittää toisiinsa aivan eri tilanteita kuvaavat suureet:

- Diffuusiovakio D kuvaa, miten tiheysfluktuaatiot tasoittuvat aineessa.

9. Pienillä t :n arvoilla voi käyttää sarjakehitelmää, $t - \frac{1}{\gamma}(1 - e^{-\gamma t}) \approx t - \frac{1}{\gamma}[1 - (1 - \gamma t + \frac{1}{2}\gamma^2 t^2)] = t^2$.

- Kitkakerroin (dissipaatiovakio) γ kuvaa, miten aine reagoi ulkoiseen häiriöön. Einsteinin relaatio on näissä luennoissa ensimmäinen esimerkki **Flukтуаatio-dissipatio teoreemasta**, joka seuraavassa luvussa muotoillaan korrelaatiofunktioiden avulla .

Jos mukaan otetaan Boltzmannin yhtälöstä relaksaatioaika-approksimaatiolla saatu tulos (yhtälö (6.207))

$$D = \frac{\tau k_B T}{m} , \quad (7.47)$$

niin havaitaan, että relaksaatioaika on kitkakertoimen käänteisarvo $\tau = 1/\gamma$.

Avogadron luvun N_A kokeellinen määrittäminen

Väliaineessa, jonka viskositeetti on η , pienellä nopeudella v liikkuvaan a -säteiseen palloon kohdistuu voima

$$F_{\text{vastus}} = -6\pi a\eta v \quad \text{Stokesin vastusvoima (Stokes drag) ,} \quad (7.48)$$

ja koska kitkakerroin γ määritellään vastusvoiman avulla,

$$F_{\text{vastus}} = -\gamma m v , \quad (7.49)$$

niin kitkakerroin γ liittyy väliaineen viskositeettiin η ,

$$\gamma = \frac{6\pi a\eta}{m} \quad \text{Stokesin kaava .} \quad (7.50)$$

Kun nämä yhdistää Einsteinin relaatioon (7.46), saa tärkeän tuloksen:

$$\langle x^2 \rangle = 2Dt = \frac{2k_B T}{\gamma m} t = \frac{k_B T}{3\pi a\eta} t \quad (1D) \quad (7.51)$$

Nesteen viskositeetti η voidaan määrittää muilla menetelmillä, samoin a , koska se on nesteen seassa liikkuvien *makroskooppisten* hiukkasten koko, ei nesteen molekyylien koko. Mittaamalla miten kauas hiukkaset vaeltavat ajassa t voidaan tuloksen avulla selvittää Boltzmannin vakion arvo. Idea oli käyttää jo 1900-luvun alussa tarkasti tunnettua kaasuvakiota,

$$R \approx 8,314\,462 \text{ JK}^{-1}\text{mol}^{-1} \quad (7.52)$$

ja ideaalikaasun kaavaa ($PV = nRT := \frac{N}{N_A} RT := Nk_B T$)

$$N_A k_B = R \Leftrightarrow N_A = \frac{R}{k_B} , \quad (7.53)$$

selvittämään Avogadron vakion N_A arvo.

Dimensioton *Avogadron luku* N_A on määritelty atomien lukumääränä 12 grammassa isotooppia ^{12}C perustilassa. SI-yksiköissä *Avogadron vakio* N_A on entiteettien (kuten atomien, molekyylien, jänisten, tai ionien) lukumäärä moolissa, ja sen yksikkö on 1/mol.

Italialainen Amedeo Avogadro esitti 1811 ideaalikaasuhypoteesin, että “kaikki kaasut sisältävät saman määrän hiukkasia samassa tilavuudessa, jos kaasun paineet ja lämpötilat ovat samat”. Avogadron luvun arvo oli vaivannut Einsteinia jo pitkään, ja hän analysoi useita koetuloksia selvittääkseen molekyylien kokoa ja lukua N_A . Sokerin diffuusio vedessä antoi diffuusiovakion, josta hän väitöskirjassaan v. 1905 laski tuloksen $N_A = 2,1 \times 10^{23}$, ja myöhemmin paranteli sitä arvoon $N_A = 4,15 \times 10^{23}$ - tosin hän teki laskuvirheen, oikea koetuloksista saatava arvo olisi ollut $N_A = 6,6 \times 10^{23}$.¹⁰

10. Avogadron luvun eri määrittystapoja on kuvattu sivulla Avogadro's number.

Perrin teki vuoden 1907 tienoilla paljon Brownin liikkeeseen perustuvia kokeita emulsioilla, ja hän luetteli muutamia eri menetelmillä saatuja tuloksia Nobel-luennoissaan v. 1926:

Briefly, and in spite of the variety of experimental conditions and techniques, the study of the emulsions gave me for Avogadro's number:

68×10^{22} by means of the distribution of emulsions analogous to gases;

62×10^{22} by means of that of emulsions analogous to liquids;

60×10^{22} by means of the fluctuations in concentrated emulsions;

64×10^{22} by means of the translational Brownian movement;

65×10^{22} by means of the rotational Brownian movement;

or, as a crude average, 64×10^{22} .

Tällä hetkellä tarkin arvo on $N_A = 6,022\,141\,79 \times 10^{23}$. Avogadron luvun määrittäminen monella riippumattomalla menetelmällä vakuutti monet molekyylien olemassaoloa epäilleet.¹¹

11. Mm. F. Ostwald vakuuttui, mutta toinen näkyvä skeptikko, E. Mach, kuoli 1916 muuttamatta mieltään.

7.3 Fluktuaatio-Dissipaatio Teoreema ja Korrelaatiofunktiot

Fluktuaatio-dissipaatio teoreemaksi voi nimittää mitä hyvänsä yhtälöä, joka liittää toisiinsa systeemissä tapahtuvat spontaanit fluktuaatiot ja pienen ulkoisen häiriön aiheuttaman muutoksen systeemissä. Pieniä ulkoisia häiriöitä käsitellään **lineaarilla vasteteorialla** (*linear response theory*). Sen mukaan systeemiä häiritäessä se vastaa samalla mitalla: pieni häiriö tuottaa pienen vasteen ja hiukan isompi häiriö tuottaa samankaltaisen, mutta hiukan isomman vasteen.¹²

- **Fluktuaatio** on systeemissä luonnostaan tapahtuvaa statistista vaihtelua termodynaamisessa tasapainossa.
- **Dissipaatio** on pienen ulkoisen häiriön energian siirtymistä systeemiin, joka joutuu hiukan pois tasapainosta, ja tämän energian muuttuminen satunnaiseksi lämpöliikkeeksi systeemin palatessa tasapainoon.

Fluktuaatio-dissipaatio teoreema (*fluctuation-dissipation theorem*):

Tasapainotilanteen statistisella fluktuaatiolla ja pienen ulkoisen häiriön aiheuttamilla muutoksilla ei ole mitään eroa.

Fluktuaatio-dissipaatio teoreema on yksi statistisen fysiikan tärkeimmistä tuloksista.

Linda Reichl kuvaa fluktuaatio-dissipaatio teoreemaa näin:¹³

It gives a relation between the linear response function and the correlation function for equilibrium fluctuations.

Teoreeman yleinen todistus on vuodelta 1951.¹⁴

Itse asiassa olemme törmänneet fluktuaatio-dissipaatio teoreemaan näissä luennoissa jo monta kertaa. Kanonisessa joukossa energian fluktuaatiot liittyvät lämpökapasiteettiin (ks. (2.56) ja A-osan luennot),

$$\langle E^2 \rangle - \langle E \rangle^2 = k_B T^2 C_V \quad (\text{fluktuaatio-dissipaatio}). \quad (7.54)$$

Lämpökapasiteetti kuvaa sitä miten systeemi ottaa vastaan energiaa kun lämpötilaa nostetaan, ts. dissipaatiota. Suurkanonisessa joukossa hiukkasluvun fluktuaatiot liittyvät kokoonpuristuvuuteen (ks. (2.54)),

$$\langle N^2 \rangle - \langle N \rangle^2 = \frac{\langle N \rangle^2 \kappa_T}{\beta V} \quad (\text{fluktuaatio-dissipaatio}), \quad (7.55)$$

12. Lineaarisen vasteen yhteydessä kannattaa muistaa nimi Ryogo Kubo, *Statistical Mechanical Theory of Irreversible Processes I*, J. Phys. Soc. of Japan, vol. 12, pp. 570–586 (1957).

13. L. E. Reichl, *A Modern Course in Statistical Physics*.

14. Herbert B. Callen ja Theodore A. Welton, *Irreversibility and Generalized Noise*, Phys. Rev. 83, 34 (1951), Wikipedia: Fluctuation-dissipation theorem.

Kokoonpuristuvuus kuvaa sitä miten systeemi ottaa vastaan energiaa paineen tekemänä työnä tilavuuden muuttamiseksi, ts. dissipaatiota. Esimerkkejä on paljon, mm. virtapiirissä jännitteen fluktuaatiot liittyvät vastukseen (Nyquistin teoreema).

Diffuusion ja kitkaan liittyvän dissipaation liittää toisiinsa aiemmin saatu tulos (7.46)

$$D = \frac{k_B T}{\gamma m} \quad \text{Einsteinin relaatio (fluktuaatio-dissipatio)} . \quad (7.56)$$

Historiallisesti Einsteinin relaatio on ensimmäinen fluktuaatio-dissipatio teoreema. Vesimolekyylien seassa oleva pieni pallo on Brownin liikkeessä, jota kuvaa diffuusio (fluktuaatio). Veden läpi vedettävä pieni pallo kokee veden vastuksen, energiaa dissipoituu veteen. Einsteinin relaatio yhdistää nämä kaksi ilmiötä.

Tämän kappaleen tehtävänä on täsmentää yhteyttä termodynaamisessa tasapainossa tapahtuvan diffuusion ja fluktuaatioiden välillä. Lähtökohta on aiemmin satunnaisliikkeelle johdettu yhtälö (7.27),

$$\langle x(t)^2 \rangle = 2Dt \quad \text{Einstein-Smoluchovski (1D)} , \quad (7.57)$$

missä aika t on mielivaltainen, kunhan se on niin pitkä, että hiukkasten liike on muuttunut diffusiiviseksi; tämä tila on lopullinen muuttumaton tila.

Yhtälön vasemmalla puolella on paikan fluktuaatio. Lähtöpisteeksi valittiin lyhyden vuoksi $x(0) = 0$, mutta koska sillä ei ole väliä, voi yhtälön vasemman puolen kirjoittaa hiukan paljastavampaan muotoon,

$$\langle (x(t) - x(0))^2 \rangle = \langle x(t)^2 \rangle - 2\langle x(t)x(0) \rangle + \langle x(0)^2 \rangle = \langle x(t)^2 \rangle - 2\langle x(t) \rangle x(0) + x(0)^2 , \quad (7.58)$$

ja koska $x(0) = \langle x(t) \rangle$, saadaan Einstein-Smoluchovski relaatioksi

$$\langle x(t)^2 \rangle - \langle x(t) \rangle^2 = 2Dt . \quad (7.59)$$

Paikan fluktuaatiota merkitään usein $\langle \Delta x(t) \rangle := \langle x(t)^2 \rangle - \langle x(t) \rangle^2$, aivan kuten energian fluktuaatiota $\langle \Delta E \rangle := \langle E^2 \rangle - \langle E \rangle^2$.

Paikan fluktuaatiota $\langle x(t)^2 \rangle$ ei ole kovin mukava käyttää, koska sitä ei voi sellaisenaan liittää lämpötilaan. Mutta nopeuden voi, ja siksi osoitetaan, että satunnaisliikkeessä paikan fluktuaatio liittyy nopeuden autokorrelaatiofunktioon,

$$\langle v(t)v(t + \tau) \rangle . \quad (7.60)$$

Ratkaistaan aluksi $v(t)$ ja $x(t)$, niitä tarvitaan myöhemmin.

7.3.1 Satunnaisliikkeen $v(t)$ ja $x(t)$

Langevinin yhtälö on (ulkoista voimaa ei nyt tarvita)

$$m\ddot{x} = -m\gamma\dot{x} + \xi \Leftrightarrow \dot{v} + \gamma v = \frac{\xi}{m}, \quad (7.61)$$

jonka ratkaisu on

$$v(t) = v(0)e^{-\gamma t} + \frac{1}{m} \int_0^t dt' \xi(t') e^{\gamma(t'-t)}. \quad (7.62)$$

Nopeuden DY:n ratkaisu:

Homogeenisen yhtälön $\dot{v} + \gamma v = 0$ ratkaisu on

$$v = Ce^{-\gamma t}, \quad (7.63)$$

vakiota varioimalla

$$\dot{v} + \gamma v = \frac{dC}{dt} e^{-\gamma t} = \frac{\xi}{m} \Rightarrow \frac{dC}{dt} = \frac{\xi}{m} e^{\gamma t} \Rightarrow C = \frac{1}{m} \int_0^t dt' \xi(t') e^{\gamma t'} + C_1, \quad (7.64)$$

joten tähän mennessä

$$v(t) = \left[\frac{1}{m} \int_0^t dt' \xi(t') e^{\gamma t'} + C_1 \right] e^{-\gamma t} \quad (7.65)$$

Alkunopeus on $v(0)$, joten $C_1 = v(0)$ ja ratkaisu on

$$v(t) = \left[\frac{1}{m} \int_0^t dt' \xi(t') e^{\gamma t'} + v(0) \right] e^{-\gamma t} = v(0)e^{-\gamma t} + \frac{1}{m} \int_0^t dt' \xi(t') e^{\gamma(t'-t)}. \quad (7.66)$$

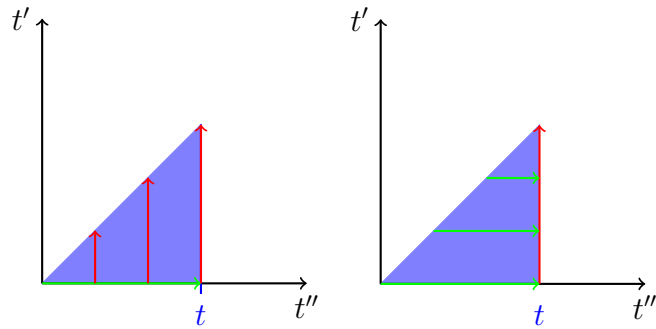
Hiukkasen paikkaa $x(t)$ ei edellisissä kappaleissa ratkaistu, sen sijaan laskimme vain sellaisia odotusarvoja, joihin satunnaisvoima $\xi(t)$ ei lainkaan vaikuta. Nyt satunnaisvoimalla on oma roolinsa, joten pidetään se mukana.

Koska $\dot{x}(t) = v(t)$, saadaan $x(t)$ integroimalla (valitaan $x(0) = 0$),

$$x(t) = \int_0^t dt' v(t') = [-v(0) \frac{1}{\gamma} e^{-\gamma t'}]_0^t + \int_0^t dt'' \left[\frac{1}{m} \int_0^{t''} dt' \xi(t') e^{\gamma(t'-t'')} \right] \quad (7.67)$$

$$= v(0) \frac{1}{\gamma} (1 - e^{-\gamma t}) + \frac{1}{m} \int_0^t dt'' \int_0^{t''} dt' \xi(t') e^{\gamma(t'-t'')}. \quad (7.68)$$

Tässä muodossa esitettynä kumpaakaan aikaintegrointia ei voi suorittaa, joten muokataan lauseketta hiukan. Integraalit käyvät läpi kaksiulotteista aika-aluetta, jota esittää kuvan vasemmanpuoleinen varjostettu alue. Saman tuloksen saa muuttamalla integroinnin järjestystä ja integrointirajoja, kuten oikeanpuoleinen kuva esittää.



Muuttamalla integrointia saadaan

$$x(t) = v(0) \frac{1}{\gamma} (1 - e^{-\gamma t}) + \frac{1}{m} \int_0^t dt' \int_{t'}^t dt'' \xi(t') e^{\gamma(t'-t'')} \quad (7.69)$$

$$= v(0) \frac{1}{\gamma} (1 - e^{-\gamma t}) + \frac{1}{m} \int_0^t dt' \xi(t') e^{\gamma t'} \int_{t'}^t dt'' e^{-\gamma t''} \quad (7.70)$$

$$= v(0) \frac{1}{\gamma} (1 - e^{-\gamma t}) + \frac{1}{m} \int_0^t dt' \xi(t') e^{\gamma t'} \frac{-1}{\gamma} (e^{-\gamma t} - e^{-\gamma t'}) \quad (7.71)$$

$$= v(0) \frac{1}{\gamma} (1 - e^{-\gamma t}) + \frac{1}{\gamma m} \int_0^t dt' \xi(t') (1 - e^{-\gamma(t-t')}) , \quad (7.72)$$

joten toinen aikaintegroinnista saatiin tehtyä.

7.3.2 Nopeuden autokorrelaatiofunktio ja diffuusiovakio

Lasketaan nopeuden autokorrelaatiofunktio, joka kertoo miten nopeus hetkellä t ja nopeus hetkellä $t + \tau$ korreloivat. Edellä saatiin tulos

$$v(t) = v(0)e^{-\gamma t} + \frac{1}{m} \int_0^t dt' \xi(t') e^{\gamma(t'-t)} . \quad (7.73)$$

Tätä tarvitaan suuren t :n rajalla, kun nopeuden ensimmäinen termi on hävinnyt, ja jäljellä on vain satunnaisvoiman aiheuttamia nopeuksia. Nopeuden autokorrelaatiofunktio on

$$\langle v(t)v(t+\tau) \rangle = \underbrace{\left\langle \frac{1}{m} \int_0^t dt' e^{\gamma(t'-t)} \xi(t') \right\rangle}_{v(t)} \underbrace{\left\langle \frac{1}{m} \int_0^{t+\tau} dt'' e^{\gamma(t''-t-\tau)} \xi(t'') \right\rangle}_{v(t+\tau)} \quad (7.74)$$

$$= \frac{1}{m^2} \int_0^t dt' e^{\gamma(t'-t)} \int_0^{t+\tau} dt'' e^{\gamma(t''-t-\tau)} \langle \xi(t') \xi(t'') \rangle . \quad (7.75)$$

Käytetään satunnaisvoimille ehtoa (7.31), että se on valkoista kohinaa, eli

$$\langle \xi(t') \xi(t'') \rangle = K \delta(t' - t'') , \quad (7.76)$$

missä vakio K pitää selvittää. Nopeuden autokorrelaatiofunktioiksi saadaan

$$\langle v(t)v(t+\tau) \rangle = \frac{K}{m^2} \int_0^t dt' e^{\gamma(t'-t)} e^{\gamma(t'-t-\tau)} = \frac{K}{m^2} e^{-2\gamma t} e^{-\gamma\tau} \underbrace{\int_0^t dt' e^{2\gamma t'}}_{\frac{1}{2\gamma}(e^{2\gamma t}-1)} \quad (7.77)$$

$$= \frac{K}{2\gamma m^2} e^{-\gamma\tau} [1 - e^{-2\gamma t}] \quad (7.78)$$

$$\rightarrow \frac{K}{2\gamma m^2} e^{-\gamma\tau} , \text{ kun } t \rightarrow \infty . \quad (7.79)$$

Tekijä K saadaan selville asettamalla $\tau = 0$ ja sitä, että systeemille lämpökylvyssä $\langle v^2 \rangle$ noudattaa Maxwell-Boltzmann nopeusjakaumaa,

$$\langle v^2 \rangle = \frac{K}{2\gamma m^2} \stackrel{\text{MB}}{=} \frac{k_B T}{m} , \quad (7.80)$$

joten

$$K = 2\gamma m k_B T . \quad (7.81)$$

Lopputulos: Muuttumattoman tilan nopeuden autokorrelaatiofunktio on

$$\langle v(t)v(t+\tau) \rangle = \frac{k_B T}{m} e^{-\gamma\tau} \text{ rajalla } t \rightarrow \infty . \quad (7.82)$$

Diffuusio

Lasketaan diffuusiovakio samalla periaatteella. Aiemmin saimme kaavan (1D tapaus, $x(0) = 0$)

$$D = \lim_{t \rightarrow \infty} \frac{1}{2t} \langle x(t)^2 \rangle , \quad (7.83)$$

ja sijoittamalla

$$x(t) = \int_0^t dt' v(t') , \quad (7.84)$$

saadaan

$$D = \lim_{t \rightarrow \infty} \frac{1}{2t} \int_0^t dt' \int_0^t dt'' \langle v(t') v(t'') \rangle \quad (7.85)$$

$$= \lim_{t \rightarrow \infty} \frac{1}{t} \int_0^t dt' \int_0^{t-t'} dt'' \langle v(t') v(t' + t'') \rangle \quad (7.86)$$

$$= \int_0^\infty dt \langle v(0) v(t) \rangle \quad \text{Green-Kubo relaatio .} \quad (7.87)$$

Liitetään tulokseen Einstein-Smoluchowski relaatiosta laskettu liikkuvuus.

$$\frac{D}{k_B T} = \underbrace{\frac{1}{k_B T} \int_0^\infty dt \langle v(0) v(t) \rangle}_{\text{fluktuaatio}} = \underbrace{\mu}_{\text{dissipaatio}} = \frac{1}{m\gamma} . \quad (7.88)$$

Sama satunnaisvoima $\xi(t)$, joka aiheuttaa Brownin liikkeen, aiheuttaa myös vastuksen (*drag*), joka vastustaa kappaleen liikettä kaasussa tai nesteessä. Tämä on yksi fluktuaatio-dissipaatio teoreeman ilmentymä.

Lisätietoa: Fluktuatio-dissipaatio teoreeman ja lineaarisen vasteen käyttö neutronisironnassa

Taajuudella ω oskilloiva ulkoinen voima $U_{\text{ext}}(\mathbf{r}', \omega)$ aiheuttaa tiheysmuutoksen $\delta\rho(\mathbf{r}, \omega)$, joka oskilloi samalla taajuudella. Jos vaste on lineaarinen, niin

$$\delta\rho(\mathbf{r}, \omega) = \int d^3 r' \mathcal{X}(\mathbf{r}, \mathbf{r}'; \omega) U_{\text{ext}}(\mathbf{r}', \omega) , \quad (7.89)$$

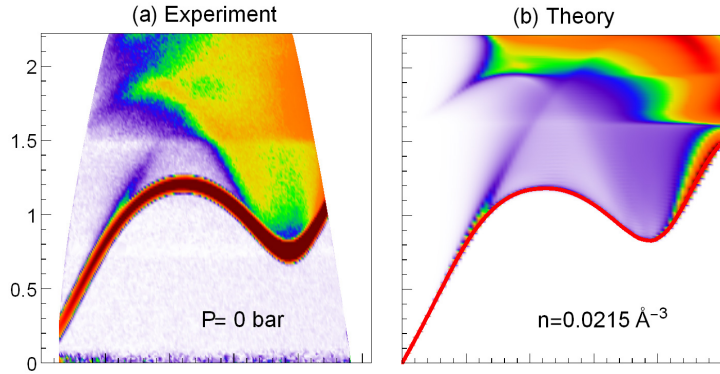
missä $\mathcal{X}(\mathbf{r}, \mathbf{r}'; \omega)$ on lineaarinen vastefunktio. Jos aine on homogeenista, on $\mathcal{X}(\mathbf{r}, \mathbf{r}'; \omega) = \mathcal{X}(|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|; \omega)$ ja voimme Fourier-muuntaa paikan aaltoluvuksi k . Näin saatu vastefunktio $\mathcal{X}(k; \omega)$ on kompleksifunktio, jonka imaginaariosa $\text{Im } \mathcal{X}$ kuvaa **dissipaatiota**, eli sitä miten häiriön energia dissipoituu aineeseen. Fluktuatio-dissipaatio teoreemaa soveltamalla saadaan *dynaaminen rakennetekijä* $S(k, \omega)$,

$$\underbrace{S(k, \omega)}_{\text{fluktuatio}} = -\frac{1}{\pi} \underbrace{\text{Im } \mathcal{X}(k, \omega)}_{\text{dissipaatio}} . \quad (7.90)$$

Tässä $S(k, \omega)$ on **tiheysfluktuatioiden korrelaatiofunktio**. Se on myös verrannollinen todennäköisyyteen, että neutroneista siirtyä aineeseen energia ω aaltoluvulla k , joten se voidaan mitata epäelastisella neutronisironnalla,

$$\frac{\partial^2 \sigma}{\partial \Omega \partial \omega} = b^2 \frac{k'}{k_0} S(\mathbf{k}, \omega) , \quad (7.91)$$

missä b on atomytimen sirontapituus, $h(\mathbf{k}, \omega)$ on neutroneista systeemiin siirtynyt liikemäärä ja energia, Ω on sirronnan avaruus-kulma, ja $\hbar k_0$ ja $\hbar k'$ ovat neutronin liikemäärä ennen ja jälkeen sirronnan.



He^4 kvanttinesteen mitattu ja laskettu dynaaminen rakennetekijä $S(k, \omega)$. Pystyakselilla on neutronien luovuttama energia ω [meV], vaaka-akselilla on neutronien aaltoluvun muutos k [$1/\text{\AA}$], pitkien viivojen väli on $0,5 \text{ 1/\AA}$. $T < 100 \text{ mK}$, tulevien neutronien energia $E_i = 3,55 \text{ meV}$. Mittauksen energiareesoluutio on $0,07 \text{ meV}$.¹⁵

15. K. Beauvois *et al.*, Phys. Rev. B, 97 (18), 184520 (2018). Viimeisin ja aiempia selvästi tarkempi mittaus on julkaisussa H. Godfrin, K. Beauvois *et al.*, Phys. Rev. B 103, 104516 (2021).

8 Liitteet

8.1 Maapallon lämpötila

Käytetään Stefan-Boltmann lakia. Auringon luminositeetti (säteilyteho aikayksikössä) on

$$L_{\odot} = 4\pi R_{\odot}^2 \sigma T_{\odot}^4, \quad (8.1)$$

missä σ on Stefanin vakio. Maa (säde R) on etäisyydellä a auringosta, joten maa saa säteilyenergiaa teholla

$$P_{\text{sisään}} = \frac{L_{\odot}}{4\pi a^2} \pi R^2 = \frac{R_{\odot}^2 R^2}{a^2} \pi \sigma T_{\odot}^4. \quad (8.2)$$

Maan lämpötila on T , joten se säteilee ulos teholla

$$P_{\text{ulos}} = \sigma T^4 4\pi R^2. \quad (8.3)$$

Tasapainossa $P_{\text{sisään}} = P_{\text{ulos}}$, joten maapallon lämpötila on

$$T = \sqrt{\frac{R_{\odot}}{2a}} T_{\odot} = \sqrt{\frac{6,96 \times 10^8 \text{ m}}{2 \times 149,598 \times 10^9 \text{ m}}} 5780 \text{ K} \quad (8.4)$$

$$= 278,4 \text{ K} = 5,25^{\circ}\text{C}. \quad (8.5)$$

Näin kuumalta maa näyttäisi avaruudesta. Oikeastaan maan pinnan keskilämpötila on $T = 288 \text{ K} = 15^{\circ}\text{C}$. Ero johtuu ilmakehästä ja maan albedosta, joka on noin 0,3 (30 % säteilystä heijastuu pois); albedokorjaus muuttaa laskelman tuloksen arvoon $T = 255 \text{ K} = -18^{\circ}\text{C}$. Tämäkään ei ole aivan oikein, ero johtuu kasvihuoneilmiöstä ja siitä, ettei maa ehdi saavuttaa termistä tasapainoa. Joka tapauksessa maapallon lämpötila on herkkä albedolle; yliopiston tähtitieteen opettajani herätteli opiskelijoiden ajatuksia laskemalla, miten kerran lumeen peittynyt maapallo pysyisi lumipallona.

8.2 Sommerfeldin kehitemä

Kehitetään Fermi-integraali $f_p(z)$ tapauksessa $T \ll T_F$, eli $z \gg 1$. Integraali on

$$f_p(z) = \frac{1}{\Gamma(p)} \int_0^\infty dx x^{p-1} \frac{1}{z^{-1}e^x + 1}. \quad (8.6)$$

Merkitään $y := \ln z$,

$$\Gamma(p)f_p(\ln z) := \Gamma(p)f_p(y) = \int_0^\infty dx x^{p-1} \frac{1}{e^{x-y} + 1}. \quad (8.7)$$

Tekijä $\frac{1}{e^{x-y}+1}$ tuli fermionien miehityksestä, joten kun $T = 0$ sen voi korvata askelfunktiolla, joka on 1 jos $x < y$ ja 0 muulloin. Saamme ensimmäisen, karkean tuloksen

$$\Gamma(p)f_p(\ln z) := \Gamma(p)f_p(y) \approx \int_0^y dx x^{p-1} = \frac{y^p}{p}. \quad (8.8)$$

Lasketaan korjaukset tähän tulokseen, ja hajotetaan integrointi sitä varten kahteen alueeseen,

$$\Gamma(p)f_p(y) = \int_0^y dx x^{p-1} \frac{1}{e^{x-y} + 1} + \int_y^\infty dx x^{p-1} \frac{1}{e^{x-y} + 1} \quad (8.9)$$

$$= \int_0^y dx x^{p-1} \left(1 + \frac{1}{e^{x-y} + 1} - 1 \right) + \int_y^\infty dx x^{p-1} \frac{1}{e^{x-y} + 1} \quad (8.10)$$

$$= \frac{y^p}{p} + \int_0^y dx x^{p-1} \left(\frac{1}{e^{x-y} + 1} - 1 \right) + \int_y^\infty dx x^{p-1} \frac{1}{e^{x-y} + 1} \quad (8.11)$$

$$= \frac{y^p}{p} - \int_0^y dx x^{p-1} \frac{1}{e^{y-x} + 1} + \int_y^\infty dx x^{p-1} \frac{1}{e^{x-y} + 1}. \quad (8.12)$$

Merkitään toisessa termissä $a := y - x$ ja kolmannessa $b := x - y$,

$$\Gamma(p)f_p(y) = \frac{y^p}{p} + \int_y^0 da \frac{(y-a)^{p-1}}{e^a + 1} + \int_0^\infty db \frac{(b+y)^{p-1}}{e^b + 1} \quad (8.13)$$

$$= \frac{y^p}{p} - \int_0^y da \frac{(y-a)^{p-1}}{e^a + 1} + \int_0^\infty db \frac{(b+y)^{p-1}}{e^b + 1}. \quad (8.14)$$

Tässä a -integrandi menee nopeasti nolliin, joten voimme jatkaa integrointia äärettömyyteen, jolloin integraalit voi jälleen yhdistää,

$$\Gamma(p)f_p(y) \approx \frac{y^p}{p} - \int_0^\infty da \frac{(y-a)^{p-1}}{e^a + 1} + \int_0^\infty db \frac{(b+y)^{p-1}}{e^b + 1} \quad (8.15)$$

$$= \frac{y^p}{p} + \int_0^\infty da \frac{-(y-a)^{p-1} + (a+y)^{p-1}}{e^a + 1}. \quad (8.16)$$

Integrandin potenssit voi kirjoittaa binomikaavan avulla,¹

$$(a + y)^{p-1} = \sum_{n=0}^{p-1} \binom{p-1}{n} a^n y^{p-1-n} \quad (8.17)$$

$$(y - a)^{p-1} = \sum_{n=0}^{p-1} \binom{p-1}{n} (-a)^n y^{p-1-n} , \quad (8.18)$$

joiden erotukseen jää vain parittomia n :n termejä kahteen kertaan²

$$-(y - a)^{p-1} + (a + y)^{p-1} = 2 \sum_{n=1,3,5,\dots} \binom{p-1}{n} a^n y^{p-1-n} . \quad (8.19)$$

Sijoitetaan,

$$\Gamma(p)f_p(y) \approx \frac{y^p}{p} + 2 \sum_{n=1,3,5,\dots} \binom{p-1}{n} y^{p-1-n} \int_0^\infty da \frac{a^n}{e^a + 1} . \quad (8.20)$$

Jäljelle jäänyt integraali on (lasketaan seuraavalla sivulla)

$$\int_0^\infty da \frac{a^n}{e^a + 1} = \left(1 - \frac{1}{2^n}\right) \Gamma(n+1) \zeta(n+1) , \quad (8.21)$$

joten Sommerfeldin kehitelmä (1928) on

$$\Gamma(p)f_p(y) \approx \frac{y^p}{p} + 2 \sum_{n=1,3,5,\dots} \binom{p-1}{n} y^{p-1-n} \left(1 - \frac{1}{2^n}\right) \Gamma(n+1) \zeta(n+1) . \quad (8.22)$$

Yleensä tarvitaan vain ensimmäisiä termejä, ne ovat

$$\Gamma(p)f_p(y) \approx \frac{y^p}{p} + 2(p-1)y^{p-2} \frac{1}{2} \Gamma(2) \zeta(2) + \dots , \quad (8.23)$$

ja koska $p\Gamma(p) = \Gamma(p+1)$, $\zeta(2) = \frac{\pi^2}{6}$, ja $\Gamma(1) = \Gamma(2) = 1$,

$$f_p(z) \approx \frac{(\ln z)^p}{\Gamma(p+1)} \left[1 + p(p-1) \frac{\pi^2}{6} \frac{1}{(\ln z)^2} + \dots \right] \quad (\text{Sommerfeldin kehitelmä}) . \quad (8.24)$$

-
1. $(x + y)^k = \sum_{n=0}^k \binom{k}{n} x^{k-n} y^n$.
 2. $a^n - (-a)^n = 2a^n$, jos n on pariton.

Lasketaan lopuksi integraali (8.21) geometrisen sarjan avulla. Määritelmiä ja aputuloksia:

$$\zeta(n) \equiv \sum_{k=1}^{\infty} k^{-n} \quad (\text{Riemannin zeta}) \quad (8.25)$$

$$\Gamma(n+1) \equiv \int_0^{\infty} dx x^n e^{-x} \quad (\text{Eulerin Gamma}) \quad (8.26)$$

$$\frac{1}{1+e^{-x}} = \frac{1}{1-(-e^{-x})} = \sum_{k=0}^{\infty} (-1)^k (e^{-x})^k = \sum_{k=0}^{\infty} (-1)^k e^{-kx} \quad , \text{ kun } |e^{-x}| < 1 . \quad (8.27)$$

Käydään työhön,

$$I_n := \int_0^\infty dx \frac{x^n}{e^x + 1} \quad (8.28)$$

$$= \int_0^\infty dx x^n e^{-x} \frac{1}{1 + e^{-x}} = \int_0^\infty dx x^n e^{-x} \sum_{k=0}^{\infty} (-1)^k e^{-kx} \quad (8.29)$$

$$= \sum_{k=0}^{\infty} (-1)^k \int_0^\infty dx x^n e^{-(k+1)x} \quad , \quad q := (k+1)x \quad (8.30)$$

$$= \sum_{k=0}^{\infty} (-1)^k (k+1)^{-(n+1)} \int_0^\infty dq q^n e^{-q} \quad (8.31)$$

$$= \sum_{k=0}^{\infty} (-1)^k (k+1)^{-(n+1)} \Gamma(n+1) = \Gamma(n+1) \sum_{k=0}^{\infty} (-1)^k (-1)^{k+1} (k+1)^{-(n+1)} \quad (8.32)$$

$$= -\Gamma(n+1) \sum_{k=1}^{\infty} (-1)^k k^{-(n+1)} \quad \left| \text{hajotetaan parillisiin ja parittomiin } k \right. \quad (8.33)$$

$$= -\Gamma(n+1) \left[\sum_{k=2,4,\dots}^{\infty} k^{-(n+1)} - \sum_{k=1,3,5,\dots}^{\infty} k^{-(n+1)} \right] \quad (8.34)$$

$$= -\Gamma(n+1) \left[\sum_{k=2,4,\dots}^{\infty} k^{-(n+1)} - \left(\sum_{k=1}^{\infty} k^{-(n+1)} - \sum_{k=2,4,\dots}^{\infty} k^{-(n+1)} \right) \right] \quad (8.35)$$

$$= -\Gamma(n+1) \left[2 \sum_{k=2,4,\dots}^{\infty} k^{-(n+1)} - \sum_{k=1}^{\infty} k^{-(n+1)} \right] \quad (8.36)$$

$$= -\Gamma(n+1) \left[2 \sum_{i=1}^{\infty} (2i)^{-(n+1)} - \zeta(n+1) \right] \quad (8.37)$$

$$= -\Gamma(n+1) \left[2 \cdot 2^{-(n+1)} \sum_{i=1}^{\infty} i^{-(n+1)} - \zeta(n+1) \right] \quad (8.38)$$

$$= -\Gamma(n+1) [2^{-n} \zeta(n+1) - \zeta(n+1)] \quad (8.39)$$

$$= \Gamma(n+1) \zeta(n+1) [1 - 2^{-n}] \quad (8.40)$$

8.3 Ideaalinen fermionikaasu (ja bosonikaasu) kanonisessa joukossa

Luvussa (4.2.5) esitettiin lyhyesti perustellen vuorovaikuttamattomien bosonien kanoniselle partitiofunktiolle rekursiokaava. Kuten arvata saattaa, tulee fermionien vastaavaan kaavaan miinus-merkkejä. Molemmat kaavat voi esittää yhdessä,

$$Z_0(\beta) = 1 \quad (8.41)$$

$$Z_N(\beta) = \frac{1}{N} \sum_{n=1}^N (\pm 1)^{n+1} Z_1(n\beta) Z_{N-n}(\beta) \quad \begin{array}{l} BE \\ FD \end{array} , \quad (8.42)$$

missä ylempi merkki on bosoneille, alempi fermioneille. Rekursiokaavan soveltaminen on periaatteessa yksinkertaista, lasketaan vain tarkasteltavan systeemin $Z_1(\beta)$ ja loput rekursiolla haluttuun arvoon N asti.

Katsotaan miten fermionien rekursio etenee:

$$\begin{aligned} Z_1(\beta) &:= \sum_n e^{-\beta\epsilon_n} \\ Z_2(\beta) &= \frac{1}{2} (-Z_1(2\beta) + Z_1(\beta)^2) \\ Z_3(\beta) &= \frac{1}{3} (-3Z_1(2\beta)Z_1(\beta) + 2Z_1(3\beta) + Z_1(\beta)^3) . \end{aligned}$$

Toimintaperiaate selviää sijoittamalla Z_1 , esim.

$$Z_3(\beta) = \frac{1}{3} \left(\sum_{n,m,p} e^{-\beta(\epsilon_n + \epsilon_m + \epsilon_p)} - 3 \sum_{n,m} e^{-\beta\epsilon_n - 2\beta\epsilon_m} + 2 \sum_n e^{-3\beta\epsilon_n} \right) . \quad (8.43)$$

Ensimmäinen termi

$$\sum_{n,m,p} e^{-\beta(\epsilon_n + \epsilon_m + \epsilon_p)} \quad (8.44)$$

summaa tilat indekseillä m, n, p välittämättä Paulin kieltoäännöstä. Vähennetään siis pois tapaukset, joissa on kaksi samaa tilaa: $m = n$, $m = p$ tai $n = p$:

$$-3 \sum_{n,m} e^{-\beta\epsilon_n - 2\beta\epsilon_m} . \quad (8.45)$$

Tämä kuitenkin vähentää kolmesti tilan $m = n = p$, joka piti ottaa pois vain kerran. Lisätään se siis kahdesti takaisin

$$+2 \sum_n e^{-3\beta\epsilon_n} . \quad (8.46)$$

Samalla paljastuu, että rekursiokaava on **spinpolarisoiduille fermioneille**: Paulin kieltoääntöä ei käytetä kahteen kertaan miehitetuille tiloille, jos hiukkasilla on eri spin.

8.3. IDEAALINEN FERMIONIKAASU (JA BOSONIKAASU) KANONISESSA JOUKOSSA 259

Rekursiokaavalla voi laskea ideaalisten bosonien ja fermionien Helmholtzin vapaan energian,

$$F_N = -k_B T \ln Z_N = \frac{\ln N}{\beta} - \frac{1}{\beta} \ln \left(\sum_{n=1}^N (\pm 1)^{n+1} Z_1(n\beta) Z_{N-n}(\beta) \right) \quad \begin{matrix} BE \\ FD \end{matrix}, \quad (8.47)$$

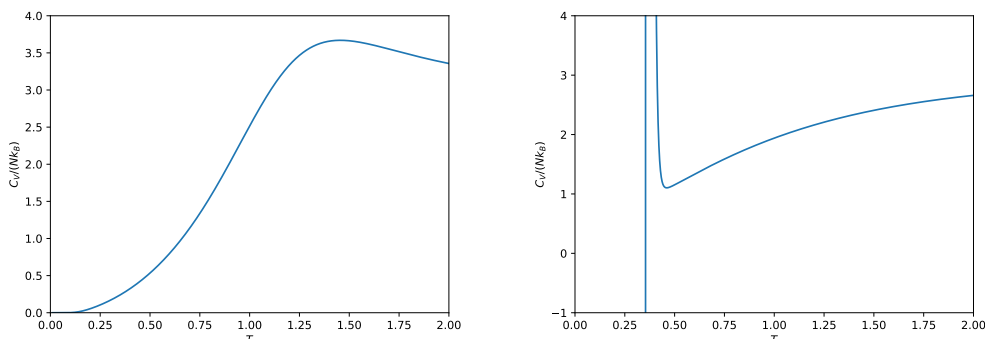
ja pelkästään F :n avulla lausuttuna ($Z_N(\beta) = e^{-\beta F_N(\beta)}$)

$$F_N = \frac{\ln N}{\beta} - \frac{1}{\beta} \ln \left(\sum_{n=1}^N (\pm 1)^{n+1} e^{-\beta(nF_1(n\beta) + F_{N-n}(\beta))} \right) \quad \begin{matrix} BE \\ FD \end{matrix}. \quad (8.48)$$

Numeerinen tarkkuus saattaa tuottaa ongelmia, koska kullakin halutulla arvolla β pitää laskea Z_1 aina lämpötilaan $N\beta$ asti. Esim. 3D harmoniselle oskillaattorille (energia yksiköissä $\hbar\omega$)

$$Z_1(\beta) = \frac{1}{(2 \sinh(\beta/2))^3} = \frac{1}{(e^{\beta/2} - e^{-\beta/2})^3} \approx e^{-3\beta/2}, \quad \text{kun } \beta \gg 1, \quad (8.49)$$

joten pahimmillaan tarvitaan hyvin pieni arvo $e^{-3N\beta/2}$.



Kuva 8.1: Ominaislämpö $C_V/(Nk_B)$, $N = 10$ ideaalista bosonia (vasen kuva) ja fermionia (oikea kuva) harmonisessa potentiaalissa. Matalissa lämpötiloissa laskettu fermionien $C_V < 0$, mikä on merkki epätabiilisuudesta.³

Rekursiokaavan voi myös kirjoittaa ei-spinpolarisoiduille fermioneille, josta huomaa, miten parillinen määrä fermioneja käyttäytyy eri tavalla kuin pariton määrä. Lähestyttäessä termodynaamista rajaa ero häviää, eivätkä fermionit suurkanonisessa joukossa tee eroa parillisen tai parittoman määrän välillä.

3. Lisätietoa esim. artikkelissa R. K. Bradhuri *et al.*, EPL 96, 56003 (2011).

8.4 XY-malli ja Berezinski-Kosterlitz-Thouless (BKT) faasimuutos

Klassinen XY-malli on Isingin mallin kaksiulotteinen muunnos, jossa on tasossa kääntyileviä vektoreita, klassisesti käyttäytyviä spinejä. Lähinaapurispinit pyrkivät osoittamaan samaan suuntaan. Spinien energia ilman ulkoista magneettikenttää on

$$E = -J \sum_{\langle ij \rangle} \mathbf{s}_i \cdot \mathbf{s}_j = -J \sum_{\langle ij \rangle} \cos(\theta_i - \theta_j) , \quad (8.50)$$

missä $J > 0$. Jos spinejä on $N = L_x \times L_y$ kappaletta, niin XY-mallin partitiofunktio on

$$Z = \int_{-\pi}^{\pi} \prod_{i=1}^N d\theta_i e^{\beta J \sum_{j \in \langle ij \rangle} \cos(\theta_i - \theta_j)} , \quad (8.51)$$

josta saa Helmholtzin vapaan energian $F = -k_B T \ln Z$.

XY-mallia voi simuloida samaan tapaan kuin Isingin malliakin. Jos haluaa hiukan ymmärtää XY-mallin termodynamiikkaa, voi tarkastella jatkumotapausta, jossa spinit muodostavat jatkuvan vektorikentän. Jos paikassa \mathbf{r} spinin kulma on $\theta(\mathbf{r})$, niin paikassa $\mathbf{r} + d\mathbf{r}$ on kulma $\theta(\mathbf{r}) + \nabla\theta(\mathbf{r}) \cdot d\mathbf{r}$, ja energia on $(\cos(x) = 1 - \frac{1}{2}x^2 + \dots)$

$$E \xrightarrow{\text{jatkumo}} -J \int d\mathbf{r} \cos(\theta(\mathbf{r}) - \theta(\mathbf{r} + d\mathbf{r})) = -J \int d\mathbf{r} \cos(\nabla\theta(\mathbf{r}) \cdot d\mathbf{r}) \quad (8.52)$$

$$= E_0 + \frac{J}{2} \int d\mathbf{r} (\nabla\theta(\mathbf{r}))^2 . \quad (8.53)$$

Integrointi on tasossa, $d\mathbf{r} := d^2r$. Minimoidaan energia, variaatio on

$$\delta E = \frac{J}{2} \int d\mathbf{r} [(\nabla(\theta(\mathbf{r}) + \delta\theta(\mathbf{r})))^2 - (\nabla\theta(\mathbf{r}))^2] \quad (8.54)$$

$$= J \int d\mathbf{r} \nabla\theta(\mathbf{r}) \cdot \nabla\delta\theta(\mathbf{r}) \stackrel{\text{os. int.}}{=} -J \int d\mathbf{r} \nabla^2\theta(\mathbf{r})\delta\theta(\mathbf{r}) \Rightarrow \frac{\delta E}{\delta\theta(\mathbf{r})} = -J\nabla^2\theta(\mathbf{r}) , \quad (8.55)$$

joten ääriarvo on

$$\frac{\delta E}{\delta\theta(\mathbf{r})} = 0 \Leftrightarrow \nabla^2\theta(\mathbf{r}) = 0 . \quad (8.56)$$

Tämä on Laplacen yhtälö. Triviaali ratkaisu on perustila $\theta(\mathbf{r}) = \text{vakio}$, eli kaikkialla spin osoittaa samaan suuntaan. Toinen ratkaisu, reunaehdolla joka kerrotaan kohta, sisältää **vertaksin** eli **pyörteen** (*vortex*), jonka keskus on singulariteetti paikassa (x_0, y_0) ,

$$\theta(\mathbf{r}) = \pm \text{Im} [\ln(z - z_0)^n] , \quad n = 1, 2, \dots \quad (8.57)$$

missä $z := x + iy$.⁴ Pyörre $n = 1$ ($\tan^{-1} \equiv \arctan$) on

$$\theta(\mathbf{r}) = \tan^{-1} \left(\frac{y - y_0}{x - x_0} \right) \quad \text{pyörre } n = 1 . \quad (8.58)$$

Laplaceen yhtälön yksikäsitteinen ratkaisu tarvitsi reunaehdon, pyörre ratkaisuille lasketaan montako kertaa spin kiertyy kierrettäessä keskuksen ympäri,

$$\oint \nabla \theta(\mathbf{r}) \cdot d\mathbf{r} = 2\pi n, \quad n = 0, \pm 1, \pm 2, \dots \quad \text{pyörre ratkaisun reunaehto} , \quad (8.59)$$

missä viivaintegraali on pitkin suljettua käyrää. Luku n on **pyörteisyyys** (*vorticity*). Ratkaisu $n = 0$ on pyörteetön (käyrän sisään ei jää pyörrettä), ratkaisut $n = 1, 2, \dots$ ovat pyörteitä ja $n = -1, -2, \dots$ **antipyörteitä**. Ratkaisusta (8.57) seuraa

$$\nabla \theta(\mathbf{r}) = \frac{n}{r} \quad \text{pyörre (antipyörre)} , \quad (8.60)$$

joten pyörteen energia on (R on systeemin lineaarinen koko ja a on spinien välimatka (hilavakio))

$$E_{\text{pyörre}} = \frac{J}{2} \int d^2r \left(\frac{n}{r} \right)^2 = n^2 \pi J \int_a^R dr \frac{1}{r} = n^2 \pi J \ln \left(\frac{R}{a} \right) . \quad (8.61)$$

Tulos on täsmälleen sama kuin Coulombin systeemille 2D tapauksessa: **Pyörre käyttäytyy kuin hiukkanen, jolla on positiivinen varaus, ja antipyörre kuin antihiukkanen, jolla on negatiivinen varaus.** Toisaalta pyörteen voi sijoittaa R^2/a^2 tavalla, joten Boltzmannin entropia on

$$S = k_B \ln \left(\frac{R^2}{a^2} \right) = 2k_B \ln \left(\frac{R}{a} \right) . \quad (8.62)$$

Pyörteen lisääminen kasvattaa systeemin energiaa, mutta se myös kasvattaa entropiaa, joten jossakin lämpötilassa pyörteen $n = 1$ luominen vähentää Helmholtzin vapaata energiaa,

$$F = E - TS = (\pi J - 2k_B T) \ln \left(\frac{R}{a} \right) . \quad (8.63)$$

Jos $F > 0$, ei pysyvää pyörrettä synny, mutta jos $F < 0$, eli jos

$$T > \frac{\pi}{2} \frac{J}{k_B} , \quad (8.64)$$

4. Koska θ on kulma, sitä voi käyttää kompleksiluvun vaiheena, $e^{i\theta} = \frac{z-z_0}{|z-z_0|}$.

niin systeemiin alkaa syntyä pyörteitä. Energia ja entropia skaalautuvat samalla tavalla, mutta silti molemmat lähestyvät ääretöntä kun $R \rightarrow \infty$, eikä ratkaisu ole tyydyttävä.

Entä jos syntyykin kaksi pyörrettä tai pyörre ja antipyörre? Parin, jolla pyörteisyydet ovat n_1 ja n_2 ja etäisyys toisistaan \mathbf{d} , energia on sama kuin sähköstaattinen energia varauksille n_1 ja n_2 .

Parin energian laskemista helpottaa, jos energian kirjoittaa muotoon

$$E = \frac{J}{2} \int d\mathbf{r} [\nabla \cdot (\theta \nabla \theta) - \theta \nabla^2 \theta] = \frac{J}{2} \int d\mathbf{r} \nabla \cdot (\theta \nabla \theta), \quad (8.65)$$

sillä kenttä toteuttaa ehdon $\nabla^2 \theta(\mathbf{r}) = 0$. Käytetään divergenssiteoreemaa ja muutetaan jäljelle jäävä integraali viivaintegraaliksi ympäri koko alueen R^2 ,

$$E = \frac{J}{2} \oint_{R^2} \nabla \theta \cdot d\mathbf{l}. \quad (8.66)$$

Tällä saavutettiin se, että integraali on lineaarinen θ :n suhteen, ja voimme käyttää superpositiota; θ on moniarvoinen funktio ja leikkauskohdissa se saattaa hypätä 2π :n monikerran verran. Toinen tapa laskea energia on kirjoittaa parin "sähkökenttä" $\mathbf{E}(\mathbf{r})$ varausten superpositiolla,

$$\mathbf{E}(\mathbf{r}) \sim n_1 \frac{\mathbf{r} - \mathbf{d}/2}{|\mathbf{r} - \mathbf{d}/2|^2} + n_2 \frac{\mathbf{r} + \mathbf{d}/2}{|\mathbf{r} + \mathbf{d}/2|^2}, \quad (8.67)$$

ja laskea energia sähkökentän energian kaavasta $E \sim \int d\mathbf{r} \mathbf{E} \cdot \mathbf{E}$ elliptisissä koordinaateissa.

Jos $d > 2a$, niin

$$E_{\text{pari}} = (n_1 + n_2)^2 \pi J \ln \left(\frac{R}{a} \right) - \underbrace{(n_1 n_2) 2\pi J \ln \left(\frac{d}{a} \right)}_{\text{vuorovaikutus}}. \quad (8.68)$$

Pyörteet hylkivät toisiaan, samoin antipyörteet, mutta pyörteen ja antipyörteen välillä on voimakas vetovoima ja ne mielellään sitoutuvat (energia kasvaa erotettaessa niitä toisistaan). Pyörre-antipyörre parin, jolla $n_1 = -n_2$, synnyttäminen maksaa vain vuorovaikutusenergian verran riippumatta systeemin koosta R . Pyörre-antipyörre parin synnyttäminen on energieettisesti edullisempaa kuin yksinäisen pyörteen tai antipyörteen syntyminen.⁵ Matalassa lämpötilassa parit ovat sitoutuneita, nostettaessa lämpötilaa yli ns. **Kosterlitz-Thouless lämpötilan** T_{KT} alkavat pyörre-antipyörre parit hajota.

XY-mallia ei voi ratkaista eksaktisti, mutta Monte Carlo simulaatioilla⁶ ja matriisituloilla⁷

5. Video pyörre-antipyörreparin muodostuminen @youtube.

6. Yun-Da Hsieh, Ying-Jer Kao ja A. W. Sandvik, <https://arxiv.org/abs/1302.2900> (2013).

7. L. Vanderstraeten, B. Vanhecke, A. M. Läuchli ja F. Verstraete, Phys. Rev. 100, 062136 (2019).

on saatu tulos, että klassisen XY-mallin faasimuutos tapahtuu lämpötilassa

$$T_{\text{KT}} \approx 0.893 \frac{J}{k_B} \quad \text{XY-mallin Kosterlitz-Thouless lämpötila .} \quad (8.69)$$

Merkittävintä Berezinski-Kosterlitz-Thouless (BKT) faasimuutoksessa on, että siinä tapahtuva vapaiden pyörre-antipyörre parien syntyminen on luonteeltaan **topologinen faasimuutos**, eikä symmetria rikkoudu niin kuin “tavallisissa” faasimuutoksissa (esim. nesteen muutos kiinteäksi aineeksi rikkoo translaatiosymmetriän). Pyörre on ns. **topologinen viritystila** (*topological excitation*). XY-mallin avulla voi ymmärtää mm. substraatin pinnalla olevan ohuen He⁴ kerroksen käyttäytymistä, sillä faasimuutokset ovat **samaa universaalisuusluokkaa** (ks. kurssin A-osa). John M. Kosterlitz, David J. Thouless ja Duncan Haldane saivat Nobelin palkinnon vuonna 2016, “*for theoretical discoveries of topological phase transitions and topological phases of matter*”.⁸

8. Vadim Berezinski (1935-1980) ei ehtinyt saada Nobelia, mutta faasimuutos kantaa hänenkin nimeään.

8.5 Esimerkki lämmönjohtumisesta/diffuusiosta

Alussa on pistemäinen lämpötila paikassa $x = 0$,⁹

$$T(x, 0) = \delta(x) \Rightarrow T(q, 0) = 1 . \quad (8.70)$$

Differentiaaliyhtälön ratkaisun näkee suoraan,

$$T(q, t) = e^{-D_T q^2 t} , \quad (8.71)$$

joten¹⁰

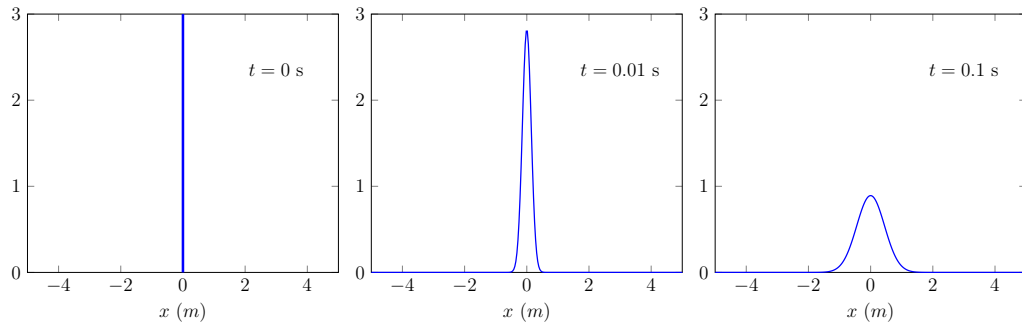
$$T(x, t) = \int_{-\infty}^{\infty} \frac{dq}{2\pi} e^{iqx} e^{-D_T q^2 t} = e^{-\frac{x^2}{4D_T t}} \int_{-\infty}^{\infty} \frac{dq}{2\pi} e^{-D_T t (q - \frac{ix}{2D_T t})^2} \quad (8.72)$$

$$= e^{\frac{x^2}{4D_T t}} \int_{-\infty}^{\infty} \frac{dq}{2\pi} e^{-D_T t q^2} = \frac{1}{\sqrt{4\pi D_T t}} e^{-\frac{x^2}{4D_T t}} \underbrace{\int_{-\infty}^{\infty} \frac{dy}{\sqrt{2\pi}} e^{-y^2}}_{=1} , \quad (8.73)$$

ja ratkaisu on¹¹

$$T(x, t) = \frac{1}{\sqrt{4\pi D_T t}} e^{-\frac{x^2}{4D_T t}} . \quad (8.74)$$

Kuvassa on valittu $D_T = 1 \text{ m}^2/\text{s}$.



Samana laskun voi kopioida diffuusion tapaukseen. Jos alussa tiheys on (nyt yksikkö on oikein)

$$n(x, 0) = \delta(x) , \quad (8.75)$$

niin diffuusioyhtälön ratkaisu on

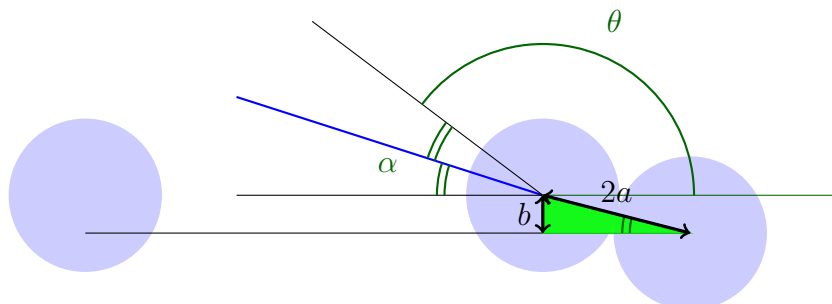
$$n(x, t) = \frac{1}{\sqrt{4\pi D t}} e^{-\frac{x^2}{4D t}} . \quad (8.76)$$

9. Diracin deltan yksikkö on (argumentin yksikkö)⁻¹, joten jos pituuden yksikkö on metri, niin $[\delta(x)] = 1/\text{m}$. Kertoimeksi voisi tässä tapauksessa lisätä yksikkökorjauksena 1 Km, jolloin $[T(x, 0)] = K$, eli oikea lämpötilajakauman yksikkö. Lyhyden vuoksi tämä jätetään merkitsemättä ja jätetään laatu implisiittiseksi.

10. Täydennetään neliöksi; Gaussin funktion Fourier-muunnos on Gaussin funktio.

11. Ratkaisu $T(x, t)$ on yksiköissä $1/\text{m}$, minkä voi korjata kelvineiksi "post processing". Katso aiempi huomautus alkuehdon $T(x, 0) = \delta(x)$ laadusta.

8.6 Klassisen sironnan vaikutusala



Kovien a -säteisten pallojen törmäys on yksinkertainen, kuvan geometriasta saadaan törmäysparametriksi

$$b = 2a \sin(\alpha) = 2a \sin\left(\frac{\pi - \theta}{2}\right) = -2a \cos\left(\frac{\theta}{2}\right) \Rightarrow \frac{db}{d\theta} = a \sin\left(\frac{\theta}{2}\right), \quad (8.77)$$

joten differentiaalinen vaikutusala on ($\sin(\theta) = 2 \sin(\theta/2) \cos(\theta/2)$)

$$\frac{d\sigma}{d\Omega} = \frac{b}{\sin(\theta)} \left| \frac{db}{d\theta} \right| = \frac{2a \cos(\frac{\theta}{2})}{\sin(\theta)} a \sin\left(\frac{\theta}{2}\right) = a^2, \quad (8.78)$$

joten kokonaisvaikutusala on

$$\sigma = \int d\Omega \frac{d\sigma}{d\Omega} = 4\pi a^2. \quad (8.79)$$

Jos siroava hiukkanen olisi pistemäinen (esim. foton), niin tekijöitä 2 vähenisi, tulos olisi $\sigma = \pi a^2$. Kahden erikokoisen pallon (säteet r ja R) siroonnalle saataisiin

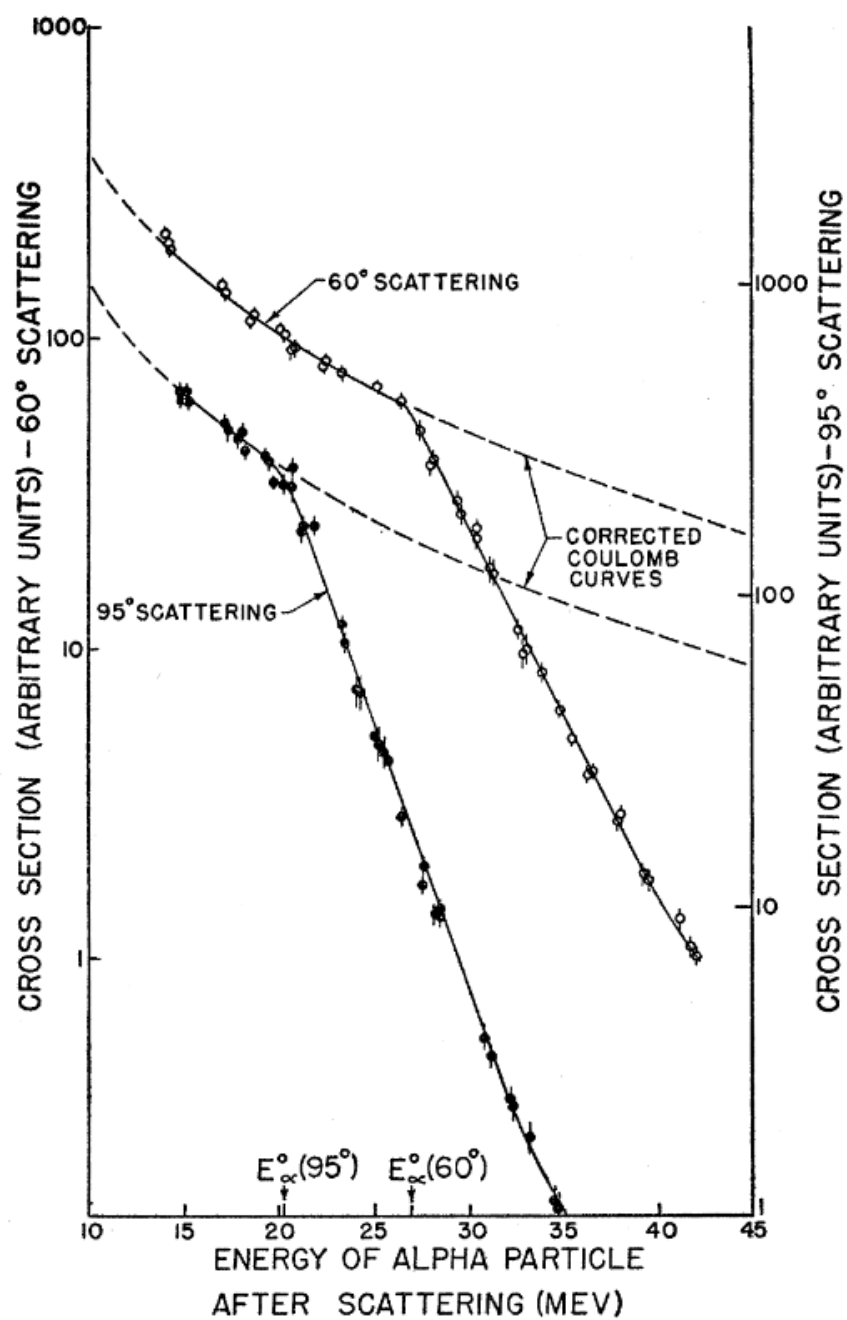
$$\frac{d\sigma}{d\Omega} = (r + R)^2, \quad \sigma = 4\pi(r + R)^2. \quad (8.80)$$

Kuuluisin on Rutherfordin tulos Coulombin siroonnalle (varaukset Z_1 ja Z_2 , hienorakennevakio α)

$$\frac{d\sigma}{d\Omega} = \left(\frac{Z_1 Z_2 \alpha \hbar c}{4E_{\text{kin}}} \frac{1}{\sin^2(\theta/2)} \right)^2, \quad (8.81)$$

josta poikkeaminen suurilla liike-energioilla E_{kin} viittaa sisäiseen, ei-pistemäiseen varausjakautumaan.¹²

12. Kuva: G. W. Farwell ja E. Wegner, *Elastic Scattering of Intermediate-Energy Alpha Particles by Gold*, Phys. Rev. 93, 256 (1953).



8.7 Onsagerin ristikkäisehtojen todistus

Seuraava lasku noudattaa Pathrian ja Bealen esittämää tapaa. Kuinka ollakaan, kaiken takana on **entropia ja termodynamiikan 2. pääsääntö!** Systeemin entropia riippuu koordinaatista x_i , eli $S = S(x_i)$. Tasapainossa koordinaatilla on arvo, joka maksimoi entropian. Merkitään tasapainokohtaa \tilde{x}_i , jolloin entropian maksimi on $S(\tilde{x}_i)$. Jos poikkeutus $(x_i - \tilde{x}_i)$ on pieni, niin voimme kehittää entropian Taylorin sarjaksi,

$$S(x_i) = S(\tilde{x}_i) + \underbrace{\left(\frac{\partial S}{\partial x_i} \right) \Big|_{x_i = \tilde{x}_i}}_{=0, \text{ tasapaino on maksimi}} (x_i - \tilde{x}_i) + \frac{1}{2} \underbrace{\left(\frac{\partial^2 S}{\partial x_i \partial x_j} \right) \Big|_{x_{i,j} = \tilde{x}_{i,j}}}_{-\beta_{ij}} (x_i - \tilde{x}_i)(x_j - \tilde{x}_j). \quad (8.82)$$

Selvästi β on symmetrinen,

$$\beta_{ij} = - \left(\frac{\partial^2 S}{\partial x_i \partial x_j} \right) \Big|_{x_{i,j} = \tilde{x}_{i,j}} = - \left(\frac{\partial^2 S}{\partial x_j \partial x_i} \right) \Big|_{x_{i,j} = \tilde{x}_{i,j}} = \beta_{ji}. \quad (8.83)$$

Entropian muutos poikkeutuksen seurauksena on

$$\Delta S := S(x_i) - S(\tilde{x}_i) = -\frac{1}{2} \beta_{ij} (x_i - \tilde{x}_i)(x_j - \tilde{x}_j). \quad (8.84)$$

Määritellään (entrooppinen) voima X_i , joka termodynamiikan 2. pääsäännön nojalla ajaa koordinaattia x_i kasvavan entropian suuntaan

$$X_i := \frac{\partial S(x_i)}{\partial x_i} = -\beta_{ij} (x_j - \tilde{x}_j), \quad (8.85)$$

missä derivaatta laskettiin kehitelmästä (8.82). Voima on Hooken lain tapaan lineaarisesti verrannollinen poikkeamaan - tietenkin, koska Taylorin sarja katkaistiin heti ensimmäisen nollasta poikkeavan termin jälkeen. Entropian muutos liittyy tilan todennäköisyyteen Boltzmannin entropian kautta,

$$S(\tilde{x}_i) = k_B \ln \Omega(\tilde{x}_i) \quad , \quad S(x_i) = k_B \ln \Omega(x_i) \quad (8.86)$$

$$\Rightarrow \Delta S = S(x_i) - S(\tilde{x}_i) = k_B \ln \left(\frac{\Omega(x_i)}{\Omega(\tilde{x}_i)} \right) \quad (8.87)$$

$$:= \Omega(x_i) = \Omega(\tilde{x}_i) e^{\Delta S/k_B}, \quad (8.88)$$

missä $\Omega(\tilde{x}_i)$ on vakio. Poikkeaman $(x_i - \tilde{x}_i)$ todennäköisyys p_i on

$$p_i \propto \Omega(x_i) \propto e^{\Delta S/k_B} = e^{-\frac{1}{2k_B} \beta_{ij} (x_i - \tilde{x}_i)(x_j - \tilde{x}_j)}. \quad (8.89)$$

Samaa periaatetta käytettiin A-osassa johdettaessa Boltzmannin jakauma systeemille lämpökylvyssä. Näillä todennäköisyyksillä p_i voimme laskea mielivaltaisen suureen A odotusarvon (joukkokeskiarvon),

$$\langle A \rangle \equiv \sum_i p_i A_i . \quad (8.90)$$

Lasketaan suureen “matka kertaa voima” odotusarvo,

$$\langle x_i X_j \rangle = \frac{\int_{-\infty}^{\infty} (x_i X_j) (\prod_i dx_i e^{-\frac{1}{2k_B} \beta_{ij} (x_i - \tilde{x}_i)(x_j - \tilde{x}_j)})}{\int_{-\infty}^{\infty} (\prod_i dx_i e^{-\frac{1}{2} \beta_{ij} (x_i - \tilde{x}_i)(x_j - \tilde{x}_j)})} \quad (8.91)$$

$$:= \mathcal{N}^{-1} \int_{-\infty}^{\infty} (x_i X_j) (\prod_i dx_i e^{-\frac{1}{2k_B} \beta_{ij} (x_i - \tilde{x}_i)(x_j - \tilde{x}_j)}) , \quad (8.92)$$

missä normitusintegraali \mathcal{N} on vakio, sekä “matkan” odotusarvo,

$$\tilde{x}_i := \langle x_i \rangle = \mathcal{N}^{-1} \int_{-\infty}^{\infty} (x_i) (\prod_i dx_i e^{-\frac{1}{2k_B} \beta_{ij} (x_i - \tilde{x}_i)(x_j - \tilde{x}_j)}) . \quad (8.93)$$

Integrointirajat on venytetty äärettömyyksiin, koska integrandit ovat rajoilla mitättömän pienet. Nyt päästään oleelliseen havaintoon: derivoidaan \tilde{x}_j :n suhteen,¹³

$$\frac{\partial \tilde{x}_i}{\partial \tilde{x}_j} = \delta_{ij} = \frac{\partial \langle x_i \rangle}{\partial \tilde{x}_j} = \mathcal{N}^{-1} \int_{-\infty}^{\infty} (x_i) \left(-\frac{1}{k_B} \underbrace{\beta_{ij} (x_i - \tilde{x}_i)}_{X_j} \right) (\prod_i dx_i e^{-\frac{1}{2k_B} \beta_{ij} (x_i - \tilde{x}_i)(x_j - \tilde{x}_j)}) \quad (8.94)$$

$$= -\frac{1}{k_B} \mathcal{N}^{-1} \int_{-\infty}^{\infty} (x_i X_j) (\prod_i dx_i e^{-\frac{1}{2k_B} \beta_{ij} (x_i - \tilde{x}_i)(x_j - \tilde{x}_j)}) = -\frac{1}{k_B} \langle x_i X_j \rangle , \quad (8.95)$$

joten saamme tärkeän tuloksen,

$$\boxed{\langle x_i X_j \rangle = -k_B \delta_{ij} .} \quad (8.96)$$

Sovelletaan tulosta koordinaatin arvojen aikakorrelaatioihin. Prosessi on **irreversiibeli**, mutta myös **symmetrinen ajankäännössä**, koska kaikki siinä tapahtuvat mikroskooppiset prosessit ovat symmetrisiä ajankäännössä.¹⁴ Korrelaatio hetken $t = 0$ ja hetken $t = s$ arvojen välillä on symmetrian perusteella

$$\langle x_i(0) x_j(-s) \rangle = \langle x_i(0) x_j(s) \rangle \quad (8.97)$$

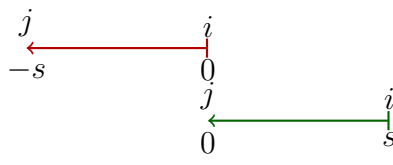
$$\begin{array}{c} j & & i & & j \\ \leftarrow & & | & & \rightarrow \\ -s & & 0 & & s \end{array} \quad (8.98)$$

13. Kerroin 1/2 häviää, koska eksponentissa on derivoitavaa suuretta \tilde{x}_j kahdessa termissä.

14. Antisymmetria ajankäännössä on sekin helppo käsitellä, se näkyy vain lopputuloksen etumerkissä.

samoin jos siirretään ajan nollakohtaa määrä s eteenpäin,

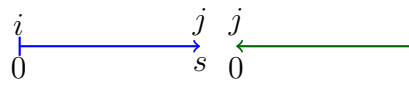
$$\langle x_i(0)x_j(-s) \rangle = \langle x_i(s)x_j(0) \rangle \quad (8.99)$$



$$(8.100)$$

Sivumennen mainittuna, tässä käytettiin samaa ideaa mitä Huang käytti H -teoreeman tarkastelussa, prosessin menneisyys on aikakäännetyn prosessin tulevaisuus. Yhdistämällä kaavat saadaan

$$\langle x_i(0)x_j(s) \rangle = \langle x_i(s)x_j(0) \rangle \quad (8.101)$$



$$(8.102)$$

Vähennetään puolittain $\langle x_i(0)x_j(0) \rangle$, jaetaan tulos s :llä ja otetaan raja $s \rightarrow 0$, niin saadaan derivaatta,

$$\lim_{s \rightarrow 0} \frac{\langle x_i(0)x_j(s) \rangle - \langle x_i(0)x_j(0) \rangle}{s} = \lim_{s \rightarrow 0} \frac{\langle x_i(s)x_j(0) \rangle - \langle x_i(0)x_j(0) \rangle}{s} \quad (8.103)$$

$$\Leftrightarrow \langle x_i(0)\dot{x}_j(0) \rangle = \langle \dot{x}_i(0)x_j(0) \rangle . \quad (8.104)$$

Sijoitetaan derivaatat liikeyhtälöstä (6.320),

$$\langle x_i(0)L_{jn}X_n(0) \rangle = \langle L_{in}X_n(0)x_j(0) \rangle \Leftrightarrow L_{jn} \underbrace{\langle x_i(0)X_n(0) \rangle}_{-k_B\delta_{in}} = \underbrace{L_{in} \langle X_n(0)x_j(0) \rangle}_{-k_B\delta_{nj}} \quad (8.105)$$

$$\Leftrightarrow L_{ji} = L_{ij} , \quad (8.106)$$

missä käytettiin välitulosta (8.96).

8.8 Pikakertausta

Muutamia tärkeitä kohtia luennoista, kysymyksiä ja vastauksia (K & V).

- K: Miten systeemin kemiallinen potentiaali μ liittyy systeemin hiukkaslukuun $\langle N \rangle$ suurkanonisessa joukossa?
V: Suurkanonisen joukon $\langle N \rangle$ vaihtelee, koska systeemi voi ottaa/antaa hiukkasia ympäristöstä/ympäristöön. Kemiallinen potentiaali μ on energia, joka hiukkasella on oltava, jotta sen voi lisätä/vähentää systeemistä, joten
- pienempi μ : hiukkasia siirtyy helposti ympäristöstä systeemiin ja $\langle N \rangle$ kasvaa
- korkeampi μ : hiukkasia siirtyy helposti systeemistä ympäristöön ja $\langle N \rangle$ pienenee.
- K: Miten hiukkasluvun odotusarvon saa suurkanonisesta partitiofunktioista?
V: Tapa 1: $\mathcal{Z} = \sum_i e^{-\beta(E_i - \mu N_i)}$ ja $\langle N \rangle = \mathcal{Z}^{-1} \sum_i N_i e^{-\beta(E_i - \mu N_i)}$. Selvästi kannattaa derivoida \mathcal{Z} :aa μ :n suhteen, että saa N_i :n alas,

$$\frac{\partial}{\partial \mu} \mathcal{Z} = \sum_i (\beta N_i) e^{-\beta(E_i - \mu N_i)} = \beta \sum_i N_i e^{-\beta(E_i - \mu N_i)} = \beta \mathcal{Z} \langle N \rangle \quad (8.107)$$

$$\Rightarrow \langle N \rangle = \frac{1}{\beta \mathcal{Z}} \frac{\partial}{\partial \mu} \mathcal{Z} = k_B T \frac{\partial}{\partial \mu} \ln(\mathcal{Z}) . \quad (8.108)$$

Tapa 2: Käytä fugasiteettia $z = e^{\beta \mu}$, eli $\mathcal{Z} = \sum_i e^{-\beta E_i} z^{N_i}$. Selvästi kannattaa derivoida \mathcal{Z} :aa z :n suhteen, tuloksesta saa esiin $\langle N \rangle$:n,

$$\langle N \rangle = z \frac{\partial}{\partial z} \ln(\mathcal{Z}) . \quad (8.109)$$

- K: Milloin suurkanoninen joukko antaa samat tulokset kuin kanoninen joukko?
V: Termodynaamisella rajalla, $N \rightarrow \infty$, $V \rightarrow \infty$, N/V äärellinen.
- K: Miksi termodynaamisella rajalla laskut on helpompi tehdä suurkanonisessa joukossa kanonisen sijaan?
V: Kiinteä N kanonisessa joukossa on reunaehto, joka vaikeuttaa laskuja huomattavasti. On helpompi summata yli N :n ja kiinnittää vain $\langle N \rangle$ käyttäen μ :tä.
- K: Miten suurkanoninen ja kanoninen partitiofunktio liittyvät toisiinsa?
V: Koska $Z_N = \sum_i e^{-\beta E_i}$, missä $N_i = N$ kaikissa tiloissa i , niin

$$\mathcal{Z} = \sum_i e^{-\beta(E_i - \mu N_i)} = \sum_i e^{-\beta E_i} e^{\beta \mu N_i} = \sum_i e^{-\beta E_i} \sum_N e^{\beta \mu N} \delta_{N, N_i} \quad (8.110)$$

$$= \sum_N e^{\beta \mu N} \sum_i e^{-\beta E_i} \delta_{N, N_i} = \sum_N e^{\beta \mu N} Z_N . \quad (8.111)$$

Tärkeät kohdat on väritetty.

- K: Miksi 3D avaruudessa identtiset hiukkaset voivat olla vain bosoneja tai fermioneja?
V: Koska identtisten hiukkasten vaihdossa fysiikka ei saa muuttua, niin ainoa muutos voi olla aaltofunktion vaihe-ero, $e^{i\theta}$. Mutta 3D avaruudessa **samaa vaihtoa** voi katsoa toiselta puolelta, ja silloin saakin $e^{-i\theta}$. Siksi $e^{i\theta} = e^{-i\theta} \Leftrightarrow [e^{i\theta}]^2 = 1$, eli hiukkasten vaihdossa vaihe-ero voi olla vain $e^{i\theta} = \pm 1$, bosoneja tai fermioneja. Kaksi tärkeää sanaa: identtiset ja 3D.
- K: Milloin klassinen Maxwell-Boltzmann statistiikka on kyllin tarkka identtisten hiukkasten kuvaukseen?
V: Jos tilojen keskimääräinen miehitys $\langle n_i \rangle \ll 1$, silloin sekä bosonit että fermionit käyttäytyvät samalla tavalla: $e^{\beta(\epsilon_i - \mu)} \gg 1 \Rightarrow \langle n_i \rangle_{B/F} = \frac{1}{e^{\beta(\epsilon_i - \mu)} \pm 1} \approx e^{-\beta(\epsilon_i - \mu)} = \langle n_i \rangle_{MB}$. Tämä tapahtuu jos (i) tiheys on pieni tai (ii) T on suuri (jolloin eritoten suuren energian tilat $\epsilon_i - \mu \gg k_B T$ ovat melkein tyhjiä).
- K: Miksi ideaalisten bosonien ja fermionien termodynamiikka on helppoa?
V: Koska suurkanonisen partiofunktion summauksen yli hiukkaslukujen voi laskea analyttisesti. Seuraus on yksinkertainen \mathcal{Z} .
- K: Mitä tarkoitetaan degeneraatiolla, kun otetaan summa yli tilojen?
V: Degeneraatio on triviaali summaus, summataan yli sellaisen ominaisuuden, jota ei esiinny summattavassa suureessa. Esim. Summattava suure ei riipu spinistä, ainoastaan aaltoluvusta \mathbf{k} , mutta summataan yli molempien:

$$\sum_i f(\mathbf{k}) = \sum_{\text{spin}, \mathbf{k}} f(\mathbf{k}) = g \sum_{\mathbf{k}} f(\mathbf{k}), \quad (8.112)$$

missä g on degeneraatio. Fermionit: 2 spin-tilaa, $g = 2$. Bosonit: 1 spin-tila, $g = 1$.

- K: Mitä tarkoittaa tilatiheys?
V: Tilatiheys on tilojen määrä energioiden ϵ ja $\epsilon + d\epsilon$ välissä. Termodynaamisella rajalla erittäin tarkasti jatkuva funktio. Käytetään korvaamaan hankala tilojen yli summaus helpolla energian yli integroinnilla. Esim. Jos tilat on lueteltu spinin ja aaltoluvun avulla, energia on $\epsilon(k)$, eikä summattava f riipu spinistä, niin

$$\sum_i f_i = \sum_{\text{spin}, \mathbf{k}} f(\mathbf{k}) = \underbrace{g}_{\text{degeneraatio}} \sum_{\mathbf{k}} f(\mathbf{k}) \approx \int_0^\infty d\epsilon \underbrace{g(\epsilon)}_{\text{tilatiheys}} f(\epsilon), \quad (8.113)$$

missä spin-summasta tuleva degeneraatio g on mukana tilatiheydessä $g(\epsilon)$. Älä anna saman kirjaimen g hämätä, degeneraatio on aivan eri juttu kuin tilatiheys.

- K: Jos tilan i energia on ϵ_i , niin mikä on tilatiheyden kaava?
V: Jos $f(\epsilon_i)$ on jokin tilan i energiasta riippuva suure, niin

$$\sum_i f(\epsilon_i) = \sum_i \int_0^\infty d\epsilon f(\epsilon) \delta(\epsilon - \epsilon_i) = \int_0^\infty d\epsilon f(\epsilon) \sum_i \delta(\epsilon - \epsilon_i) \equiv \int_0^\infty d\epsilon f(\epsilon) g(\epsilon) \quad (8.114)$$

$$\Rightarrow g(\epsilon) = \sum_i \delta(\epsilon - \epsilon_i) . \quad (8.115)$$

Sininen: Diracin delta kaivaa ϵ_i :n pois f :n argumentista.

Vaihdetaan summa ja integraali.

Punainen: luetaan tilatiheys määritelmästä.

Yleinen opetus: Diracin delta on ystävämme.

- K: Miten kanonisen partitiofunktion voi kirjoittaa tilatiheyden avulla?
V:

$$Z = \sum_i e^{-\beta E_i} = \sum_i \int_0^\infty dE e^{-\beta E} \delta(E - E_i) = \int_0^\infty dE e^{-\beta E} \sum_i \delta(E - E_i) \quad (8.116)$$

$$= \int_0^\infty dE e^{-\beta E} g(E) . \quad (8.117)$$

Jälleen Diracin delta oli ystävämme. Tässä sillä erotettiin systeemin ominaisuus $g(E)$ kaikesta muusta. Jos tilatiheys tunnetaan, voidaan Z laskea helppona integraalina.

- K: Miten suurkanonisen partitiofunktion voi kirjoittaa tilatiheyden avulla?
V: Tapa 1:

$$\begin{aligned} \mathcal{Z} &= \sum_i e^{-\beta(E_i - \mu N_i)} = \sum_i \int_0^\infty dE e^{-\beta(E - \mu N_i)} \delta(E - E_i) = \int_0^\infty dE e^{-\beta E} \sum_i e^{\beta \mu N_i} \delta(E - E_i) \\ &= \int_0^\infty dE e^{-\beta E} \sum_i \sum_N e^{\beta \mu N} \delta_{N, N_i} \delta(E - E_i) = \int_0^\infty dE e^{-\beta E} \sum_N e^{\beta \mu N} \sum_i \delta_{N, N_i} \delta(E - E_i) \\ &= \int_0^\infty dE e^{-\beta E} \sum_N e^{\beta \mu N} g_N(E) , \end{aligned} \quad (8.118)$$

missä N hiukkasen tilatiheys on $g_N(E) = \sum_i \delta_{N, N_i} \delta(E - E_i)$. Tämä on sama kaava kuin aiemmin annettu $g(E)$:n kaava, nyt vain korostetaan, että hiukkasluku on N .

Tapa 2: Käytetään aiemmin johdettua yhteyttä \mathcal{Z} vs. Z_N ja yhteyttä Z_N vs $g \equiv g_N$:

$$\mathcal{Z} = \sum_N e^{\beta \mu N} Z_N = \sum_N e^{\beta \mu N} \left[\int_0^\infty dE e^{-\beta E} g(E) \right]_N := \sum_N e^{\beta \mu N} \int_0^\infty dE e^{-\beta E} g_N(E) . \quad (8.119)$$

- K: Mistä Bose-Einstein kondensaatio johtuu?
V: Bosonien tilan miehityksen odotusarvo lämpötilassa T on

$$\langle n_i \rangle = \frac{1}{e^{\beta(\epsilon_i - \mu)} - 1}, \quad (8.120)$$

joten perustilan $i = 0$, energia $\epsilon_i = 0$, miehitys voi kiertäytyä N , jos kemiallinen potentiaali $\mu \rightarrow 0^-$. Ts. makroskooppinen määrä bosoneja menee perustilaan, kun lämpötila laskee kylliksi, alle T_c :n.

- K: Miksi ideaalisten bosonien kemiallinen potentiaali on aina negatiivinen?
V: Ellei olisi, niin tilan miehityksen odotusarvo olisi $\langle n_i \rangle < 0$, mikä ei käy.
- K: Miksi makroskooppisen ideaalisen bosonikaasun kondensaatti ei vaikuta paineeseen?
V: Kondensaatin vaikutus paineeseen on $\propto \ln N/V \rightarrow 0$ makroskooppisessa kaasussa; johto on tehty luennoissa.
- K: Miksi makroskooppisen ideaalisen bosonikaasun kondensaatin kokoonpuristuvuus on ääretön?
V: Perustilan $\epsilon = 0$, ja kondensaatin kokoa N_0 voi muuttaa vain muuttamalla bosonikaasun kemiallista potentiaalia $\mu = \mu(T)$, ts. muuttamalla lämpötilaa. Kondensaatti ei siis reagoi tilavuuden muutoksiin, ainoastaan lämpötilan muutoksiin, joten kondensaatin $(\frac{\partial P}{\partial V})_T = 0 \Rightarrow \kappa_T = \infty$. Tulos pätee vain ideaaliselle bosonikaasulle.
- K: Mitä eroa on harvan kaasun Bose-Einstein kondensaatiolla laatikossa ja harmonisessa potentiaalissa?
V: Harva kaasu on likimain ideaalikaasua. Laatikopotentialissa tilatiheys on $g(\epsilon) \propto \sqrt{\epsilon}$ ja harmonisessa potentiaalissa taas $g(\epsilon) \propto \epsilon^2$. Tämä vaikuttaa kaikkiin termodynaamisiin suureisiin, esim. kondensaattiosuus N_0/N riippuu eri T/T_c :n potenssista, lämpökapasiteetti on T_c :llä laatikossa jatkuva, harmonisessa epäjatkuva jne.
- K: Voivatko fotonit Bose-Einstein kondensoitua?
V: BEC vaatii hiukkasluvun säilymistä. Jos fotonit ovat mustan kappaleen säteilyn foneja, esim. lämpötilassa T olevan ontelon sisällä, ei niiden määrä säily ($\mu = 0$), ja lämpötilaa laskettaessa fotonit vain imeytyvät takaisin seiniin ja häviävät, eivätkä kondensoidu. On kuitenkin mahdollista tehdä peilien avulla järjestely, jossa fotonien lukumäärä säilyy, ja niiden tiheyttä lisäämällä saavutetaan BEC; tämä on jo toteutettu kokeellisesti.
- K: Miksi ideaalisten bosonien termodynaamiset suureet riippuvat Bose-integraalista ja fermionien Fermi-integraalista?
V: Termodynaamiset suureet ovat statistisen mekaniikan odotusarvoja, ja ideaalisten Bose/Fermi-systeemien odotusarvot ovat tilan miehityksellä painotettuja keskiarvoja. Muutettaessa tilojen yli summaus integraaliksi siihen jää aina Bose- tai Fermi-integraali.
- K: Miksi mustan kappaleen spektrin energiatiheys on $u(\omega, T)$, eli miksi se riippuu vain säteilyn taajuudesta ja lämpötilasta, muttei säteilylähteen yksityiskohtaisesta rakenteesta?
V: Jos riippuisi, niin kaksi eri mustan kappaleen säteilyjää A ja B lähettäisi samassa

lämpötilassa taajuusvälillä $d\omega$ eri energiamäärät,

$$u(\omega, T, x_A)d\omega \neq u(\omega, T, x_B)d\omega, \quad (8.121)$$

missä x_A ja x_B ovat säteilijöiden rakenteita kuvaavia suureita. Panemalla tällaiset säteilijät vastakkain siirtyisi taajuusvälillä $[\omega, \omega + d\omega]$ energiaa säteilijältä A säteilijälle B tai päinvastoin. Tämä tarkoittaisi, että toisen säteilijän entropia pieneneisi ja toisen kasvaisi, vaikka ne ovat samassa lämpötilassa. Tämä on vastoin termodynamiikan 2. pääsääntöä.

- K: Mitä Wienin siirtymälaki sanoo?

V: Mustan kappaleen säteilyn energian maksimi siirtyy suuremmille taajuuksille säteilijän lämpötilan noustessa $\omega_{\max} \propto T$. Kuuma lähde lähettää enemmän näkyvän valon taajuudella, kylmän universumin taustasäteily on enimmäkseen mikroaaltoja.

- K: Miksi Debyen malli toimii paremmin kuin Einsteinin malli, erityisesti matalissa lämpötiloissa?

V: Einsteinin mallissa kiteen lämpökapasiteetti on optisten fononien ($\omega \rightarrow \omega_0$, kun $k \rightarrow 0$), Debyen mallissa akustisten ($\omega \rightarrow 0$, kun $k \rightarrow 0$) aiheuttamaa. Akustiset fononit vaativat vähemmän energiaa, joten matalissa lämpötiloissa niitä syntyy herkemmin kuin optisia. Siksi akustisiin fononeihin perustuva Debyen malli on parempi.

- K: Miten Debyen mallissa määräytyy Debye-taajuus ω_D , jossa mallissa käytetty fononien tilatiheys menee nolnaan?

V: Jos kidevärähtelyihin osallistuu N atomia, on niillä kolmessa ulottuvuudessa $3N$ vapausastetta, joten fononien lukumäärä on myös $3N$. Tämä yhteys värähtelymoodien ja värähtelevien massojen lukumäärän välille on otettu klassisesta mekaniikasta. Akustisten fononien tilatiheys on (a on vakio)

$$g(\omega) = \begin{cases} a\omega^2 & , \text{ kun } \omega \leq \omega_D \\ 0 & , \text{ kun } \omega > \omega_D \end{cases}, \quad (8.122)$$

joten asettamalla fononien lukumääräksi $3N$ saadaan ehto

$$\int_0^\infty d\omega g(\omega) = \int_0^{\omega_D} d\omega a\omega^2 = \frac{1}{3}a\omega_D^3 = 3N \Rightarrow \omega_D = \left(\frac{9N}{a}\right)^{1/3}. \quad (8.123)$$

- K: Mitä eroa on fotoneilla ja fononeilla?

V: Aika paljonkin eroja. Fotonit ovat sähkömagneettisen kentän kvantteja ja voivat olla olemassa ilman väliainetta. Fononit ovat atomien värähtelyiden kvantteja ja vaativat olemassaoloonsa värähtelevän väliaineen. Dispersio on erilainen, fotonien energia on aina verrannollinen aaltolukuun, kun taas fononit voivat olla akustisia tai optisia. Fotonit ovat aina poikittaisia aaltoja, fononit voivat olla myös pitkittäisiä. Molemmat ovat bosoneja.

- K: Hahmottele muutamia ideaalisen bosonikaasun (P, V) -tason isotermejä ja (P, T) -tason kuvaaja.

V: Kuvat luennoissa.

- K: Mihin perustuu ideaalisen fermikaasun matalan lämpötilan kehitelmien laskeminen?
V: Kun $T = 0$, on Fermi-jakauma askelfunktio $\theta(\epsilon_F - \epsilon)$, jonka derivaatta on Diracin delta $-\delta(\epsilon_F - \epsilon)$ (steppifunktio tipahtaa nolnaan, kun $\epsilon = \epsilon_F$, joten derivaatta on negatiivinen). Kun $T \ll T_F$, pyöristyy askelfunktio hiukan ja $-\delta(\epsilon_F - \epsilon)$ muuttuu alaspäin osoittavaksi melko teräväksi piikiksi, ja tätä terävyyttä voi käyttää sarjakehitelmän perustana.
- K: Mitä tarkoitetaan degeneroituneella elektronikaasulla?
V: Degeneroitunut elektronikaasu on elektronikaasua lämpötilassa $T \ll T_F$, missä T_F on kaasun Fermi-lämpötila, joka riippuu elektronitiheydestä. Degeneraatio viittaa matalan energian tilojen täyteen miehityksen, jolloin Paulin kieltoääntö hallitsee elektronien käyttäytymistä.
- K: Kuvaile valkoisen kääpiötähden tasapainoa.
V: Tähteä kutistavan gravitaation vaikutuksen kumoaa tähteä laajentava degeneroituneen elektronikaasun paine. Suurin mahdollinen degeneraatiopaine saavutetaan ultrarelativistisilla elektoneilla, ja suurin massa, jota tällainen elektronikaasu pystyy pitämään tasapainossa on Chandrasekharin massa, n. 1,4 auringon massaa.
- K: Miten ideaalisella Fermi-kaasulla voi olla nollasta poikkeava paine kun $T = 0$?
V: Paine johtuu Paulin kieltoäännöstä, joka estää elektroneja pakkautumasta samaan tilaan. Osa elektroneista on kaikissa lämpötiloissa tiloissa $k > 0$ ja aiheuttavat siis painetta.
- K: Mitä on Brownin liike?
V: Satunnaisliikettä, joka havaitaan nesteen seassa olevien hiukkasten liikkeenä. Hiukkasten liikkeen satunnaisuus johtuu niihin törmäilevien nesteen molekyylien lämpöliikkeestä.
- K: Mitä statistisessa mekaniikassa tarkoittaa tasapainotilalla ja toisaalta muuttumattomalla eli stationaarisella tilalla?
V: Tasapainossa termodynaamiset suureet eivät riipu ajasta, $dA/dt = 0$. Entropia on saavuttanut maksiminsa, $dS/dt = 0$, joten mikään muukaan termodynaaminen suure ei voi enää riippua ajasta. Muuttumattomassa tilassa entropia ei ole maksimissa, vaan entropiaa edelleen virtaa paikasta toiseen, mutta entropiavirta on kuitenkin muuttumaton, joten termodynaamiset osittaisderivaatat ovat nollija, $\partial A/\partial t = 0$.
- K: Mitä tarkoittavat keskimääräinen vapaa matka ja keskimääräinen vapaa aika?
V: Ne ovat hiukkasen kulkema keskimääräinen matka törmäysten välillä ja törmäysten keskimääräinen aikaväli.
- K: Johda diffuusioyhtälö lähtien Fickin laista.
V: Fickin laki on $\mathbf{j} = -D\nabla n$, missä n on hiukkastiheys. Hiukasmäärä säilyy, jatkuvuusyhtälö on $\partial n/\partial t + \nabla \cdot \mathbf{j} = 0$, sijoitetaan \mathbf{j} , tulos on diffuusioyhtälö $\partial n/\partial t + D\nabla^2 n = 0$.
- K: Miten diffuusio ja lämmönjohtuminen eroavat aaltoliikkeestä?
V: Edellisten differentiaaliyhtälö on muotoa $\partial X/\partial t + C\nabla^2 X = 0$, missä C on vakio ja X on tiheys tai lämpötila. Vain 1. osittaisderivaatta ajan suhteen. Aaltoyhtälö on $\partial^2 Y/\partial t^2 + C'\nabla^2 Y = 0$; 2. osittaisderivaatta ajan suhteen. Edellisen ratkaisu riippuu ajasta eksponentiaalisesti, jälkimmäisen ratkaisu on sin tai cos muotoa eli oskilloiva.

- K: Boltzmannin teoriassa ratkaistaa jakaumaa $f(\mathbf{r}, \mathbf{p}, t)$. Mitä jakauma kuvaa?
V: Faasiavaruudessa (paikat ja liikemäärät) on suuri joukko hiukkasia pienessä, muttei infinitesimaalisessa, tilavuudessa d^3rd^3p . Tämä hiukkasmäärä on $f(\mathbf{r}, \mathbf{p}, t)d^3rd^3p$, eli f on tiheysjakauma faasiavaruudessa.
- K: Mitä Boltzmannin teoriassa kuvaa törmäysintegraali?
V: Törmäyksissä hiukkasten liikemäärä muuttuu, joten ne sinkoilevat pitkin faasiavaruutta. Törmäysintegraali kertoo minne ne siellä sinkoilevat ja mistä.
- K: Miksi *detailed balance*-ehto on tärkeä Boltzmannin teorian törmäysintegraalin laske-
misessa?
V: Koska törmäysintegraali kertoo miten törmäykset muuttavat jakaumaa $f(\mathbf{r}, \mathbf{p}, t)$, on tärkeää varmistaa, että kun pöly on laskeutunut ollaan päästy haluttuun tasapaino-
jakaumaan $f_0(\mathbf{r}, \mathbf{p})$. *Detailed balance*-ehto on *yksinkertaisin* tapa varmistaa, että tör-
mäysten kirjanpito on sellainen, että se kykenee palauttamaan systeemin oikeanlaiseen
tasapainoon.

8.9 Mitä voi tapahtua, *kun* saatte Nobelin palkinnon?

Tässä kertomus, mitä Brian Schmidt koki saatuaan jaetun Nobelin palkinnon 2011 avaruuden pimeään energian löytämisestä. Tarina on kerrottu Scientific American-lehdessä.

“It’s not like you get advanced warning, they just sort of call you up, in my case, in the middle of cooking dinner. ‘Hello? By the way, you’ve won the Nobel Prize.’”
“When I won this, my grandma, who lives in Fargo, North Dakota, wanted to see it. I was coming around so I decided I’d bring my Nobel Prize. You would think that carrying around a Nobel Prize would be uneventful, and it was uneventful, until I tried to leave Fargo with it, and went through the X-ray machine. I could see they were puzzled. It was in my laptop bag. It’s made of gold, so it absorbs all the X-rays—it’s completely black. And they had never seen anything completely black.

“They’re like, ‘Sir, there’s something in your bag.’

I said, ‘Yes, I think it’s this box.’

They said, ‘What’s in the box?’

I said, ‘a large gold medal,’ as one does.

So they opened it up and they said, ‘What’s it made out of?’

I said, ‘gold.’

And they’re like, ‘Uhhhh. Who gave this to you?’

‘The King of Sweden.’

‘Why did he give this to you?’

‘Because I helped discover the expansion rate of the universe was accelerating.’

At which point, they were beginning to lose their sense of humor. I explained to them it was a Nobel Prize, and their main question was, ‘Why were you in Fargo?’”