

Idealisia systeemejä

Vapaa spinsysteemi

Tarkastellaan N kappaletta spin- $\frac{1}{2}$ hiukkasta:

$$\begin{aligned} S_i &= \frac{1}{2} \hbar \\ S_{iz} &= \pm \frac{1}{2} \hbar \quad i = 1, \dots, N. \end{aligned}$$

Kokonaisspinin z -komponentti on

$$S_z = \sum_i S_{iz} = \frac{1}{2} \hbar (N^+ - N^-),$$

missä

$$\begin{aligned} N^+ &= +\frac{1}{2} \hbar \text{ spinien lukumäärä} \\ N^- &= -\frac{1}{2} \hbar \text{ spinien lukumäärä.} \end{aligned}$$

S_z määrää systeemin makrotilan.

Merkitään $S_z = \hbar \nu$, jolloin

$$\begin{aligned} N^+ &= \frac{1}{2} N + \nu \\ N^- &= \frac{1}{2} N - \nu \end{aligned}$$

ja

$$\nu = -\frac{1}{2} N, -\frac{1}{2} N + 1, \dots, \frac{1}{2} N.$$

Olkoon $W(\nu)$ niiden mikrotilojen lukumäärä, joille $S_z = \hbar \nu$, ts. $W(\nu)$ kertoo, kuinka monella tavalla N alkiota voidaan jakaa N^+ ja N^- alkiota sisältäviin ryhmiin siten, että $N^+ + N^- = N$ ja $N^+ - N^- = 2\nu$. Kombinatoriikka kertoo, että

$$\begin{aligned} W(\nu) &= \binom{N}{N^+} = \frac{N!}{N^+! N^-!} \\ &= \frac{N!}{(\frac{1}{2} N + \nu)! (\frac{1}{2} N - \nu)!}. \end{aligned}$$

$W(\nu)$ on tilan $S_z = \hbar \nu$ degeneraatio.

Boltzmannin entropia on

$$S = k_B \ln W(\nu).$$

Käyttäen Stirlingin kaavaa

$$\ln N! \approx N \ln N - N$$

saamme

$$\begin{aligned} \ln W(\nu) &\approx N \ln N - N \\ &\quad - \left[\left(\frac{1}{2} N + \nu \right) \ln \left(\frac{1}{2} N + \nu \right) - \left(\frac{1}{2} N + \nu \right) \right] \\ &\quad - \left[\left(\frac{1}{2} N - \nu \right) \ln \left(\frac{1}{2} N - \nu \right) - \left(\frac{1}{2} N - \nu \right) \right] \\ &= \frac{1}{2} N \ln \frac{N^2}{\frac{1}{4} N^2 - \nu^2} - \nu \ln \frac{\frac{1}{2} N + \nu}{\frac{1}{2} N - \nu}. \end{aligned}$$

Etsitään $W(\nu)$:n ääriarvo:

$$\begin{aligned} \frac{\partial \ln W(\nu)}{\partial \nu} &= \frac{1}{2} N \frac{\frac{1}{4} N^2 - \nu^2}{N^2} \frac{N^2}{\left(\frac{1}{4} N^2 - \nu^2 \right)^2} 2\nu \\ &\quad - \ln \frac{\frac{1}{2} N + \nu}{\frac{1}{2} N - \nu} \\ &\quad - \nu \frac{\frac{1}{2} N - \nu}{\frac{1}{2} N + \nu} \frac{\frac{1}{2} N - \nu + \frac{1}{2} N + \nu}{\left(\frac{1}{2} N - \nu \right)^2} \\ &= -\ln \frac{\frac{1}{2} N + \nu}{\frac{1}{2} N - \nu} = 0. \end{aligned}$$

Tästä näemme, että $\nu = 0$.

Nyt

$$\begin{aligned} \left. \frac{\partial^2 \ln W(\nu)}{\partial \nu^2} \right|_{\nu=0} &= \left. \frac{N}{\frac{1}{4} N^2 - \nu^2} \right|_{\nu=0} \\ &= -\frac{4}{N} < 0, \end{aligned}$$

joten $\nu = 0$ on maksimi.

Kehitetään $\ln W(\nu)$ Taylorin sarjaksi maksiminsa ympäristössä:

$$\ln W(\nu) = \ln W(0) - \frac{2}{N} \nu^2 + \mathcal{O}(\nu^3),$$

eli $W(\nu)$ noudattaa normaalijakautumaa

$$W(\nu) \approx W(0) e^{-\frac{2}{N} \nu^2},$$

jonka hajonta on

$$\Delta \nu = \frac{1}{2} \sqrt{N}.$$

Tässä jakautumassa on

$$\ln W(0) \approx N \ln 2$$

eli

$$W(0) \approx 2^N.$$

Tilojen kokonaismäärä

Tarkasti on

$$\begin{aligned} W_{\text{tot}} &= \sum_{N^+} \binom{N}{N^+} = (1+1)^N \\ &= 2^N. \end{aligned}$$

Edellisen perusteella on aproksimatiivisesti

$$\begin{aligned} W_{\text{tot}}^{\text{appr}} &\approx \sum_{\nu} W(0) e^{-\frac{2}{N} \nu^2} \approx W(0) \int_{-\infty}^{\infty} d\nu e^{-\frac{2}{N} \nu^2} \\ &\approx 2^N \sqrt{\frac{\pi}{2} N}. \end{aligned}$$

Toisaalta on

$$\begin{aligned} \ln W_{\text{tot}}^{\text{appr}} &= \overbrace{N \ln 2}^{\text{ekstensiivinen}} + \overbrace{\frac{1}{2} \ln \left(\frac{\pi}{2} N \right)}^{\text{epäekstensiivinen}} \\ &= \ln W_{\text{tot}} + \text{epäekstensiivinen} \end{aligned}$$

Energia

Asetetaan systeemi ulkoiseen magneettikenttään

$$\mathbf{B} = \mu_0 \mathbf{H},$$

missä

$$\mathbf{H} = H \hat{z}$$

on magnetoiva kenttä.

Potentiaalienergia on

$$E = -\mu_0 \sum_i \boldsymbol{\mu}_i \cdot \mathbf{H} = -\mu_0 H \sum_i \mu_{iz},$$

missä $\boldsymbol{\mu}_i$ on hiukkasen i magneettinen momentti.

Nyt

$$\boldsymbol{\mu} = \gamma \mathbf{S},$$

missä γ on gyromagneettinen suhde. Elektronille on

$$\gamma = 2\gamma_0 = -\frac{e}{m},$$

missä γ_0 on klassinen arvo $\frac{e}{2m}$.

Elektronille voidaan kirjoittaa edelleen

$$\mu_z^e = -\mu_B \sigma_z = \mp \mu_B.$$

Tässä σ_z on Paulin spinmatriisi ja

$$\mu_B = \frac{e\hbar}{2m} = 5.79 \cdot 10^{-5} \frac{\text{eV}}{\text{T}}$$

Bohrin magnetoni.

Energia on siis

$$E = -\mu_0 H \sum \mu_{iz} = -\mu_0 \gamma H S_z = \epsilon \nu,$$

jossa

$$\epsilon = -\hbar \gamma \mu_0 H$$

on energia/hiukkanen. Elektronille on

$$\epsilon = 2\mu_0 \mu_B H.$$

Nyt

$$\Delta E = \epsilon \Delta \nu,$$

joten ehdosta

$$\omega(E) \Delta E = W(\nu) \Delta \nu$$

saadaan tilatiheydeksi

$$\omega(E) = \frac{1}{|\epsilon|} W\left(\frac{E}{\epsilon}\right).$$

1) Mikrokanoninen joukko

Merkittäään

$$E_0 = \frac{1}{2} \epsilon N,$$

jolloin kokonaisenergia on välillä $-E_0 \leq E \leq E_0$.

Kirjoitetaan degeneraatio energian avulla muotoon

$$\begin{aligned} \ln W(\nu) &= \frac{1}{2} N \ln \frac{4E_0^2}{E_0^2 - E^2} - \frac{E}{\epsilon} \ln \frac{E_0 + E}{E_0 - E} \\ &= \ln \omega(E) + \ln |\epsilon|. \end{aligned}$$

Entropiaksi saadaan

$$\begin{aligned} S(E) &= k_B \ln \omega(E) \\ &= N k_B \left[\frac{1}{2} \ln \frac{4E_0^2}{E_0^2 - E^2} - \frac{E}{2E_0} \ln \frac{E_0 + E}{E_0 - E} \right] \\ &\quad + \text{epäekstensiivinen termi.} \end{aligned}$$

Lämpötila määriteltiin

$$\frac{1}{T} = \frac{\partial S}{\partial E},$$

joten

$$\beta(E) = \frac{1}{k_B T(E)} = -\frac{N}{2E_0} \ln \frac{E_0 + E}{E_0 - E}.$$

Ratkaistaan tästä energia:

$$\begin{aligned} E &= -E_0 \tanh \frac{\beta E_0}{N} \\ &= -\frac{1}{2} N \mu_0 \hbar \gamma H \tanh \left(\frac{\mu_0 \hbar \gamma H}{2k_B T} \right). \end{aligned}$$

Magnetoituma eli *magneettinen polarisaatio* tarkoittaa magneettista momenttia tilavuusyksikköä kohti, ts.

$$\mathbf{M} = \frac{1}{V} \sum_i \boldsymbol{\mu}_i.$$

Magnetoituman z -komponentti on

$$\begin{aligned} M_z &= -\frac{1}{V} \frac{\epsilon \nu}{\mu_0 H} = \frac{1}{V} \frac{\hbar \gamma \mu_0 H \nu}{\mu_0 H} \\ &= \frac{1}{V} \gamma \hbar \nu. \end{aligned}$$

Nyt

$$E = -\mu_0 H V M_z,$$

joten saamme systeemin *tilanyhtälöksi*

$$M = \frac{1}{2} \rho \hbar \gamma \tanh \left(\frac{\mu_0 \hbar \gamma H}{2k_B T} \right),$$

missä $\rho = N/V$ on hiukkastiheys.

Huom. Edellä johdetut relaatiot

$$\begin{aligned} E &= E(T, H, N) \\ M &= M(T, H, N) \end{aligned}$$

määrittävät systeemin termodynamiikan.

2) Kanoninen joukko

Kanoninen partitiofunktio on

$$Z = \sum_n e^{-\beta E_n}.$$

Tässä

$$E_n = -\mu_0 H \sum_{i=1}^N \mu_{iz}$$

on yhden mikrotilan energia.

Merkitään

$$\mu_{iz} = \hbar\gamma\nu_i, \quad \nu_i = \pm \frac{1}{2}.$$

Nyt

$$\begin{aligned} Z &= \sum_{\text{kaikki mikrotilat}} e^{\beta\mu_0 H \sum_i \mu_{iz}} \\ &= \sum_{\nu_1 = -\frac{1}{2}}^{\frac{1}{2}} \dots \sum_{\nu_N = -\frac{1}{2}}^{\frac{1}{2}} e^{\beta\mu_0 \hbar\gamma H \sum_i \nu_i} \\ &= \left[\sum_{\nu = -\frac{1}{2}}^{\frac{1}{2}} e^{\beta\mu_0 \hbar\gamma H \nu} \right]^N = Z_1^N, \end{aligned}$$

missä Z_1 on yhden hiukkasen tilasumma

$$\begin{aligned} Z_1 &= e^{-\frac{1}{2}\beta\mu_0 \hbar\gamma H} + e^{\frac{1}{2}\beta\mu_0 \hbar\gamma H} \\ &= 2 \cosh \frac{\mu_0 \hbar\gamma H}{2k_B T}. \end{aligned}$$

Sama tulos saadaan degeneraatiotekijän avulla:

$$\begin{aligned} Z &= \sum_{\nu} W(\nu) e^{-\beta E(\nu)} \\ &= \sum_{\nu} W(\nu) e^{-\beta \epsilon \nu} \\ &= \sum_{N^+} \binom{N}{N^+} e^{-\beta \epsilon (N^+ - \frac{1}{2}N)} \\ &= e^{-\frac{1}{2}\beta \epsilon N} (1 + e^{-\beta \epsilon})^N. \end{aligned}$$

Vapaa energia F on

$$\begin{aligned} F &= F(T, \mathbf{H}) = -k_B T \ln Z \\ &= -k_B T N \left[\ln 2 + \ln \cosh \frac{\mu_0 \hbar\gamma H}{2k_B T} \right]. \end{aligned}$$

Entropia on

$$\begin{aligned} S &= - \left(\frac{\partial F}{\partial T} \right)_{\mathbf{H}} \\ &= N k_B \left[\ln 2 + \ln \cosh \frac{\mu_0 \hbar\gamma H}{2k_B T} \right. \\ &\quad \left. - \frac{\mu_0 \hbar\gamma H}{2k_B T} \tanh \frac{\mu_0 \hbar\gamma H}{2k_B T} \right]. \end{aligned}$$

Derivoidaan vapaa energia kentän $\mathbf{H}$ suhteen, jolloin

$$\begin{aligned} - \left(\frac{\partial F}{\partial H_z} \right)_T &= k_B T \frac{1}{Z} \frac{\partial}{\partial H} \sum_{\nu} W(\nu) e^{-\beta \epsilon \nu} \\ &= \mu_0 \gamma \hbar \frac{1}{Z} \sum_{\nu} \nu W(\nu) e^{-\beta \epsilon \nu} \\ &= \mu_0 \gamma \hbar \langle \nu \rangle = \mu_0 V M_z. \end{aligned}$$

Vapaan energian differentiaali on siis

$$dF = -S dT - \mu_0 V \mathbf{M} \cdot d\mathbf{H},$$

joten magnetoituma on

$$\begin{aligned} M &= - \frac{1}{\mu_0 V} \left(\frac{\partial F}{\partial H} \right)_T \\ &= - \frac{1}{2} \rho \hbar\gamma \tanh \left(\frac{\mu_0 \hbar\gamma H}{2k_B T} \right). \end{aligned}$$

Tämä on identtinen mikrokanonisessa joukossa lasketun tuloksen kanssa.

Myöskin mikrokanoninen entropia = kanoninen entropia + epäekstensiivinen termi.

Energia

a)

$$\begin{aligned} E &= \langle E(\nu) \rangle = \epsilon \bar{\nu} = - \frac{1}{Z} \frac{\partial}{\partial \beta} Z \\ &= - \frac{1}{2} N \epsilon \tanh \left(\frac{1}{2} \beta \epsilon \right) \\ &= \text{mikrokanonisen joukon energia.} \end{aligned}$$

b) Termodynamiikan mukaan

$$F = E - TS$$

eli

$$\begin{aligned} E &= F + TS = F - T \frac{\partial F}{\partial T} \\ &= F + \beta \frac{\partial F}{\partial \beta} = \frac{\partial}{\partial \beta} (\beta F) \\ &= - \frac{\partial}{\partial \beta} \ln Z \\ &= \text{kohdan a) energia.} \end{aligned}$$

Suskeptiivisyys

Määritelmän mukaan susceptiivisyys on

$$\begin{aligned} \chi &= \left(\frac{\partial M}{\partial H} \right)_T = - \frac{1}{\mu_0 V} \left(\frac{\partial^2 F}{\partial H^2} \right) \\ &= \frac{\mu_0 \rho}{k_B T} \frac{\left(\frac{1}{2} \hbar\gamma \right)^2}{\cosh^2 \left(\frac{\hbar\gamma \mu_0 H}{2k_B T} \right)}. \end{aligned}$$

Kun $H \rightarrow 0$, saadaan Curien laki

$$\chi = \frac{C}{T},$$

missä

$$C = \frac{\mu_0 \rho}{k_B T} \left(\frac{1}{2} \hbar\gamma \right)^2.$$

Termodynaamiset identifikaatiot

Aikaisemmin samaistettiin

$$E^{\text{til}} \equiv E = \langle H \rangle = U^{\text{term}} = \text{sisäinen energia,}$$

jolloin

$$\begin{aligned} F &= E - TS = F^{\text{term}} \\ &= \text{Helmholtzin vapaa energia} \\ &= U - TS. \end{aligned}$$

Nyt

$$\begin{aligned} dF &= -S dT - \mu_0 V \mathbf{M} \cdot d\mathbf{H} \\ &= dF^{\text{term}} = -S dT - dW, \end{aligned}$$

joten

$$dW = \mu_0 V \mathbf{M} \cdot d\mathbf{H}.$$

Toinen mahdollisuus

Samaistetaan

$$E = \text{entalpia} = H^{\text{term}} = H.$$

Tällöin

$$\begin{aligned} F &= E - TS = H^{\text{term}} - TS = G^{\text{term}} \\ &= \text{Gibbsin vapaa energia} = G \end{aligned}$$

ja

$$\begin{aligned} dG &= -S dT - \mu_0 V \mathbf{M} \cdot d\mathbf{H} \\ dH &= T dS - \mu_0 V \mathbf{M} \cdot d\mathbf{H}, \end{aligned}$$

joten

$$\begin{aligned} G &= G(T, \mathbf{H}) \\ H &= H(S, \mathbf{H}). \end{aligned}$$

Termodynamiikassa pVT -systeemille oli voimassa

$$dH = T dS + V dp,$$

josta saamme analogiat

$$\begin{aligned} p &\longleftrightarrow -\mu_0 \mathbf{H} \quad (\text{intensiivinen}) \\ V &\longleftrightarrow V \mathbf{M} \quad (\text{ekstensiivinen}). \end{aligned}$$

Toisaalta oli

$$U = H - pV$$

ja

$$dU = T dS - p dV = T dS - dW,$$

joten nyt

$$U = H + \mu_0 V \mathbf{M} \cdot \mathbf{H}$$

ja

$$dU = T dS + \mu_0 V \mathbf{H} \cdot d\mathbf{M},$$

josta

$$dW = -\mu_0 V \mathbf{H} \cdot d\mathbf{M}.$$

Esim. *Adiabaattinen demagnetointi* Nyt

$$\frac{S}{Nk_B} = \ln 2 + \ln \cosh x - x \tanh x,$$

missä

$$x = \frac{\mu_0 \hbar H \gamma}{2k_B T}.$$

Kun $T \rightarrow 0$, niin $x \rightarrow \infty$, jolloin

$$\begin{aligned} \ln \cosh x &= \ln \frac{1}{2} e^x (1 + e^{-2x}) \\ &= x - \ln 2 + e^{-2x} + \dots \end{aligned}$$

ja

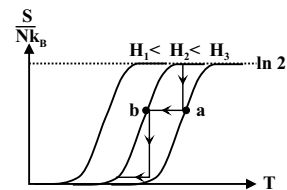
$$\begin{aligned} \tanh x &= \frac{e^x (1 - e^{-2x})}{e^x (1 + e^{-2x})} \\ &= 1 - 2e^{-2x} + \dots, \end{aligned}$$

joten

$$\frac{S}{Nk_B} \rightarrow 2xe^{-2x} + \dots$$

Kun $T \rightarrow \infty$, niin $x \rightarrow 0$, jolloin

$$\frac{S}{Nk_B} \rightarrow \ln 2.$$



Pienennetään kenttää adiabaattisesti välillä $a \rightarrow b$. Nyt $S = S(H/T)$, joten

$$S_a = S\left(\frac{H_a}{T_a}\right) = S_b = S\left(\frac{H_b}{T_b}\right)$$

eli

$$\frac{T_b}{T_a} = \frac{H_b}{H_a}.$$

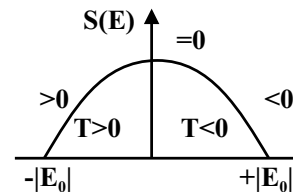
Negatiivinen lämpötila

Spinsysteemin entropia on

$$S(E) = Nk_B \left[\frac{1}{2} \ln \frac{4E_0^2}{E_0^2 - E^2} - \frac{E}{2E_0} \ln \frac{E_0 + E}{E_0 - E} \right],$$

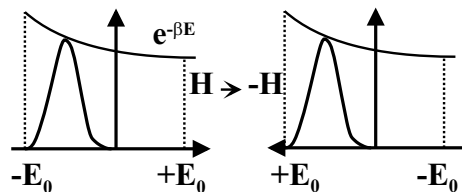
missä

$$E_0 = \mu_0 \mu_B H N \text{ ja } -|E_0| < E < |E_0|.$$



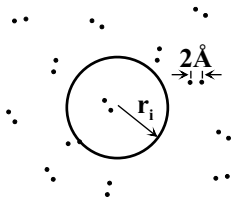
Nyt

$$\beta(E) = \frac{1}{k_B} \frac{\partial S}{\partial E} = -\frac{N}{2E_0} \ln \frac{E + E_0}{E - E_0}.$$



Alunperin jakauma $\omega(E)e^{-\beta E}/Z$ maksimi on negatiivisilla energian E arvoilla. Käännettäessä äkkiä magneettikentän suunta $E \rightarrow -E$ ja vastaavasti $\beta \rightarrow -\beta$. Lämpötila voi olla negatiivinen, jos energia on rajoitettu ylhäältä ja alhaalta.

Klassinen ideaalikaasu
(Maxwell-Boltzmannin kaasu)



Määritellään r_i siten, että

Yhden molekyylin ottama tilavuus =

$$v_i = \frac{4}{3} \pi r_i^3 = \frac{V}{N} = \frac{1}{\rho}$$

eli

$$r_i = \sqrt[3]{\frac{3}{4\pi\rho}}.$$

Tyypillisesti

- atomin tai molekyylin läpimitta $d \approx 2\text{Å}$.
- vuorovaikutuksen kantama $2-4\text{Å}$.
- vapaa matka (törmäysväli) $l \approx 600\text{Å}$.
- r_i STP:ssä ($T = 273\text{K}$, $p = 1\text{atm}$) $r_i \approx 20\text{Å}$.

eli

$$\frac{d}{2} \ll \frac{r_i}{20} \ll \frac{l}{600} \text{ Å}$$

Törmäysten tärkein merkitys on, että systeemi *termalisoituu* eli saavuttaa tasapainotilan, jota vastaa tilastollinen ensemble. Muutoin törmäykset voidaan (STP:ssä) unohtaa.

Tarkastellaan *yhden molekyylin* systeemiä, joka voi vaihtaa energiaa (lämpöä) ympäristönsä kanssa. Sopiva ensemble on silloin kanoninen joukko ja jakautuma on Boltzmannin jakautuma

$$\rho_l = \langle l | \rho | l \rangle = \frac{1}{Z} e^{-\beta \epsilon_l},$$

missä kanoninen partitiofunktio on

$$Z = \sum_l e^{-\beta \epsilon_l}.$$

Koska k -avaruudessa 1-hiukkastilojen tiheys on vakio, on *nopeusavaruudessa*, missä

$$d^3v = \frac{1}{m^3} d^3p = \left(\frac{\hbar}{m}\right)^3 d^3k,$$

tilatiheys myöskin vakio.

Systeemin ollessa translaatioinvariantti on

$$\epsilon_k = \langle \mathbf{k} | H | \mathbf{k} \rangle = \frac{\hbar^2 k^2}{2m} = \frac{1}{2} m v^2,$$

jolloin nopeusjakautuma on

$$f(\mathbf{v}) \propto \langle \mathbf{k} | \rho | \mathbf{k} \rangle = e^{-\frac{m v^2}{2k_B T}}$$

eli

$$f(\mathbf{v}) = C e^{-\frac{m v^2}{2k_B T}}.$$

C määräytyy ehdosta

$$\begin{aligned} 1 &= \int f(\mathbf{v}) d^3v = C \left[\int_{-\infty}^{\infty} dv_x e^{-\frac{m v_x^2}{2k_B T}} \right]^3 \\ &= C \left(\frac{2\pi k_B T}{m} \right)^{3/2}. \end{aligned}$$

Nopeus noudattaa siis *Maxwellin jakautumaa*

$$f(\mathbf{v}) = \left(\frac{m}{2\pi k_B T} \right)^{3/2} e^{-\frac{m v^2}{2k_B T}}.$$

Relaatiosta

$$\int d^3v = \int_0^\infty 4\pi v^2 dv$$

vauhdin eli nopeuden itseisarvon $v = |\mathbf{v}|$ jakautumaksi $F(v)$ saadaan

$$F(v) = 4\pi v^2 f(v).$$



- Todennäköisin vauhti

$$v_m = \sqrt{\frac{2k_B T}{m}}.$$

- Vauhdin keskiarvo

$$\langle v \rangle = \int_0^\infty dv v F(v) = \sqrt{\frac{8k_B T}{\pi m}}.$$

- Nopeuden neliön keskiarvo

$$\langle v^2 \rangle = \int_0^\infty dv v^2 F(v) = \frac{3k_B T}{m}.$$

Huom.

$$\left\langle \frac{1}{2} m v_x^2 \right\rangle = \left\langle \frac{1}{2} m v_y^2 \right\rangle = \left\langle \frac{1}{2} m v_z^2 \right\rangle = \frac{1}{2} k_B T$$

ja

$$\left\langle \frac{1}{2} m v^2 \right\rangle = 3 \left\langle \frac{1}{2} m v_x^2 \right\rangle = \frac{3}{2} k_B T,$$

ts. energia on jakautunut tasan 3:n

(translaatio)vapausasteen kesken: energian *ekvipartitio*.

Partitiofunktio ja termodynamiikka

Yhden hiukkasen kanoninen partitiofunktio on

$$\begin{aligned} Z_1(\beta) &= \int dE \omega(E) e^{-\beta E} \\ &= g \sum_{\mathbf{k}} e^{-\beta \frac{\hbar^2 k^2}{2m}} = g \frac{V}{h^3} \int d^3p e^{-\frac{p^2}{2mk_B T}} \\ &= g \frac{V}{h^3} (2\pi m k_B T)^{3/2}. \end{aligned}$$

Tässä g on spin-degeneraatio.

Kun merkitään *termistä de Broglien aallonpituutta*

$$\lambda_T = \sqrt{\frac{h^2}{2\pi m k_B T}}$$

voidaan 1-hiukkaspartitiofunktio kirjoittaa muotoon

$$Z_1(\beta) = g \frac{V}{\lambda_T^3}.$$

N -hiukkassysteemin kanoniseksi partitiofunktioiksi saadaan

$$\begin{aligned} Z_N &= \frac{1}{N!} g^N \sum_{\mathbf{k}_1} \cdots \sum_{\mathbf{k}_N} e^{-\beta(\epsilon_{\mathbf{k}_1} + \cdots + \epsilon_{\mathbf{k}_N})} \\ &= \frac{1}{N!} g^N \left(\sum_{\mathbf{k}} e^{-\beta \epsilon_{\mathbf{k}}} \right)^N \\ &= \frac{1}{N!} Z_1^N. \end{aligned}$$

Tässä $N!$ huomioi sen, että kukin tila

$$|\mathbf{k}_1, \dots, \mathbf{k}_N\rangle$$

tulee mukaan vain kerran. Tilojen moninkertaista miehitystä tai Paulin kieltosääntöä ei kuitenkaan ole otettu oikein huomioon.

Stirlingin kaavan $\ln N! \approx N \ln N - N$ avulla vapaa energia voidaan kirjoittaa muotoon

$$\begin{aligned} F_N &= \\ &= -k_B T \ln Z_N \\ &= N k_B T \left[\ln \frac{N}{V} - 1 - \ln g + h \lambda_T^3 \right] \\ &= N k_B T \left[\ln \frac{N}{V} - \frac{3}{2} \ln T - 1 - \ln g + \frac{3}{2} \ln \frac{h^2}{2\pi m k_B} \right]. \end{aligned}$$

Koska

$$dF = -S dT - p dV + \mu dN,$$

saadaan paineeksi

$$p = -\frac{\partial F}{\partial V} = N k_B T \frac{1}{V}$$

eli päädytään *ideaalikaasun tilanyhtälöön*

$$pV = N k_B T.$$

Entropian

$$S = -\frac{\partial F}{\partial T} = -\frac{F}{T} + \frac{3}{2} N k_B$$

avulla saadaan sisäiseksi energiaksi

$$U = F + TS = \frac{3}{2} N k_B T$$

eli *ideaalikaasun sisäinen energia*.

Lämpökapasiteetti on

$$C_V = \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_{V,N} = \frac{3}{2} N k_B.$$

Vertaamalla tätä lausekkeeseen

$$C_V = \frac{1}{2} f k_B N$$

nähdään, että vapausasteiden määrä on $f = 3$.

Suurkanoninen partitiofunktio

Määritelmän mukaan on

$$Z_G = \sum_N \sum_n e^{-\beta(E_n^{(N)} - \mu N)} = \sum_N z^N Z_N,$$

missä

$$z = e^{\beta \mu}$$

on ns. *fugasiteetti* ja Z_N N hiukkasen partitiofunktio. Saamme siis

$$\begin{aligned} Z_G &= \sum_N \frac{1}{N!} z^N Z_1^N = e^{z Z_1} \\ &= \exp \left[e^{\beta \mu} \frac{gV}{\lambda_T^3} \right]. \end{aligned}$$

Suuri potentiaali on

$$\Omega(T, V, \mu) = -k_B T \ln Z_G = -k_B T e^{\beta \mu} \frac{gV}{\lambda_T^3}.$$

Koska

$$d\Omega = -S dT - p dV - \bar{N} d\mu,$$

saadaan

$$p = -\frac{\partial \Omega}{\partial V} = -\frac{\Omega}{V} = k_B T e^{\beta \mu} \frac{g}{\lambda_T^3}$$

ja

$$\bar{N} = -\frac{\partial \Omega}{\partial \mu} = e^{\beta \mu} \frac{gV}{\lambda_T^3} = \frac{pV}{k_B T}$$

eli päädyimme *ideaalikaasun tilanyhtälöön*

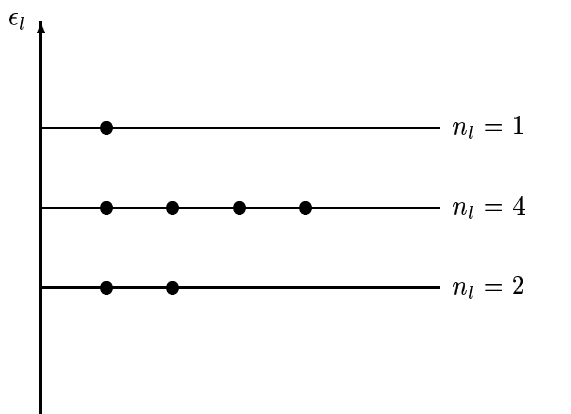
$$pV = \bar{N} k_B T.$$

Tässä

$$\begin{aligned} \bar{N} &= \langle N \rangle = \frac{\sum_N N z^N Z_N}{\sum_N z^N Z_N} \\ &= \frac{1}{Z_G} z \frac{\partial Z_G}{\partial z} = \frac{\partial \ln Z_G}{\partial \ln z}. \end{aligned}$$

Toinen tapa

Jaetaan N hiukkasta 1-hiukkastilojen kesken siten, että tilassa l on n_l hiukkasta.



Nyt

$$N = \sum_l n_l \text{ ja } E = \sum_l \epsilon_l n_l.$$

Mahdollisia jakoja on

$$W = W(n_1, n_2, \dots, n_l, \dots) = \frac{N!}{n_1! n_2! \dots n_l! \dots}$$

kappaletta.

Koska jokaisessa jaossa $(n_1, n_2, \dots)$ jokainen $N!$ hiukkasten permutaatioista antaa identtisen hiukkastilan, on tilasumma

$$\begin{aligned} Z_G &= \text{Tr } e^{-\beta(H-\mu\hat{N})} \\ &= \sum_{n_1=0}^{\infty} \sum_{n_2=0}^{\infty} \dots \frac{1}{N!} W e^{-\beta(E-\mu N)} \\ &= \sum_{n_1=0}^{\infty} \sum_{n_2=0}^{\infty} \dots \frac{1}{n_1! n_2! \dots} e^{-\beta \sum_l n_l (\epsilon_l - \mu)} \\ &= \prod_l \left[\sum_{n=0}^{\infty} \frac{1}{n!} e^{-\beta n (\epsilon_l - \mu)} \right] \\ &= \prod_l \exp \left[e^{-\beta (\epsilon_l - \mu)} \right] \\ &= \exp \left[\sum_l e^{-\beta (\epsilon_l - \mu)} \right] \\ &= \exp \left[e^{\beta \mu} Z_1 \right] \end{aligned}$$

eli sama kuin edellä.

Nyt

$$\begin{aligned} \frac{\partial \ln Z_G}{\partial \epsilon_l} &= \frac{-\beta \sum_{n=0}^{\infty} n \frac{1}{n!} e^{-\beta n (\epsilon_l - \mu)}}{\prod_l \left[\sum_{n=0}^{\infty} \frac{1}{n!} e^{-\beta n (\epsilon_l - \mu)} \right]} \\ &= -\beta \langle n_l \rangle \end{aligned}$$

eli tilan l miehitysluku $\bar{n}_l$ on

$$\begin{aligned} \bar{n}_l &= \langle n_l \rangle = -\frac{1}{\beta} \frac{\partial \ln Z_G}{\partial \epsilon_l} = -\frac{1}{\beta} \frac{\partial}{\partial \epsilon_l} e^{-\beta (\epsilon_l - \mu)} \\ &= e^{-\beta (\epsilon_l - \mu)}. \end{aligned}$$

Boltzmannin jakautuma antaa väärän tuloksen, jos 1-hiukkastilojen miehitys on moninkertainen. Kyseinen approksimaation on siis voimassa vain jos

$$\bar{n}_l \ll 1 \quad \forall l$$

eli

$$e^{\beta \mu} \ll e^{\beta \epsilon_l} \quad \forall l.$$

Nyt $\min \epsilon_l = 0$, joten

$$e^{\beta \mu} \ll 1.$$

Toisaalta

$$e^{\beta \mu} = \frac{\bar{N}}{V} \lambda_T^3, \text{ kun } g = 1$$

ja

$$\frac{\bar{N}}{V} = \frac{1}{v_i} = \frac{3}{4\pi r_i^3},$$

joten täytyy olla voimassa

$$\lambda_T \ll r_i.$$

Nyt

$$\lambda_T = \sqrt{\frac{h^2}{2\pi m k_B T}}$$

on tyypillisen termisen energian ($\bar{\epsilon}_l = k_B T$) omaavan hiukkasen aaltopakettien minimiläpimitta, joten yo. ehto kuuluu:

Maxwell-Boltzmannin approksimaatio on hyvä alueella, jossa hiukkasten aaltopaketit eivät mene päällekkäin.

Miehityslukuesitys

Tarkastellaan N hiukkasen vuorovaikuttamatonta systeemiä.

Merkitään

$$|n_1, n_2, \dots, n_i, \dots\rangle$$

kvantttilaa, jossa n_i hiukkasta on 1-hiukkastilassa i . Olkoon tilan i energia ϵ_i . Tällöin

$$\begin{aligned} H |n_1, n_2, \dots\rangle &= \left(\sum_i n_i \epsilon_i \right) |n_1, n_2, \dots\rangle \\ N &= \sum_i n_i. \end{aligned}$$

Määritellään *luomisoperaattori* $a_i^\dagger$ siten, että

$$a_i^\dagger |n_1, n_2, \dots, n_i, \dots\rangle = C |n_1, n_2, \dots, n_i + 1, \dots\rangle$$

ts. $a_i^\dagger$ luo tilaan i yhden hiukkasen.

Vastaavasti *tuhoamisoperaattorille* a_i :

$$a_i |n_1, n_2, \dots, n_i, \dots\rangle = C' |n_1, n_2, \dots, n_i - 1, \dots\rangle,$$

eli a_i hävittää hiukkasen tilasta i .

Kanta $\{|n_1, n_2, \dots\rangle\}$ on täydellinen, ts.

$$\sum_{\{n_i\}} |n_1, n_2, \dots\rangle \langle n_1, n_2, \dots| = 1$$

ja ortonormaalinen eli

$$\langle n'_1, n'_2, \dots | n_1, n_2, \dots \rangle = \delta_{n_1 n'_1} \delta_{n_2 n'_2} \dots$$

Bosonit

Bosonien luomis- ja hävittämisooperaattoreille on voimassa kommutaatiorelaatiot

$$\begin{aligned} [a_i, a_j^\dagger] &= \delta_{ij} \\ [a_i, a_j] &= [a_i^\dagger, a_j^\dagger] = 0. \end{aligned}$$

Voidaan osoittaa, että

$$\begin{aligned} a_i |n_1, \dots, n_i, \dots\rangle &= \sqrt{n_i} |n_1, \dots, n_i - 1, \dots\rangle \\ a_i^\dagger |n_1, \dots, n_i, \dots\rangle &= \sqrt{n_i + 1} |n_1, \dots, n_i + 1, \dots\rangle. \end{aligned}$$

Lukumääräoperaattorille

$$\hat{n}_i = a_i^\dagger a_i$$

on voimassa

$$\begin{aligned} \hat{n}_i |n_1, \dots, n_i, \dots\rangle &= a_i^\dagger a_i |n_1, \dots, n_i, \dots\rangle \\ &= n_i |n_1, \dots, n_i, \dots\rangle \end{aligned}$$

ja $n_i = 0, 1, 2, \dots$

Mielivaltainen yksihiukkasoperaattori, ts. operaattori $O^{(1)}$, joka konfiguraatioavaruudessa operoi yhden hiukkasen koordinaatteihin, voidaan kirjoittaa miehityslukuesityksessä

$$\hat{O}^{(1)} = \sum_{i,j} \langle i | O^{(1)} | j \rangle a_i^\dagger a_j.$$

Kaksihiukkasoperaattorille $O^{(2)}$ saadaan esitys

$$\hat{O}^{(2)} = \sum_{ijkl} \langle ij | O^{(2)} | kl \rangle a_i^\dagger a_j^\dagger a_l a_k.$$

Esim. Hamiltonin operaattori

$$H = \sum_i -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla_i^2 + \frac{1}{2} \sum_{i \neq j} V(\mathbf{r}_i, \mathbf{r}_j)$$

on hiukkaslukesityksessä

$$\begin{aligned} H &= \sum_{i,j} \left\langle i \left| -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 \right| j \right\rangle a_i^\dagger a_j \\ &\quad + \frac{1}{2} \sum_{ijkl} \langle ij | V | kl \rangle a_i^\dagger a_j^\dagger a_l a_k, \end{aligned}$$

missä

$$\left\langle i \left| -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 \right| j \right\rangle = -\frac{\hbar^2}{2m} \phi_i^*(\mathbf{r}) \nabla^2 \phi_j(\mathbf{r}) d^3 r$$

ja

$$\begin{aligned} \langle ij | V | kl \rangle &= \\ &\int \phi_i^*(\mathbf{r}_1) \phi_j^*(\mathbf{r}_2) V(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) \phi_k(\mathbf{r}_2) \phi_l(\mathbf{r}_1) d^3 r_1 d^3 r_2. \end{aligned}$$

Fermionit

Fermionien luomis- ja hävittämisooperaattorit toteuttavat *antikommutaatiorelaatiot*

$$\begin{aligned} \{a_i, a_j^\dagger\} &= a_i a_j^\dagger + a_j^\dagger a_i = \delta_{ij} \\ \{a_i, a_j\} &= \{a_i^\dagger, a_j^\dagger\} = 0. \end{aligned}$$

Voidaan osoittaa, että

$$\begin{aligned} a_i |n_1, \dots, n_i, \dots\rangle &= \\ &\begin{cases} (-1)^{S_i} \sqrt{n_i} |n_1, \dots, n_i - 1, \dots\rangle, & \text{jos } n_i = 1 \\ 0, & \text{muulloin} \end{cases} \\ a_i^\dagger |n_1, \dots, n_i, \dots\rangle &= \\ &\begin{cases} (-1)^{S_i} \sqrt{n_i + 1} |n_1, \dots, n_i + 1, \dots\rangle, & \text{jos } n_i = 0 \\ 0, & \text{muulloin} \end{cases} \end{aligned}$$

Tässä

$$S_i = n_1 + n_2 + \dots + n_{i-1}.$$

Lukumääräoperaattorille on voimassa

$$\hat{n}_i |n_1, \dots, n_i, \dots\rangle = n_i |n_1, \dots, n_i, \dots\rangle$$

ja $n_i = 0, 1$.

Yksi- ja kaksihiukkasoperaattoreille on voimassa samat esitykset kuin bosonien tapauksessa.

Huom. Koska a_i ja a_j *antikommutoivat*, on oltava tarkkana luomis- ja hävittämisooperaattoreiden järjestyksen kanssa $O^{(2)}$:ssa.

Vuorovaikuttamattomien hiukkasten tapauksessa

Hamiltonin operaattori on konfiguraatioavaruudessa

$$H = \sum_i H_1(\mathbf{r}_i),$$

missä 1-hiukkas-Hamilton H_1 on

$$H_1(\mathbf{r}_i) = -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla_i^2 + U(\mathbf{r}_i).$$

Olkoot ϕ_j H_1 :n ominaisfunktioita, ts.

$$H_1 \phi_j(\mathbf{r}) = \epsilon_j \phi_j(\mathbf{r}).$$

Miehityslukuavaruudessa on silloin

$$\hat{H} = \sum_j \epsilon_j a_j^\dagger a_j = \sum_j \epsilon_j \hat{n}_j$$

ja

$$\hat{N} = \sum_j a_j^\dagger a_j = \sum_j \hat{n}_j.$$

Suurkanoninen partitiotiofunktio on tällöin

$$Z_G = \text{Tr} e^{-\beta(\hat{H} - \mu \hat{N})} = \sum_{n_1} \sum_{n_2} \dots e^{-\beta \sum_i n_i (\epsilon_i - \mu)}.$$

Bose-Einsteinin ideaalikaasu

Bosonisysteemille yksihiukkastilojen miehitys on $n_l = 0, 1, 2, \dots$ Suurkanoninen tilasumma on

$$\begin{aligned} Z_{\text{G, BE}} &= \sum_{n_1=0}^{\infty} \sum_{n_2=0}^{\infty} \dots e^{-\beta \sum_l n_l (\epsilon_l - \mu)} \\ &= \prod_l \left[\sum_{n=0}^{\infty} e^{-\beta n (\epsilon_l - \mu)} \right] \\ &= \prod_l \frac{1}{1 - e^{-\beta (\epsilon_l - \mu)}}. \end{aligned}$$

Suuri potentiaali on

$$\Omega_{\text{BE}} = k_B T \sum_l \ln \left[1 - e^{-\beta (\epsilon_l - \mu)} \right].$$

Tilan l miehitysluku on

$$\begin{aligned} \bar{n}_l &= \langle n_l \rangle = \frac{1}{Z_{\text{G}}} \sum_{n_1} \sum_{n_2} \dots n_l e^{-\beta \sum_m n_m (\epsilon_m - \mu)} \\ &= -\frac{1}{\beta} \frac{\partial}{\partial \epsilon_l} \ln Z_{\text{G}} = \frac{\partial \Omega}{\partial \epsilon_l}, \end{aligned}$$

joten saamme *Bose-Einsteinin miehitysluvuksi*

$$\bar{n}_l = \frac{1}{e^{\beta (\epsilon_l - \mu)} - 1}.$$

Entropia

Koska $d\Omega = -S dT - p dV - N d\mu$, saadaan

$$\begin{aligned} S &= \left(\frac{\partial \Omega}{\partial T} \right)_{\mu} \\ &= -k_B \sum_l \ln \left[1 - e^{-\beta (\epsilon_l - \mu)} \right] \\ &\quad - k_B T \sum_l \frac{1}{1 - e^{-\beta (\epsilon_l - \mu)}} (\epsilon_l - \mu) e^{-\beta (\epsilon_l - \mu)} \frac{-1}{k_B T^2}. \end{aligned}$$

Nyt

$$e^{\beta (\epsilon_l - \mu)} = 1 + \frac{1}{\bar{n}_l}$$

ja

$$\beta (\epsilon_l - \mu) = \ln(1 + \bar{n}_l) - \ln \bar{n}_l,$$

joten

$$\begin{aligned} S &= -k_B \sum_l \ln \left(1 - \frac{\bar{n}_l}{\bar{n}_l + 1} \right) \\ &\quad + k_B \sum_l \bar{n}_l [\ln(\bar{n}_l + 1) - \ln \bar{n}_l] \end{aligned}$$

eli

$$S = k_B \sum_l [(\bar{n}_l + 1) \ln(\bar{n}_l + 1) - \bar{n}_l \ln \bar{n}_l].$$

Fermi-Diracin ideaalikaasu

Hamiltonin operaattori on

$$\hat{H} = \sum_l \epsilon_l a_l^\dagger a_l$$

ja hiukkaslukuoperaattori

$$\hat{N} = \sum_l a_l^\dagger a_l.$$

Nyt

$$\{a_l, a_{l'}^\dagger\} = \delta_{ll'}$$

ja

$$\{a_l, a_{l'}\} = \{a_l^\dagger, a_{l'}^\dagger\} = 0.$$

Tilan l miehityslukuoperaattorin

$$\hat{n}_l = a_l^\dagger a_l$$

ominaisarvot ovat

$$n_l = 0, 1.$$

Tilasumma suurkanonisessa joukossa on

$$\begin{aligned} Z_{\text{G, FD}} &= \text{Tr} e^{-\beta (\hat{H} - \mu \hat{N})} \\ &= \sum_{n_1=0}^1 \sum_{n_2=0}^1 \dots \langle n_1 n_2 \dots | e^{-\beta (\hat{H} - \mu \hat{N})} | n_1 n_2 \dots \rangle \\ &= \sum_{n_1=0}^1 \sum_{n_2=0}^1 \dots e^{-\beta \sum_l n_l (\epsilon_l - \mu)} \\ &= \prod_l \left\{ \sum_{n=0}^1 e^{-\beta n (\epsilon_l - \mu)} \right\} \\ &= \prod_l \left[1 + e^{-\beta (\epsilon_l - \mu)} \right]. \end{aligned}$$

Suuri potentiaali on

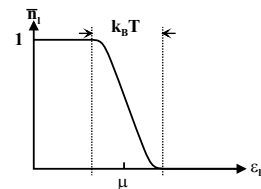
$$\Omega_{\text{FD}} = -k_B T \sum_l \ln \left[1 + e^{-\beta (\epsilon_l - \mu)} \right].$$

Tilan l keskimääräinen miehitysluku on

$$\begin{aligned} \bar{n}_l &= \langle n_l \rangle = \frac{1}{Z_{\text{G, FD}}} \text{Tr} \hat{n}_l e^{-\beta (\hat{H} - \mu \hat{N})} \\ &= \frac{1}{Z_{\text{G, FD}}} \sum_{n_1=0}^1 \sum_{n_2=0}^1 \dots n_l e^{-\beta \sum_{l'} n_{l'} (\epsilon_{l'} - \mu)} \\ &= -\frac{1}{\beta} \frac{\partial \ln Z_{\text{G, FD}}}{\partial \epsilon_l} = \frac{\partial \Omega_{\text{FD}}}{\partial \epsilon_l} \\ &= \frac{e^{-\beta (\epsilon_l - \mu)}}{1 + e^{-\beta (\epsilon_l - \mu)}}. \end{aligned}$$

Saamme siis *Fermi-Diracin miehitysluvuksi*

$$\bar{n}_l = \frac{1}{e^{\beta (\epsilon_l - \mu)} + 1}.$$



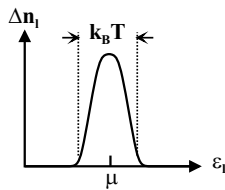
Miehitysluvun neliön odotusarvoksi saadaan

$$\begin{aligned}
 \langle n_l^2 \rangle &= \frac{1}{Z_{\text{G,FD}}} \text{Tr} \hat{n}_l^2 e^{-\beta(\hat{H} - \mu \hat{N})} \\
 &= \frac{1}{Z_{\text{G,FD}}} \sum_{n_1=0}^1 \sum_{n_2=0}^1 \cdots n_l^2 e^{-\beta \sum_{l'} n_{l'} (\epsilon_{l'} - \mu)} \\
 &= \frac{1}{\beta^2} \frac{1}{Z_{\text{G,FD}}} \frac{\partial^2 Z_{\text{G,FD}}}{\partial \epsilon_l^2} \\
 &= -\frac{1}{\beta} \frac{1}{Z_{\text{G,FD}}} \left(\prod_{l' \neq l} \left[1 + e^{-\beta(\epsilon_{l'} - \mu)} \right] \right) \\
 &\quad \times \frac{\partial}{\partial \epsilon_l} e^{-\beta(\epsilon_l - \mu)} \\
 &= \frac{e^{-\beta(\epsilon_l - \mu)}}{1 + e^{-\beta(\epsilon_l - \mu)}} = \bar{n}_l.
 \end{aligned}$$

Tulos on luonnollinen, sillä $n_l^2 = n_l$.

Hajonnan neliöksi saadaan

$$\begin{aligned}
 (\Delta n_l)^2 &= \langle n_l^2 \rangle - \langle n_l \rangle^2 = \bar{n}_l - \bar{n}_l^2 \\
 &= \bar{n}_l (1 - \bar{n}_l).
 \end{aligned}$$



Fluktuaatioita esiintyy vain kemiallisen potentiaalin μ lähistöllä.

Entropia on

$$\begin{aligned}
 S &= -\frac{\partial \Omega}{\partial T} \\
 &= k_B \sum_l \ln \left[1 + e^{-\beta(\epsilon_l - \mu)} \right] \\
 &\quad + \frac{1}{T} \sum_l \overbrace{\frac{e^{-\beta(\epsilon_l - \mu)}}{1 + e^{-\beta(\epsilon_l - \mu)}}}^{=\bar{n}_l} (\epsilon_l - \mu).
 \end{aligned}$$

Nyt $\beta(\epsilon_l - \mu) = \ln \frac{1 - \bar{n}_l}{\bar{n}_l}$ ja $1 + e^{-\beta(\epsilon_l - \mu)} = \frac{1}{1 - \bar{n}_l}$, joten

$$S = -k_B \sum_l [(1 - \bar{n}_l) \ln(1 - \bar{n}_l) + \bar{n}_l \ln \bar{n}_l].$$