

# Termodynamiikan perusteet

## Termodynamiikan peruskäsitteet

**Systeemi** on tarkasteltava makrofysikaalinen kokonaisuus.

**Ympri** on systeemin ulkopuolinen maailma.

**Avoin systeemi** voi vaihtaa ainetta ja lämpöä ympäristön kanssa.

**Suljettu systeemi** voi vaihtaa lämpöä ympäristön kanssa hiukkasluvun pysyessä vakiona.

**Eristetty systeemi** ei voi vaihtaa ainetta eikä lämpöä ympäristön kanssa.

### Termodynaaminen tasapainotila

- Ei makroskooppisia muutoksia.
- Yksikäsitteisesti ulkopuolisten tilamuuttujien määräämä.
- Systeemi ”unohtaa” menneisyytensä; ei hystereesiä.
- *Gloaalissa tasapainotilassa* systeemin kaikki osat ovat samassa tilassa.

### Epätasapainotila

- Esim. toisistaan lämpöersitetty tasapainotilassa olevat systeemit.
- *Lokaalissa termodynaamisessa tasapainossa* semimikroskooppiset alueet ovat tasapainotilassa, lähekkäiset alueet erilaisissa tasapainotiloissa  $\Rightarrow$  hiukkasten, lämmön, ... virtauksia.
- voimakkaammista epätasapainotiloista systeemi yleensä *relaksoituu* lokaaliin tasapainoon.

**Vapausaste** on mikroskooppisen tilan tarkkaan määrittämiseen tarvittavien suureiden lukumäärä ( $\propto$  hiukkasten lukumäärä).

**Tilamuuttujat** ovat makroskooppista tilaa karakterisoivat parametrit.

**Ekstensiivinen muuttuja** on verrannollinen aineen määrään; esim tilavuus  $V$ , hiukkasluku  $N$ , sisäinen energia  $U$ , magneettinen kokonaismomentti  $\int d^3r \mathbf{M}$ .

**Intensiivinen muuttuja** on riippumaton aineen määrästä ja määriteltävissä jokaiselle semimikroskooppiselle tilavuuselementille  $\Delta V$ ; esim. lämpötila  $T$ , paine  $p$ , kemiallinen potentiaali  $\mu$ , magneettikentän voimakkuus  $\mathbf{H}$ , ekstensiivisten muuttujien suhteet kuten  $\rho = N/V$ ,  $s = S/N, \dots$

**Konjugoidut muuttujat**  $A$  ja  $B$  esiintyvät energian lausekkeessa differentiaalina  $\pm A dB$  tai  $\pm B dA$ ; toinen on aina ekstensiivinen ja toinen intensiivinen.

**Prosessi** on tilan muutos.

**Reversiibeli prosessi** etenee infinitesimaalisen lähellä tasapainoa olevien tilojen kautta, *kvasi*taattisesti. Reversiibelin prosessin suunta voidaan kääntää ulkoisten parametrien infinitesimaalisella muutoksella.

**Isoterminen prosessi** :  $T$  vakio.

**Isobaarinen prosessi** :  $p$  vakio.

**Isokoorinen prosessi** :  $V$  vakio.

**Isentrooppinen** eli *adiabaattinen prosessi*:  $S$  vakio.

**Irreversiibeli prosessi** on äkillinen tai spontaani muutos, jonka aikana systeemi on kaukana tasapainotilasta. Välivaiheissa globaalit tilamuuttujat ( $p, T, \dots$ ) eivät yleensä ole määriteltäviä.

**Kiertoprosessi** koostuu sykleistä, joissa systeemi joka kerta palaa alkutilaansa.

## Tilamuuttujat ja eksaktit differentiaalit

Oletetaan esim., että  $T, V$  ja  $N$  määräävät yksikäsitteisesti systeemin tilan. Silloin muut tilamuuttujat ovat näiden yksikäsitteisiä funktioita:

$$p = p(T, V, N)$$

$$U = U(T, V, N)$$

$$S = S(T, V, N).$$

Tilan infinitesimaalisessa muutoksessa muuttuvat tilasuureet kuten

$$dp = \left( \frac{\partial p}{\partial T} \right)_{V,N} dT + \left( \frac{\partial p}{\partial V} \right)_{T,N} dV + \left( \frac{\partial p}{\partial N} \right)_{T,V} dN$$
$$\vdots$$

Yksikäsitteisten funktioiden differentiaalit,  $dp$ ,  $dT$ ,  $dV$ ,  
 ..., ovat *eksakteja differentiaaleja*: niiden suljettua reittiä  
 myöten laskettu kokonaismuutos häviää.

$$\oint_{1 \rightarrow 2} dp = \oint_{1 \rightarrow 2} dU = \dots = 0.$$

Eksaktin differentiaalain kokonaismuutos on riippumaton  
 integrointitiestä.

joten

$$U(2) = U(1) + \int_1^2 dU.$$

Merkitään  $dF$ :llä differentiaalia, joka ei välttämättä ole  
 eksakti. Differentiaali

$$dF = F_1(x, y) dx + F_2(x, y) dy$$

on eksakti, jos

$$\frac{\partial F_1}{\partial y} = \frac{\partial F_2}{\partial x}.$$

Silloin  $\exists F(x, y)$  siten, että  $F_1(x, y) = \frac{\partial F(x, y)}{\partial x}$  ja  
 $F_2(x, y) = \frac{\partial F(x, y)}{\partial y}$  ja

$$\int_1^2 dF = F(2) - F(1)$$

on riippumaton reitistä. Sanotaan, että  $dF = dF$  on  
*integroituva*.

Jos  $dF = F_1 dx + F_2 dy$  ei ole eksakti, on olemassa  
*integroiva tekijä*  $\lambda(x, y)$  siten, että pisteen  $(x, y)$

ympäristössä

$$\lambda dF = \lambda F_1 dx + \lambda F_2 dy = df$$

on eksakti differentiaali.

*Legendren muunnoksella* voidaan vaihtaa  
 riippumattomien tilamuuttujien joukkoa. Tarkastellaan  
 esim. 2 muuttujan funktiota  $f(x, y)$ . Merkitään

$$z = f_y = \frac{\partial f(x, y)}{\partial y}$$

ja määritellään funktio

$$g = f \Leftrightarrow y f_y = f \Leftrightarrow y z.$$

Nyt

$$\begin{aligned} dg &= df \Leftrightarrow y dz \Leftrightarrow z dy = f_x dx + f_y dy \Leftrightarrow y dz \Leftrightarrow z dy \\ &= f_x dx \Leftrightarrow y dz. \end{aligned}$$

Funktion  $g$  riippumattomina muuttujina voidaan siis  
 pitää muuttujia  $x$  ja  $z$ , ts.  $g = g(x, z)$ . Ilmeisesti

$$y = \Leftrightarrow \frac{\partial g(x, z)}{\partial z}.$$

Legendren muunnosta  $f \rightarrow g$  vastaa käänteismuunnos  
 $g \rightarrow f$

$$f = g \Leftrightarrow z g_z = g + y z.$$

### Usein tarvittavia identiteettejä

Olkoon  $F = F(x, y)$ ,  $x = x(y, z)$ ,  $y = y(x, z)$  ja  
 $z = z(x, y)$ . Silloin

$$\left( \frac{\partial F}{\partial x} \right)_z = \left( \frac{\partial F}{\partial x} \right)_y + \left( \frac{\partial F}{\partial y} \right)_x \left( \frac{\partial y}{\partial x} \right)_z$$

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

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

### Tilanyhtälöt

*Tasapainotilassa* olevan systeemin tilamuuttujia sitoo  
 toisiinsa tilanyhtälö, joka useimmiten on relaatio  
 termisten muuttujien ( $T$  tai  $S$ ) ja mekaanisten  
 muuttujien välillä.

Esimerkkejä:

## Klassinen ideaalikaasu

$$\begin{aligned} pV &= Nk_B T \\ N &= \text{molekyylien lukumäärä} \\ k_B &= 1.3807 \cdot 10^{-23} \text{ J/K} = \text{Boltzmannin vakio.} \end{aligned}$$

Kemiassa käytetään usein muotoa

$$\begin{aligned} pV &= nRT \\ n &= N/N_0 = \text{moolien lukumäärä} \\ R &= k_B N_0 = 8.315 \text{ J/K mol} \\ &= \text{yleinen kaasuvakio} \\ N_0 &= 6.0221 \cdot 10^{23} = \text{Avogadron luku.} \end{aligned}$$

Jos kaasu koostuu  $m$  eri tyyppisestä molekyylistä, on tilanyhtälö edelleen

$$pV = Nk_B T,$$

jossa nyt

$$N = \sum_{i=1}^m N_i$$

ja

$$p = \sum_i p_i.$$

Tässä

$$p_i = N_i k_B T / V$$

on  $i$ :n kaasun *osapaine*.

## Reaalikaasujen viriaalikehitelmä

$$p = k_B T [\rho + \rho^2 B_2(T) + \rho^3 B_3(T) + \dots],$$

missä

$$\rho = N/V = \text{hiukkastiheys}$$

ja kerroin  $B_n$  on  $n$ :s *viriaalikerroin*.

## Van der Waalsin yhtälö

Reaalikaasujen molekyyleillä

- lyhyillä välimatkoilla repulsiivinen vuorovaikutus; jokainen hiukkanen tarvitsee vähintään tilavuuden  $b \Rightarrow V \gtrsim Nb$ .

- suurilla etäisyyksillä indusoituneista dipolimomenteista johtuva atraktio. Paine pienenee kun kaksi hiukkasta on atraktiivisella etäisyydellä toisistaan. Tämän todennäköisyys on  $\propto (N/V)^2$ .

Korjataan ideaalikaasun tilanyhtälöä

$$p'V' = Nk_B T$$

siten, että

$$\begin{aligned} V' &= V \Leftrightarrow Nb \\ p &= p' \Leftrightarrow a\rho^2 = \text{todellinen paine.} \end{aligned}$$

Tällöin

$$(p + a\rho^2)(V \Leftrightarrow Nb) = Nk_B T.$$

## Kiinteät aineet

Kiinteillä aineilla *lämpölaajenemiskerroin*

$$\alpha_p = \frac{1}{V} \left( \frac{\partial V}{\partial T} \right)_{p,N}$$

ja isoterminen *kompresibiliteetti*

$$\kappa_T = \Leftrightarrow \frac{1}{V} \left( \frac{\partial V}{\partial p} \right)_{T,N}$$

ovat hyvin pieniä, joten Taylorin sarja

$$V = V_0(1 + \alpha_p T \Leftrightarrow \kappa_T p)$$

on hyvä aproksimaatio.

Tyypillisesti

$$\begin{aligned} \kappa_T &\approx 10^{-10} / \text{Pa} \\ \alpha_p &\approx 10^{-4} / \text{K}. \end{aligned}$$

## Venytetty lanka

Jännitys [N/m<sup>2</sup>]

$$\sigma = E(t)(L \Leftrightarrow L_0) / L_0,$$

missä  $L_0$  on langan pituus kun  $\sigma = 0$  ja  $E(t)$  on lämpötilasta riippuva kimmokerroin.

## Pintajännitys

$$\sigma = \sigma_0 \left(1 \leftrightarrow \frac{t}{t'}\right)^n$$

$t$  = lämpötila °C  
 $t'$  ja  $n$  kokeellisia vakioita,  
 $1 \lesssim n \lesssim 2$   
 $\sigma_0$  = pintajännitys, kun  $t = 0^\circ\text{C}$ .

## Sähköinen polarisaatio

Kappaleen ollessa ulkoisessa sähkökentässä  $\mathbf{E}$ , määritellään

$$\mathbf{D} = \epsilon_0 \mathbf{E} + \mathbf{P},$$

missä

$\mathbf{P}$  = sähköinen polaroituma  
 = atomaarinen kok.dipolimomentti/tilavuus  
 $\mathbf{D}$  = sähkövuon tiheys  
 $\epsilon_0$  =  $8.8542 \cdot 10^{-12} \text{As/Vm}$   
 = tyhjiön permittiivisyys.

Homogeeniselle dielektriselle aineelle on voimassa

$$\mathbf{P} = \left(a + \frac{b}{T}\right) \mathbf{E},$$

missä  $a$  ja  $b$  ovat likimain vakioita ja  $a, b \geq 0$ .

## Curien laki

Paramagneettisen kappaleen ollessa magneetikentässä  $\mathbf{H}$  kirjoitetaan

$$\mathbf{B} = \mu_0(\mathbf{H} + \mathbf{M}),$$

missä

$\mathbf{M}$  = magneettinen polaroituma  
 = atomaarinen kok.magn.momentti/tilavuus  
 $\mathbf{B}$  = magneettivuon tiheys  
 $\mu_0$  =  $4\pi \cdot 10^{-7} \text{Vs/Am}$  = tyhjiön permeabiliteetti.

Polaroituma toteuttaa likimain Curien lain

$$\mathbf{M} = \frac{\rho C}{T} \mathbf{H},$$

missä  $\rho$  on paramagneettisten atomien lukumäärätiheys ja  $C$  yksittäiseen atomiin liittyvä kokeellinen vakio.

**Huom.** Käyttö lämpömittarina: mitataan suure  $M/H$ .

## 0. pääsääntö

Jos kaksi kappaletta on erikseen tasapainossa kolmannen kappaleen kanssa, ovat ne tasapainossa myös keskenään  
 $\Rightarrow$  On olemassa ominaisuus, jota nimitetään *lämpötilaksi* ja *lämpömittari*, jolla sitä mitataan.

## Työ

*Työ* on sellaisen "jalon" energian vaihtoa, joka on täydellisesti vaihdettavissa joksikin muuksi jaloksi energiamuodoksi; esim. mekaaninen ja sähkömagneettinen energia.

Merkkisopimus: työ  $\Delta W$  on *systemin ympäristönsä tekemä työ*.

**Esim.**  $pVT$ -systeemi

$$\Delta W = p \Delta V.$$

**Huom.**  $dW$  ei ole eksakti differentiaali. Sen sijaan

$$\frac{1}{p} dW = dV$$

on eksakti, ts.  $1/p$  on työn integroiva tekijä.

**Esim.**

$$dW = p dV \Leftrightarrow \sigma A dL \Leftrightarrow \mathbf{E} \cdot d\mathbf{P} \Leftrightarrow \mathbf{H} \cdot d\mathbf{M}.$$

Yleisesti

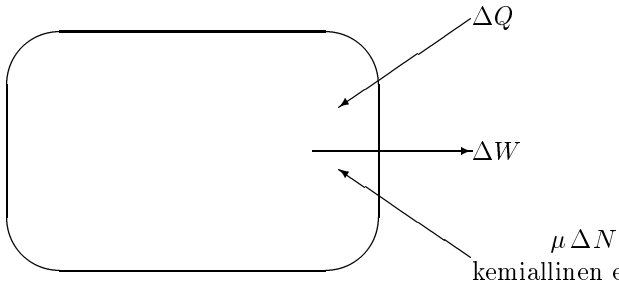
$$dW = \sum_i f_i dX_i = \mathbf{f} \cdot d\mathbf{X},$$

missä  $f_i$  on yleisen voiman komponentti ja  $X_i$  yleisen siirtymän komponentti.

## 1. pääsääntö

Työn lisäksi systeemi voi vaihtaa ympäristönsä kanssa *kemiallista energiaa* ja termistä energiaa eli *lämpöä*. Termien energia on mikroskooppisten osasten stokastiseen lämpöliikkeeseen liittyvää energiaa. Kappaleen kokonaisenergia on nimeltään *sisäinen energia*.

Merkkisopimukset:

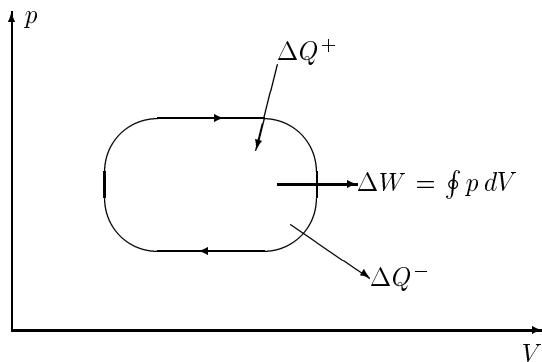


Energian säilymislain perusteella sisäisen energian muutos toteuttaa ehdon

$$dU = dQ \Leftrightarrow \mathbf{f} \cdot d\mathbf{X} + \sum_i \mu_i dN_i.$$

$U$  on tilamuuttuja, ts.  $dU$  on eksakti.

Kiertoprosessissa  $\oint dU = 0$ , joten  $\Delta W = \Delta Q$  (ei kemiallisen energian muutosta).  $pVT$ -systeemissä



Lämmön kokonaismuutos on

$$\Delta Q = \Delta Q^+ + \Delta Q^-,$$

missä  $\Delta Q^+$  on systeemin ottama lämpö ja  $\Delta Q^-$  systeemin luovuttama lämpö.

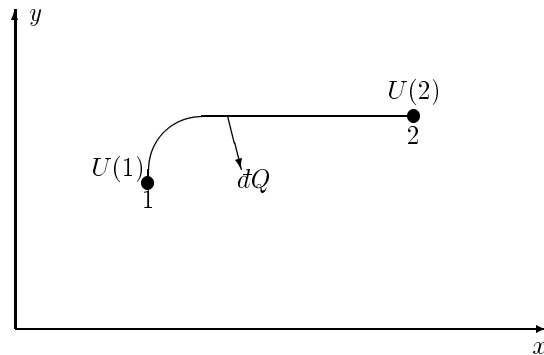
Hyötysuhde  $\eta$  on

$$\eta = \frac{\Delta W}{\Delta Q^+} = \frac{\Delta Q^+ + \Delta Q^-}{\Delta Q^+} = 1 \Leftrightarrow \frac{|\Delta Q^-|}{|\Delta Q^+|}.$$

## 2. pääsääntö

- (a) Lämpöä ei voi siirtää kylmemmästä lämpövarastosta kuumempaan ilman muita seurauksia.
- (b) Kiertoprosessissa ei ole mahdollista muuttaa kaikkea kuumemmasta lämpövarastosta otettua lämpöä työksi.
- (c) Systeemin kehitys kohti termodynaamista tasapainotilaa ei ole käännettävissä muuttamatta työtä lämmöksi.
- (d) Systeemin ja sen ympäristön kokonaisentropian muutos on positiivinen ja voi olla nolla vain reversiibelissä prosessissa.
- (e) Kaikista lämpötilojen  $T_1$  ja  $T_2$  välillä työskentelevistä lämpökoneista Carnot'n koneella on korkein hyötysuhde.

Tarkastellaan infinitesimaalista prosessia



Nyt

$$dQ = dU + dW = dU + \mathbf{f} \cdot d\mathbf{X},$$

joten on olemassa integroiva tekijä  $1/T$  siten, että

$$\frac{1}{T} dQ = dS$$

on eksakti. Tilamuuttuja  $S$  on *entropia* ja  $T$  osoittautuu olevan ns. *absoluuttinen* lämpötila.

Toinen pääsääntö (d) voidaan nyt kirjoittaa muotoon

$$\frac{dS_{\text{tot}}}{dt} \geq 0.$$

Rajoitetulle systeemille on voimassa

$$dS \geq \frac{1}{T} dQ,$$

missä yhtäsuuruus on voimassa vain reversiibelille prosessille.

Reversiibelille prosessille voidaan ensimmäinen pääsääntö kirjoittaa muotoon

$$dU = dQ \Leftrightarrow dW + \mu dN = T dS \Leftrightarrow p dV + \mu dN.$$

## Carnot'n kiertoprosessi

Carnot'n sykli  $\mathcal{C}$  koostuu reversiibeleistä prosesseista

- a) isoterminen  $T_2$   $\Delta Q_2 > 0$
- b) adiabaattinen  $T_2 \rightarrow T_1$   $\Delta Q = 0$
- c) isoterminen  $T_1$   $\Delta Q_1 > 0$
- d) adiabaattinen  $T_1 \rightarrow T_2$   $\Delta Q = 0$

Nyt  $\Delta U = 0$ , joten  $\Delta W = \Delta Q_2 \Leftrightarrow \Delta Q_1$ .

Määritellään hyötysuhde

$$\eta = \frac{\Delta W}{\Delta Q_2} = 1 \Leftrightarrow \frac{\Delta Q_1}{\Delta Q_2}.$$

Koska prosessit ovat reversiibeilejä, voidaan sykli  $\mathcal{C}$  kääntää, jolloin  $\mathcal{C}$  toimii lämpöpumpuna.

Tarkastellaan kahta Carnot'n sykliä  $\mathcal{A}$  ja  $\mathcal{B}$ , joille

$$\Delta W_{\mathcal{A}} = \Delta W_{\mathcal{B}} = \Delta W.$$

$\mathcal{A}$  on kone ja  $\mathcal{B}$  lämpöpumppu. Hyötysuhteet ovat vastaavasti

$$\eta_{\mathcal{A}} = \frac{\Delta W}{\Delta Q_{\mathcal{A}}} \text{ ja } \eta_{\mathcal{B}} = \frac{\Delta W}{\Delta Q_{\mathcal{B}}}.$$

Oletetaan, että

$$\eta_{\mathcal{A}} > \eta_{\mathcal{B}},$$

jolloin  $\Delta Q_{\mathcal{B}} > \Delta Q_{\mathcal{A}}$  eli  $\Delta Q_{\mathcal{B}} \Leftrightarrow \Delta Q_{\mathcal{A}} > 0$ . Tällöin siirtyisi lämpöä kylmemmästä lämpövarastosta lämpimämpään ilman muita muutoksia, mikä on ristiriidassa toisen pääsäännön (muoto a)) kanssa. Täytyy siis olla

$$\eta_{\mathcal{A}} \leq \eta_{\mathcal{B}}.$$

Samalla tavoin voidaan osoittaa, että

$$\eta_{\mathcal{B}} \leq \eta_{\mathcal{A}},$$

joten  $\eta_{\mathcal{A}} = \eta_{\mathcal{B}}$  eli kaikilla Carnot'n sykleillä on sama hyötysuhde.

**Huom.** Hyötysuhde ei riipu syklin (koneen) realisaatiosta (esim. työmateriasta)  $\Rightarrow$  Hyötysuhde riippuu ainoastaan lämpövarastojen lämpötiloista.

Samoin voidaan osoittaa, että kaikista samojen lämpötilojen välillä työskentelevistä koneista (myös irreversiibeleistä) Carnot'n syklillä on korkein hyötysuhde.

Tarkastellaan Carnot'n sykliä lämpötilojen  $T_3$  ja  $T_1$  välillä. Nyt

$$\eta = 1 \Leftrightarrow f(T_3, T_1),$$

missä

$$f(T_3, T_1) = \frac{\Delta Q_1}{\Delta Q_3}.$$

Tässä

$$f(T_3, T_2) = \frac{\Delta Q_2}{\Delta Q_3}$$

$$f(T_2, T_1) = \frac{\Delta Q_1}{\Delta Q_2}$$

$$f(T_3, T_1) = \frac{\Delta Q_1}{\Delta Q_3}$$

joten

$$f(T_3, T_1) = f(T_3, T_2)f(T_2, T_1).$$

Tämän yksinkertaisin ratkaisu on

$$f(T_2, T_1) = \frac{T_1}{T_2}.$$

Määritellään *absoluuttinen lämpötila* siten, että

$$\eta = 1 \Leftrightarrow \frac{T_1}{T_2}.$$

Carnot'n syklille on voimassa

$$\oint \frac{dQ}{T} = 0,$$

sillä

$$\int_a \frac{dQ}{T} = \frac{\Delta Q_2}{T_2}$$

ja

$$\int_c \frac{dQ}{T} = \Leftrightarrow \frac{\Delta Q_1}{T_1} = \Leftrightarrow \frac{\Delta Q_2}{T_2}.$$

Tämä on voimassa myös mielivaltaiselle reversiibelille syklille

sillä

$$\oint_C \frac{dQ}{T} = \sum_i \oint_{C_i} \frac{dQ}{T} = 0.$$

Näin ollen

$$dS = \frac{dQ}{T}$$

on eksakti ja *entropia*  $S$  on tilamuuttuja.

Koska Carnot'n syklillä on suurin hyötysuhde, on irreversiibilejä prosesseja sisältävälle syklille voimassa

$$\eta_{\text{irr}} = 1 \Leftrightarrow \frac{\Delta Q_1}{\Delta Q_2} < \eta_{\text{Carnot}} = 1 \Leftrightarrow \frac{T_1}{T_2}$$

eli

$$\frac{\Delta Q_2}{T_2} \Leftrightarrow \frac{\Delta Q_1}{T_1} < 0.$$

Mielivaltaiselle syklille pätee siis

$$\oint \frac{dQ}{T} \leq 0, \quad (*)$$

missä yhtäsuuruus on voimassa vain reversiibelille prosessille.

Mielivaltaiselle prosessille  $1 \rightarrow 2$  voidaan entropian muutos laskea kaavasta

$$\Delta S = \int_{\text{rev}} dS = \int_{\text{rev}} \frac{dQ}{T}.$$

Kaavan (\*) perusteella on

$$\int_{\text{irr}} \frac{dQ}{T} \Leftrightarrow \int_{\text{rev}} \frac{dQ}{T} < 0,$$

eli

$$\Delta S > \int_{\text{irr}} \frac{dQ}{T}.$$

Tämä kirjoitetaan yleensä muotoon

$$dS \geq \frac{dQ}{T}$$

yhtäsuuruuden ollessa voimassa vain reversiibelille prosessille.

Eristetylle systeemille on voimassa

$$\Delta S \geq 0.$$

### 3. pääsääntö

*Nernstin laki:*

$$\lim_{T \rightarrow 0} S = 0.$$

Tämän lievempi muoto kuuluu:

*Kun prosessissa tilasta  $a$  tilaan  $b$  esiintyy maksimilämpötila lähenee nollaa, niin myös entropian muutos  $\Delta S_{a \rightarrow b} \rightarrow 0$ .*

**Huom.** On olemassa systeemejä, joiden entropia alhaisissa lämpötiloissa on suurempi kuin todellisessa tasapainotilassa olisi sallittua.

## Termodynaamiset potentiaalit

### Fundamentaalin yhtälö

Ensimmäisen pääsäännön

$$dU = T dS \Leftrightarrow p dV + \mu dN \quad (*)$$

perusteella  $S$ ,  $V$  ja  $N$  ovat sisäisen energian  $U$  luonnolliset muuttujat, ts.

$$U = U(S, V, N).$$

Edelleen pääsäännöstä (\*) on luettavissa relaatiot

$$\begin{aligned} \left(\frac{\partial U}{\partial S}\right)_{V,N} &= T \\ \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_{S,N} &= \Leftrightarrow p \\ \left(\frac{\partial U}{\partial N}\right)_{S,V} &= \mu. \end{aligned}$$

(\*\*)

Nyt  $U$ ,  $S$ ,  $V$  ja  $N$  ovat ekstensiivisiä, joten on voimassa

$$U(\lambda S, \lambda V, \lambda N) = \lambda U(S, V, N) \quad \forall \lambda. \quad (***)$$

Annetaan  $S \rightarrow S + \epsilon S$ ,  $V \rightarrow V + \epsilon V$  ja  $N \rightarrow N + \epsilon N$ , kun  $\epsilon$  on infinitesimaalinen. Tällöin

$$U(S + \epsilon S, V + \epsilon V, N + \epsilon N) = U(S, V, N) + \left(\frac{\partial U}{\partial S}\right)_{V,N} \epsilon S + \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_{S,N} \epsilon V + \left(\frac{\partial U}{\partial N}\right)_{S,V} \epsilon N.$$

Toisaalta yhtälön (\*\*\*) perusteella on

$$U(S + \epsilon S, V + \epsilon V, N + \epsilon N) = U(S, V, N) + \epsilon U(S, V, N).$$

Saamme homogeenisten funktioiden Eulerin yhtälön

$$U = S \left(\frac{\partial U}{\partial S}\right)_{V,N} + V \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_{S,N} + N \left(\frac{\partial U}{\partial N}\right)_{S,V}.$$

Sijoittamalla osittaisderivaatat (\*\*) tämä tulee muotoon

$$U = TS \Leftrightarrow pV + \mu N$$

eli

$$S = \frac{1}{T}(U + pV \Leftrightarrow \mu N).$$

Tätä sanotaan *fundamentaalisiksi yhtälöiksi*.

### Sisäinen energia ja Maxwellin relaatiot

Koska

$$T = \left(\frac{\partial U}{\partial S}\right)_{V,N}$$

ja

$$p = \Leftrightarrow \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_{S,N},$$

niin

$$\frac{\partial T}{\partial V} = \frac{\partial}{\partial V} \frac{\partial U}{\partial S} = \frac{\partial}{\partial S} \frac{\partial U}{\partial V} = \Leftrightarrow \frac{\partial p}{\partial S}.$$

Samankaltaiset relaatiot voidaan johtaa myös muille  $U$ :n osittaisderivaatoille, jolloin saadaan ns. *Maxwellin relaatiot*

$$\begin{aligned} \left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_{S,N} &= \Leftrightarrow \left(\frac{\partial p}{\partial S}\right)_{V,N} \\ \left(\frac{\partial T}{\partial N}\right)_{S,V} &= \left(\frac{\partial \mu}{\partial S}\right)_{V,N} \\ \left(\frac{\partial p}{\partial N}\right)_{S,V} &= \Leftrightarrow \left(\frac{\partial \mu}{\partial V}\right)_{S,N}. \end{aligned}$$

Irreversiibelissä prosessissa

$$T \Delta S > \Delta Q = \Delta U + \Delta W,$$

joten

$$\Delta U < T \Delta S \Leftrightarrow p \Delta V + \mu \Delta N.$$

Jos  $S$ ,  $V$  ja  $N$  pysyvät prosessissa vakioina, niin sisäinen energia pienenee. Voidaan siis päätellä, että *Tasapainotilassa annetuilla  $S$ :n,  $V$ :n ja  $N$ :n arvoilla on sisäisellä energialla minimi.*

Tarkastellaan reversiibeliä prosessia eristetyssä systeemissä

Jaetaan  $\Delta W$  osiin

$$\begin{aligned} \int p dV &= \left[ \begin{array}{l} \text{tilavuuden} \\ \text{muutoksesta} \\ \text{aiheutuva työ} \end{array} \right] \\ \Delta W_{\text{vapaa}} &= \left[ \begin{array}{l} \text{kaasun voimaa } \mathbf{F} \\ \text{vastaan tekemä työ} \end{array} \right]. \end{aligned}$$



Nyt

$$\begin{aligned}\Delta W_{\text{vapaa}} &= \Delta W_1 + \Delta W_2 = p_1 \Delta V_1 + p_2 \Delta V_2 \\ &= (p_1 \Leftrightarrow p_2) \Delta V_1 = (p_1 \Leftrightarrow p_2) A \Delta L \\ &= \Leftrightarrow F \Delta L.\end{aligned}$$

Ensimmäisen pääsäännön mukaan on

$$\begin{aligned}\Delta U &= \Delta Q \Leftrightarrow \Delta W = \Delta Q \Leftrightarrow \int p dV \Leftrightarrow \Delta W_{\text{vapaa}} \\ &= \Delta Q \Leftrightarrow \Delta W_{\text{vapaa}}.\end{aligned}$$

Koska nyt  $\Delta Q = 0$ , on

$$\Delta U = \Leftrightarrow \Delta W_{\text{vapaa}} = F \Delta L,$$

ts. muuttujien  $S$ ,  $V$  ja  $N$  pysyessä vakioina on sisäisen energian muutos täysin vaihtokelpoinen työn kanssa.  $\Delta U$  on tällöin ns. *vapaa energia* ja  $U$  on *termodynaaminen potentiaali*.

**Huom.** Jos eristetyissä systeemeissä ( $V$  ja  $N$  vakioita) esiintyy irreversibilejä prosesseja, niin

$$\Delta W_{\text{vapaa}} \leq \Leftrightarrow \Delta U.$$

## Entalpia

Siirrytään Legendren muunnoksella

$$U \rightarrow H = U \Leftrightarrow V \left( \frac{\partial U}{\partial V} \right)_{S,N} = U + pV$$

muuttujista  $(S, V, N)$  muuttujiin  $(S, p, N)$ . Suure

$$H = U + pV$$

on nimeltään *entalpia*.

Nyt

$$\begin{aligned}dH &= dU + p dV + V dp \\ &= T dS \Leftrightarrow p dV + \mu dN + p dV + V dp\end{aligned}$$

eli

$$dH = T dS + V dp + \mu dN.$$

Tästä on luettavissa osittaisderivaatat

$$\begin{aligned}T &= \left( \frac{\partial H}{\partial S} \right)_{p,N} \\ V &= \left( \frac{\partial H}{\partial p} \right)_{S,N} \\ \mu &= \left( \frac{\partial H}{\partial N} \right)_{S,V}.\end{aligned}$$

Vastaavat Maxwellin relaatiot ovat

$$\begin{aligned}\left( \frac{\partial T}{\partial p} \right)_{S,N} &= \left( \frac{\partial V}{\partial S} \right)_{p,N} \\ \left( \frac{\partial T}{\partial N} \right)_{S,p} &= \left( \frac{\partial \mu}{\partial S} \right)_{p,N} \\ \left( \frac{\partial V}{\partial N} \right)_{S,p} &= \left( \frac{\partial \mu}{\partial p} \right)_{S,N}.\end{aligned}$$

Irreversiibelissä prosessissa on

$$\Delta Q = \Delta U + \Delta W \Leftrightarrow \mu \Delta N < T \Delta S.$$

Nyt  $\Delta U = \Delta(H \Leftrightarrow pV)$ , joten

$$\Delta H < T \Delta S + V \Delta p + \mu \Delta N.$$

Näemme, että

*Prosessissa, jossa  $S$ ,  $p$  ja  $N$  pysyvät vakioina, spontaanit muutokset johtavat  $H$ :n minimitilaan, ts.*

*$(S, p, N)$ -systeemin tasapainotilassa entalpialla on minimi.*

Entalpia on sopiva potentiaali eristetyille systeemille *painekylvyssä* ( $p$  on vakio).

Tarkastellaan eristettyä systeemiä painekylvyssä. Nyt

$$dH = dU + d(pV)$$

ja

$$dU = dQ \Leftrightarrow dW + \mu dN.$$

Jaetaan taas työ kahteen osaan:

$$dW = p dV + dW_{\text{vapaa}}.$$

Tällöin

$$dH = dQ + V dp \Leftrightarrow dW_{\text{vapaa}} + \mu dN$$

ja äärelliselle prosessille

$$\Delta H \leq \int T dS + \int V dp \Leftrightarrow \Delta W_{\text{vapaa}} + \int \mu dN.$$

Kun  $(S, p, N)$  on vakio, on

$$\Delta H \leq \Leftrightarrow \Delta W_{\text{vapaa}}$$

eli  $\Delta W_{\text{vapaa}}$  on muutokseen  $\Delta H$  tarvittava minimityö.

**Huom.** Entalpian toinen nimi on *lämpöfunktio* (vakioaineessa).

## Joule-Thomson ilmiö

$p_1$  ja  $p_2$  ovat ajallisesti vakioita,  $p_1 > p_2$  ja prosessi on irreversiibeli. Differentiaalisen ainemäärän kulkiessa kuristimen läpi on systeemin tekemä työ

$$dW = p_2 dV_2 + p_1 dV_1.$$

	$V_1$	$V_2$
Alkutilanne	$V_{\text{alku}}$	0
Lopputilanne	0	$V_{\text{loppu}}$

Systeemin tekemä työ on

$$\Delta W = \int dW = p_2 V_{\text{loppu}} \Leftrightarrow p_1 V_{\text{alku}}.$$

Ensimmäisen pääsäännön perusteella on

$$\Delta U = U_{\text{loppu}} \Leftrightarrow U_{\text{alku}} = \Delta Q \Leftrightarrow \Delta W = \Leftrightarrow \Delta W,$$

joten on voimassa

$$U_{\text{alku}} + p_1 V_{\text{alku}} = U_{\text{loppu}} + p_2 V_{\text{loppu}}.$$

Tässä prosessissa siis entalpia  $H = U + pV$  on vakio eli prosessi on *isentalpinen*,

$$\Delta H = H_{\text{loppu}} \Leftrightarrow H_{\text{alku}} = 0.$$

Tarkastellaan nyt *reversiibelä* isentalpista (ja  $dN = 0$ ) prosessia alku $\rightarrow$ loppu. Tässä

$$dH = T dS + V dp = 0,$$

joten

$$dS = \Leftrightarrow \frac{V}{T} dp.$$

Nyt  $T = T(S, p)$ , jolloin

$$dT = \left(\frac{\partial T}{\partial S}\right)_p dS + \left(\frac{\partial T}{\partial p}\right)_S dp.$$

Toisaalta

$$\left(\frac{\partial T}{\partial S}\right)_p = \frac{T}{C_p},$$

missä  $C_p$  on isobaarinen lämpökapasiteetti (ks. termodynaamiset vasteet).

Maxwellin relaation

$$\left(\frac{\partial T}{\partial p}\right)_S = \left(\frac{\partial V}{\partial S}\right)_p$$

ja osittaisderivaattarelaation

$$\left(\frac{\partial V}{\partial S}\right)_p = \frac{\frac{\partial T}{\partial S}_p}{\frac{\partial T}{\partial V}_p}$$

perusteella voidaan kirjoittaa

$$dT = \frac{T}{C_p} dS + \frac{T}{C_p} \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p dp.$$

Sijoittamalla tähän differentiaalinen  $dS$  vakioentalpiassa (\*) saadaan ns. *Joule-Thomson kertoimeksi*

$$\left(\frac{\partial T}{\partial p}\right)_H = \frac{T}{C_p} \left[ \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p \Leftrightarrow \frac{V}{T} \right].$$

Kun määritellään *lämpölaajenemiskerroin*  $\alpha_p$  siten, että

$$\alpha_p = \frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p,$$

voidaan Joule-Thomson kerroin kirjoittaa muotoon

$$\left(\frac{\partial T}{\partial p}\right)_H = \frac{V}{C_p} (T\alpha_p \Leftrightarrow 1).$$

Nähdään, että paineen aletessa kaasu

- jäähtyy, jos  $T\alpha_p > 1$ .
- lämpenee, jos  $T\alpha_p < 1$ .

(\*) Ideaalikaasuille on voimassa  $\left(\frac{\partial T}{\partial p}\right)_H = 0$ . Reaalikaasuilla  $\left(\frac{\partial T}{\partial p}\right)_H$  on *inversiolämpötilan* alapuolella positiivinen, joten kaasu jäähtyy.

## Vapaa energia

Legendren muunnos

$$U \rightarrow F = U \Leftrightarrow S \left(\frac{\partial U}{\partial S}\right)_{V,N}$$

eli

$$F = U \Leftrightarrow TS$$

määrittelee (*Helmholtzin*) vapaan energian.

Nyt

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

joten  $F$ :n luonnolliset muuttujat ovat  $T$ ,  $V$  ja  $N$ .

Osittaisderivaatoiksi on luettavissa

$$S = \Leftrightarrow \left( \frac{\partial F}{\partial T} \right)_{V,N}$$

$$p = \Leftrightarrow \left( \frac{\partial F}{\partial V} \right)_{T,N}$$

$$\mu = \left( \frac{\partial F}{\partial N} \right)_{T,V}.$$

Näistä saadaan Maxwellin relaatiot

$$\left( \frac{\partial S}{\partial V} \right)_{T,N} = \left( \frac{\partial p}{\partial T} \right)_{V,N}$$

$$\left( \frac{\partial S}{\partial N} \right)_{T,V} = \Leftrightarrow \left( \frac{\partial \mu}{\partial T} \right)_{V,N}$$

$$\left( \frac{\partial p}{\partial N} \right)_{T,V} = \Leftrightarrow \left( \frac{\partial \mu}{\partial V} \right)_{T,N}.$$

Irreversiibelissä muutoksessa on

$$\Delta F < \Leftrightarrow S \Delta T \Leftrightarrow p \Delta V + \mu \Delta N,$$

ts. muuttujien  $T$ ,  $V$  ja  $N$  pysyessä vakioina systeemi ajautuu vapaan energian minimiin. Vastaavasti

$$\Delta W_{\text{vapaa}} \leq \Leftrightarrow \Delta F,$$

kun  $(T, V, N)$  on vakio.

Vapaa energia on sopiva systeemeille, joille lämmön vaihto on sallittu.

## Gibbsin funktio

Legendren muunnos

$$U \rightarrow G = U \Leftrightarrow S \left( \frac{\partial U}{\partial S} \right)_{V,N} \Leftrightarrow V \left( \frac{\partial U}{\partial V} \right)_{S,N}$$

määrittelee *Gibbsin funktion* eli *Gibbsin vapaan energian*

$$G = U \Leftrightarrow TS + pV.$$

Tämän differentiaali on

$$dG = \Leftrightarrow S dT + V dp + \mu dN,$$

joten luonnolliset muuttujat ovat  $T$ ,  $p$  ja  $N$ .

Osittaisderivaatoille on luettavissa lausekkeet

$$S = \Leftrightarrow \left( \frac{\partial G}{\partial T} \right)_{p,N}$$

$$V = \left( \frac{\partial G}{\partial p} \right)_{T,N}$$

$$\mu = \left( \frac{\partial G}{\partial N} \right)_{T,p}.$$

Näistä saadaan Maxwellin relaatiot

$$\left( \frac{\partial S}{\partial p} \right)_{T,N} = \Leftrightarrow \left( \frac{\partial V}{\partial T} \right)_{p,N}$$

$$\left( \frac{\partial S}{\partial N} \right)_{T,p} = \Leftrightarrow \left( \frac{\partial \mu}{\partial T} \right)_{p,N}$$

$$\left( \frac{\partial V}{\partial N} \right)_{T,p} = \left( \frac{\partial \mu}{\partial p} \right)_{T,N}.$$

Irreversiibelissä prosessissa on voimassa

$$\Delta G < \Leftrightarrow S \Delta T + V \Delta p + \mu \Delta N,$$

ts. muuttujien  $T$ ,  $p$  ja  $N$  pysyessä vakioina ajautuu systeemi  $G$ :n minimiin.

Vastaavasti

$$\Delta W_{\text{vapaa}} \leq \Leftrightarrow \Delta G,$$

kun  $(T, p, N)$  on vakio.

Gibbsin funktio on sopiva systeemeille, joille mekaanisen energian ja lämmön vaihto on sallittu.

## Suuri potentiaali

Legendren muunnos

$$U \rightarrow \Omega = U \Leftrightarrow S \left( \frac{\partial U}{\partial S} \right)_{V,N} \Leftrightarrow N \left( \frac{\partial U}{\partial N} \right)_{S,V}$$

määrittelee *suuren potentiaalin*

$$\Omega = U \Leftrightarrow TS \Leftrightarrow \mu N.$$

Tämän differentiaali on

$$d\Omega = \Leftrightarrow S dT \Leftrightarrow p dV \Leftrightarrow N d\mu,$$

joten luonnolliset muuttujat ovat  $T$ ,  $p$  ja  $\mu$ .  
Osittaisderivaatoille voidaan lukea lausekkeet

$$\begin{aligned} S &= \Leftrightarrow \left( \frac{\partial \Omega}{\partial T} \right)_{p,\mu} \\ p &= \Leftrightarrow \left( \frac{\partial \Omega}{\partial V} \right)_{T,\mu} \\ N &= \Leftrightarrow \left( \frac{\partial \Omega}{\partial \mu} \right)_{T,V}. \end{aligned}$$

Maxwellin relaatioiksi saadaan

$$\begin{aligned} \left( \frac{\partial S}{\partial V} \right)_{T,\mu} &= \left( \frac{\partial p}{\partial T} \right)_{V,\mu} \\ \left( \frac{\partial S}{\partial \mu} \right)_{T,V} &= \left( \frac{\partial N}{\partial T} \right)_{V,\mu} \\ \left( \frac{\partial p}{\partial \mu} \right)_{T,V} &= \left( \frac{\partial N}{\partial V} \right)_{T,\mu}. \end{aligned}$$

Irreversiibelissä prosessissa on voimassa

$$\Delta \Omega < \Leftrightarrow S \Delta T \Leftrightarrow p \Delta V \Leftrightarrow N \Delta \mu,$$

ts. muuttujien  $T$ ,  $V$  ja  $\mu$  pysyessä vakioina systeemi hakeutuu  $\Omega$ :n minimiin.

Vastaavasti

$$\Delta W_{\text{vapaa}} \leq \Leftrightarrow \Delta \Omega,$$

kun  $(T, V, \mu)$  on vakio.

Suuri potentiaali soveltuu systeemeille, joille lämmön ja hiukkasten vaihto on sallittu.

## Kylvyt

*Kylpy* on systeemiä paljon suurempi tasapainossa oleva järjestelmä, joka voi vaihtaa systeemin kanssa laatua vastaavaa ekstensiivistä ominaisuutta.

*Painekylpy*

Vaihdettava ominaisuus on tilavuus tai sitä vastaava yleinen siirtymä; esim. vakiomagneettikentässä magnetoituma.

*Lämpökylpy*

*Hiukkaskylpy*

Kylpyjä voidaan myös yhdistää; esim. paine- ja lämpökylvyille sopiva potentiaali on Gibbsin funktio  $G$ .

## Termodynaamiset vasteet

### 1) Tilavuuden lämpölaajenemiskerroin

$$\alpha_p = \frac{1}{V} \left( \frac{\partial V}{\partial T} \right)_{p,N}$$

eli

$$\alpha_p = \Leftrightarrow \frac{1}{\rho} \left( \frac{\partial \rho}{\partial T} \right)_{p,N},$$

missä  $\rho = N/V$ .

### 2) Isoterminen kompressibiliteetti

$$\kappa_T = \Leftrightarrow \frac{1}{V} \left( \frac{\partial V}{\partial p} \right)_{T,N} = \frac{1}{\rho} \left( \frac{\partial \rho}{\partial p} \right)_{T,N}$$

### 3) Adiabaattinen kompressibiliteetti

$$\kappa_S = \Leftrightarrow \frac{1}{V} \left( \frac{\partial V}{\partial p} \right)_{S,N} = \frac{1}{\rho} \left( \frac{\partial \rho}{\partial p} \right)_{S,N}.$$

Äänen nopeus riippuu adiabaattisesta kompressibiliteetistä, kuten

$$c_S = \sqrt{\frac{1}{m\rho\kappa_S}},$$

missä  $m$  on hiukkasen massa.

Voidaan osoittaa, että

$$\kappa_T = \kappa_S + VT \frac{\alpha_p^2}{C_p}.$$

### 4) Isokoorinen lämpökapasiteetti

Reversiibelissä prosessissa on

$$\Delta Q = T \Delta S.$$

Lämpökapasiteetti  $C$  määritellään siten, että

$$C = \frac{\Delta Q}{\Delta T} = T \frac{\Delta S}{\Delta T}.$$

Vakiotilavuudessa määritellään

$$C_V = T \left( \frac{\partial S}{\partial T} \right)_{V,N}.$$

Vakiotilavuudessa hiukkasluvun säilyessä ensimmäisen pääsäännön

$$dU = T dS \Leftrightarrow p dV + \mu dN = T dS$$

perusteella voidaan kirjoittaa

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

## 5) Isobaarinen lämpökapasiteetti

$$C_p = T \left( \frac{\partial S}{\partial T} \right)_{p,N}$$

Koska

$$dH = T dS + V dp + \mu dN,$$

voidaan kirjoittaa

$$C_p = \left( \frac{\partial H}{\partial T} \right)_{p,N}.$$

Nyt

$$\begin{aligned} \left( \frac{\partial S}{\partial T} \right)_p &= \left( \frac{\partial S(V(p, T), T)}{\partial T} \right)_p \\ &= \left( \frac{\partial S}{\partial T} \right)_V + \left( \frac{\partial S}{\partial V} \right)_T \left( \frac{\partial V}{\partial T} \right)_p \end{aligned}$$

ja (Maxwellin relaatio)

$$\left( \frac{\partial S}{\partial V} \right)_T = \left( \frac{\partial p}{\partial T} \right)_V,$$

joten

$$C_p = C_V + T \left( \frac{\partial p}{\partial T} \right)_V \left( \frac{\partial V}{\partial T} \right)_p.$$

Koska

$$\left( \frac{\partial p}{\partial T} \right)_V \left( \frac{\partial T}{\partial V} \right)_p \left( \frac{\partial V}{\partial p} \right)_T = \Leftrightarrow 1$$

eli

$$\left( \frac{\partial p}{\partial T} \right)_V = \Leftrightarrow \frac{\left( \frac{\partial N}{\partial T} \right)_p}{\left( \frac{\partial V}{\partial p} \right)_T} = \frac{\alpha_p}{\kappa_T},$$

niin

$$C_p = C_V + VT \frac{\alpha_p^2}{\kappa_T}.$$

## Termodynaamiset tasapainoehdot

Jaetaan systeemi fiktiivisiin semimikroskooppisiin osiin:

Ekstensiivisille muuttujille on voimassa

$$\begin{aligned} S &= \sum_{\alpha} S_{\alpha} \\ V &= \sum_{\alpha} V_{\alpha} \\ U &= \sum_{\alpha} U_{\alpha} \\ N_j &= \sum_{\alpha} N_{j\alpha}. \end{aligned}$$

Koska kukin alkio on tasapainossa, ovat tilamuuttujat kussakin alkiossa määriteltyjä, mm.

$$S_{\alpha} = S_{\alpha}(U_{\alpha}, V_{\alpha}, \{N_{j\alpha}\})$$

ja

$$\Delta S_{\alpha} = \frac{1}{T_{\alpha}} \Delta U_{\alpha} + \frac{p_{\alpha}}{T_{\alpha}} \Delta V_{\alpha} \Leftrightarrow \frac{\mu_{j\alpha}}{T_{\alpha}} \Delta N_{j\alpha}.$$

Oletetaan, että systeemi koostuu kahdesta osasta:  $\alpha \in \{A, B\}$ . Tällöin

$$\Delta U_B = \Leftrightarrow \Delta U_A, \quad \Delta V_B = \Leftrightarrow \Delta V_A \quad \text{ja} \quad \Delta N_{jB} = \Leftrightarrow \Delta N_{jA}$$

joten

$$\begin{aligned} \Delta S &= \sum_{\alpha} \Delta S_{\alpha} \\ &= \left( \frac{1}{T_A} \Leftrightarrow \frac{1}{T_B} \right) \Delta U_A + \left( \frac{p_A}{T_A} \Leftrightarrow \frac{p_B}{T_B} \right) \Delta V_A \\ &\Leftrightarrow \sum_j \left( \frac{\mu_{jA}}{T_A} \Leftrightarrow \frac{\mu_{jB}}{T_B} \right) \Delta N_{jA}. \end{aligned}$$

Tasapainossa  $S$  on maksimissaan, joten  $\Delta S = 0$  ja

$$\begin{aligned} T_A &= T_B \\ p_A &= p_B \\ \mu_{jA} &= \mu_{jB}. \end{aligned}$$

Tämä on voimassa myös silloin, kun systeemi koostuu eri faaseista.

## Aineen stabiilisuusehdot

Vakaassa tasapainotilassa entropialla on todellinen maksimi, joten pienet poikkeamat voivat vain alentaa entropiaa.

Merkitään kaikille fiktiivisille osille yhteisiä tasapainoarvoja symboleilla  $T$ ,  $p$  ja  $\{\mu_j\}$  ja muiden muuttujien tasapainoarvoja yläindeksillä  $^0$ .

Kirjoitetaan fiktiivisen osajärjestelmän  $\alpha$  entropia  $S_\alpha$  tasapainotilan läheisyydessä Taylorin sarjaksi

$$\begin{aligned} S_\alpha(U_\alpha, V_\alpha, \{N_{j\alpha}\}) = & S_\alpha^0(U_\alpha^0, V_\alpha^0, \{N_{j\alpha}^0\}) \\ & + \left(\frac{\partial S}{\partial U_\alpha}\right)_{V,N}^0 \Delta U_\alpha + \left(\frac{\partial S}{\partial V_\alpha}\right)_{U,N}^0 \Delta V_\alpha \\ & + \sum_j \left(\frac{\partial S}{\partial N_{j\alpha}}\right)_{U,V}^0 \Delta N_{j\alpha} \\ & + \frac{1}{2} \left\{ \Delta \left(\frac{\partial S}{\partial U_\alpha}\right)_{V,N}^0 \Delta U_\alpha + \Delta \left(\frac{\partial S}{\partial V_\alpha}\right)_{U,N}^0 \Delta V_\alpha \right. \\ & \quad \left. + \sum_j \Delta \left(\frac{\partial S}{\partial N_{j\alpha}}\right)_{U,V}^0 \Delta N_{j\alpha} \right\} \\ & + \dots \end{aligned}$$

Tässä  $\Delta U_\alpha = U_\alpha - U_\alpha^0$  ja vastaavasti muille suureille. Osittaisderivaattojen muutoksilla tarkoitetaan

$$\begin{aligned} \Delta \left(\frac{\partial S}{\partial U_\alpha}\right)_{V,N}^0 = & \left(\frac{\partial^2 S}{\partial U^2}\right)_{V,N}^0 \Delta U_\alpha + \left[\frac{\partial}{\partial V} \left(\frac{\partial S}{\partial U}\right)_{V,N}\right]_{U,N}^0 \Delta V_\alpha \\ & + \sum_j \left[\frac{\partial}{\partial N_j} \left(\frac{\partial S}{\partial U}\right)_{V,N}\right]_{U,V}^0 \Delta N_{j\alpha} \end{aligned}$$

ja samoin muille osittaisderivaatoille.

Tasapainossa

$$\left(\frac{\partial S}{\partial U}\right)^0 = \left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)^0 = \left(\frac{\partial S}{\partial N_j}\right)^0 = 0,$$

joten

$$\Delta S_\alpha =$$

$$\begin{aligned} & \frac{1}{2} \left\{ \Delta \left(\frac{\partial S}{\partial U_\alpha}\right)_{V,N}^0 \Delta U_\alpha + \Delta \left(\frac{\partial S}{\partial V_\alpha}\right)_{U,N}^0 \Delta V_\alpha \right. \\ & \quad \left. + \sum_j \Delta \left(\frac{\partial S}{\partial N_{j\alpha}}\right)_{U,V}^0 \Delta N_{j\alpha} \right\}. \end{aligned}$$

Tämä voidaan kirjoittaa muotoon

$$\begin{aligned} \Delta S_\alpha = & \frac{1}{2} \left\{ \Delta \left(\frac{1}{T_\alpha}\right) \Delta U_\alpha + \Delta \left(\frac{p_\alpha}{T_\alpha}\right) \Delta V_\alpha \right. \\ & \quad \left. \Leftrightarrow \sum_j \Delta \left(\frac{\mu_{j\alpha}}{T_\alpha}\right) \Delta N_{j\alpha} \right\}. \end{aligned}$$

Ensimmäisen pääsäännön avulla saadaan

$$\begin{aligned} \Delta S = \frac{1}{2T} \sum_\alpha \left\{ \right. & \Leftrightarrow \Delta T_\alpha \Delta S_\alpha + \Delta p_\alpha \Delta V_\alpha \\ & \quad \left. \Leftrightarrow \sum_j \Delta \mu_{j\alpha} \Delta N_{j\alpha} \right\}. \end{aligned}$$

Tämä on edelleen kirjoitettavissa muotoon

$$\begin{aligned} \Delta S = \Leftrightarrow \frac{1}{2T} \sum_\alpha \left\{ \right. & \frac{C_V}{T} (\Delta T_\alpha)^2 + \frac{1}{\kappa_T V} [(\Delta V_\alpha)_{N_\alpha}^2] \\ & \quad \left. + \left(\frac{\partial \mu}{\partial N}\right)_{p,T}^0 (\Delta N_\alpha)^2 \right\}, \end{aligned}$$

missä

$$(\Delta V_\alpha)_{N_\alpha} = \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_{N,p}^0 \Delta T_\alpha + \left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_{N,T}^0 \Delta p_\alpha.$$

Koska  $\Delta S \leq 0$ , täytyy olla

$$C_V \geq 0, \quad \kappa_T \geq 0, \quad \frac{\partial \mu}{\partial N} \geq 0.$$

## Termodynamiikan sovellutuksia

### Klassinen ideaalikaasu

Tilanyhtälöstä

$$pV = Nk_B T$$

saadaan mekaaniset vastefunktiot

$$\alpha_p = \frac{1}{V} \left( \frac{\partial V}{\partial T} \right)_{p,N} = \frac{Nk_B}{Vp} = \frac{1}{T}$$

$$\kappa_T = \Leftrightarrow \frac{1}{V} \left( \frac{\partial V}{\partial p} \right)_{T,N} = \frac{Nk_B T}{Vp^2} = \frac{1}{p}.$$

Termisiä vastefunktioita ei voi johtaa tilanyhtälöstä.

Empiirisesti on

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

Tässä  $\frac{1}{2} f k_B$  on ominaislämpökapasiteetti/molekyylille ja  $f$  on molekyylin vapausasteiden lukumäärä

Atomia/molekyylille	f	translaatiot	rotaatiot
1	3	3	0
2	5	3	2
poly	6	3	3

Reaalikaasuilla  $f = f(T, p)$ .

### Entropia

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

$$= \frac{1}{T} C_V dT + \left( \frac{\partial p}{\partial T} \right)_V dV,$$

sillä Maxwellin relaation mukaan

$$\left( \frac{\partial S}{\partial V} \right)_T = \left( \frac{\partial p}{\partial T} \right)_V.$$

Integroimalla saadaan

$$S = S_0 + \int_{T_0}^T dT \frac{C_V}{T} + \int_{V_0}^V dV \frac{Nk_B}{V}$$

$$= S_0 + C_V \ln \frac{T}{T_0} + Nk_B \ln \frac{V}{V_0}$$

eli

$$S = S_0 + Nk_B \ln \left[ \left( \frac{T}{T_0} \right)^{f/2} \frac{V}{V_0} \right].$$

**Huom.** Ristiriita kolmannen pääsäännön kanssa:

$S \rightarrow \Leftrightarrow \infty$ , kun  $T \rightarrow 0$ .

### Sisäinen energia

Sijoitetaan ensimmäiseen pääsääntöön

$$dU = T dS \Leftrightarrow p dV$$

differentiaali

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

jolloin

$$dU = C_V dT + \left[ T \left( \frac{\partial S}{\partial V} \right)_T \Leftrightarrow p \right] dV.$$

Maxwellin relaation ja tilanyhtälön perusteella on

$$\left( \frac{\partial S}{\partial V} \right)_T = \left( \frac{\partial p}{\partial T} \right)_V = \frac{Nk_B}{V} = \frac{p}{T},$$

joten

$$dU = C_V dT$$

ja

$$U = U_0 + C_V (T \Leftrightarrow T_0) = U_0 + \frac{1}{2} f k_B N (T \Leftrightarrow T_0).$$

Jos valitaan  $U_0 = C_V T_0$ , saadaan sisäiseksi energiaksi

$$U = \frac{1}{2} f k_B T.$$

Nyt

$$C_p = C_V + VT \frac{\alpha_p^2}{\kappa_T}$$

eli

$$C_p = Nk_B \left( \frac{1}{2} f + 1 \right)$$

tai

$$C_p = \gamma C_V,$$

missä  $\gamma$  on *adiabaattivakio*

$$\gamma = C_p / C_V = (f + 2) / f.$$

## Kaasun vapaa laajeneminen

Prosessissa  $V_1 \rightarrow V_2$  ja  $\Delta Q = \Delta W = 0$ , joten  $\Delta U = 0$ .  
 Prosessi on irreversiibeli.

### a) Ideaalikaasu

Nyt

$$U = \frac{1}{2} f k_B T N,$$

joten  $T_1 = T_2$ , sillä  $U_1 = U_2$ . Entropian muutos on siten

$$\Delta S = N k_B \ln \frac{V_2}{V_1}.$$

### b) Muu materia

Sisäisen energian (ja hiukkasluvun) säilyessä ( $dU = 0$ )  
 saadaan lausekkeesta

$$dU = \left( \frac{\partial U}{\partial T} \right)_V dT + \left( \frac{\partial U}{\partial V} \right)_T dV$$

Joulen kertoimelle  $\left( \frac{\partial T}{\partial V} \right)_{U,N}$  lauseke

$$\begin{aligned} \left( \frac{\partial T}{\partial V} \right)_{U,N} &= \frac{\left( \frac{\partial U}{\partial V} \right)_T}{\left( \frac{\partial U}{\partial T} \right)_V} \\ &= \frac{1}{C_V} \left( p \Leftrightarrow T \frac{\alpha_p}{\kappa_T} \right). \end{aligned}$$

## Sekoitusentropia

Oletetaan, että alkutilanteessa  $p_A = p_B = p$  ja  $T_A = T_B = T$ . Prosessi on adiabaattinen, joten  $\Delta Q = 0$ .  
 Ideaalikaasujen seoksessa kukin komponentti  $j$  toteuttaa tilanyhtälön

$$p_j V = N_j k_B T.$$

Komponentin  $j$  konsentraatio on

$$x_j = \frac{N_j}{N} = \frac{p_j}{p},$$

missä kokonaispaine  $p$  on

$$p = \sum_j p_j.$$

### Tapa 1

Kukin osakaasu laajenee vuorollaan tilavuuteen  $V$ .  
 Koska  $p_A = p_B$  ja  $T_A = T_B$ , on  $V_j = V x_j$ . Entropian muutos on (ks. kaasun vapaa laajeneminen)

$$\Delta S = \sum_j N_j k_B \ln \frac{V}{V_j}$$

tai

$$\Delta S_{\text{sek}} = \Leftrightarrow N k_B \sum_j x_j \ln x_j.$$

Nyt  $\Delta S_{\text{sek}} \geq 0$ , sillä  $0 \leq x_j \leq 1$ .

### Tapa 2

Vakiopaineessa ja lämpötilassa tapahtuvalle prosessille  
 Gibbsin funktio on sopiva potentiaali:

$$\begin{aligned} G &= U \Leftrightarrow T S + p V \\ &= \frac{1}{2} f k_B T N \Leftrightarrow T S + p V = \dots \\ &= N k_B T [\phi(T) + \ln p] = N \mu(p, T), \end{aligned}$$

missä

$$\phi(T) = \frac{\mu^0}{k_B T} \Leftrightarrow \xi \Leftrightarrow \left( \frac{f}{2} + 1 \right) \ln T.$$

Ennen sekoittumista

$$G_{(e)} = \sum_j N_j k_B T [\phi_j(T) + \ln p]$$

ja sekoittumisen jälkeen

$$G_{(j)} = \sum_j N_j k_B T [\phi_j(T) + \ln p_j],$$

joten Gibbsin funktion muutos on

$$\begin{aligned} \Delta G_{(\text{sek})} &= G_{(j)} \Leftrightarrow G_{(e)} = \sum_j N_j k_B T \ln \frac{p_j}{p} \\ &= \sum_j N_j k_B T \ln x_j. \end{aligned}$$



Koska

$$S = \left( \frac{\partial G}{\partial T} \right)_{P, \{N_j\}},$$

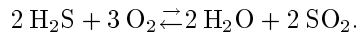
saadaan sekoitusentropiaksi

$$\Delta S_{\text{sek}} = S_{(j)} \Leftrightarrow S_{(e)} = \Leftrightarrow \sum_j N_j k_B \ln x_j.$$

*Gibbsin paradoksi:* Jos  $A \equiv B$ , ts. kaasut ovat identtisiä, ei prosessissa tapahdu mitään muutosta. Kuitenkin edellisen perusteella  $\Delta S > 0$ . Ristiriita poistuu huomioimalla identtisten hiukkasten kvanttistatistiikan.

## Kemiallinen reaktio

Tarkastellaan esim. kemiallista reaktiota



Yleisesti *kemiallinen reaktiokaava* kirjoitetaan

$$0 = \sum_j \nu_j M_j.$$

Tässä  $\nu_j \in \mathcal{I}$  ovat *stökiometriset kertoimet* ja  $M_j$  molekyyli­lajien symbolit.

**Esim.**

$j$	$A$	$B$	$C$	$D$
$M_j$	$\text{H}_2\text{S}$	$\text{O}_2$	$\text{H}_2\text{O}$	$\text{SO}_2$
$\nu_j$	$\Leftrightarrow 2$	$\Leftrightarrow 3$	$2$	$2$

Määritellään *reaktioaste*  $\xi$  siten, että

$$dN_j = \nu_j d\xi.$$

Kun  $\xi$  kasvaa yhdellä, tapahtuu yksi reaktiokaavan reaktio oikealle.

Sopimus: Kun  $\xi = 0$  reaktio on mahdollisimman kaukana vasemmalla. Silloin

$$\xi \geq 0.$$

Oletetaan, että  $p$  ja  $T$  ovat reaktiossa vakioita. Tällöin sopiva potentiaali on Gibbsin funktio

$$G = \sum_j \mu_j N_j.$$

Sen differentiaali on

$$dG = \sum_j \mu_j dN_j = d\xi \sum_j \nu_j \mu_j.$$

Määritellään

$$\Delta_r \equiv \left( \frac{\partial G}{\partial \xi} \right)_{p, T} = \sum_j \nu_j \mu_j.$$

$\Delta_r$  on siis Gibbsin funktion muutos yhtä reaktiota kohti. Koska  $(p, T)$  on vakio, on  $G$ :llä minimi tasapainossa. Tasapainoehto on siis

$$\Delta_r G^{\text{eq}} = \sum_j \nu_j \mu_j^{\text{eq}} = 0.$$

Epätasapainossa  $dG/dt < 0$ , joten jos  $\Delta_r > 0$  täytyy olla  $d\xi/dt < 0$ , ts. reaktio etenee vasemmalle ja kääntäen. Oletetaan komponenteille ideaalikaasun tilanyhtälö, jolloin

$$\mu_j = k_B T [\phi_j(T) + \ln p + \ln x_j],$$

missä

$$\phi_j(T) = \frac{\mu_j^0}{k_B T} \Leftrightarrow \eta_j \Leftrightarrow (1 + \frac{1}{2} f_j) \ln T.$$

Tällöin

$$\Delta_r G = k_B T \sum_j \nu_j \phi_j(T) + k_B T \ln \left( p \sum_j \nu_j \prod x_j^{\nu_j} \right).$$

Tasapainoehto voidaan nyt kirjoittaa muotoon

$$\prod_j x_j^{\nu_j} = p^{-\sum_j \nu_j} K(T),$$

missä

$$K(T) = e^{-\sum_j \nu_j \phi_j(T)}$$

on reaktion *tasapainovakio*. Tasapainoehto sanotaan *massavaikutuksen laiksi*.

*Reaktiolämpö* on lämpömäärän muutos  $\Delta_r Q$  yhtä oikealle tapahtuvaa reaktiota kohti. Reaktio on

- *Endototerminen*, jos  $\Delta_r Q > 0$  eli reaktio sitoo lämpöä.
- *Eksototerminen*, jos  $\Delta_r Q < 0$  eli reaktio tuottaa lämpöä.

Kirjoitetaan  $\Delta_r G$  muotoon

$$\Delta_r G = \Leftrightarrow k_B T \ln K(T) + k_B T \sum_j \nu_j \ln p x_j.$$

Nyt

$$\begin{aligned}\Delta Q &= \Delta U + \Delta W = \Delta U + p \Delta V = \Delta(U + pV) \\ &= \Delta H,\end{aligned}$$

sillä  $\Delta p = 0$ .

Kokonaisainemäärän ollessa vakio on reversiibelissä prosessissa

$$dG = \Leftrightarrow S dT + V dp$$

ja

$$\begin{aligned}d\left(\frac{G}{T}\right) &= \frac{1}{T} dG \Leftrightarrow \frac{G}{T^2} dT = \Leftrightarrow \left(\frac{G}{T^2} + \frac{S}{T}\right) dT + \frac{V}{T} dp \\ &= \Leftrightarrow \frac{H}{T^2} dT + \frac{V}{T} dp,\end{aligned}$$

sillä  $G = H \Leftrightarrow TS$ . Nähdään, että

$$H = \Leftrightarrow T^2 \left[ \frac{\partial}{\partial T} \left( \frac{G}{T} \right) \right]_{p,N}.$$

Nyt

$$\frac{\partial}{\partial T} \left( \frac{\Delta_r G}{T} \right) = \Leftrightarrow k_B \frac{d}{dT} \ln K(T),$$

joten

$$\Delta_r H = k_B T^2 \frac{d}{dT} \ln K(T).$$

Tämä lauseke tunnetaan *reaktiolämpönä*.

## Faasitasapaino

Useasta faasista koostuvan systeemin tasapainoehdot kullekin faasiparille ( $A$  ja  $B$ ) ovat

$$\begin{aligned}T_A &= T_B = T \\ p_A &= p_B = p \\ \mu_{jA} &= \mu_{jB}, \quad j = 1, \dots, H, \quad (*)\end{aligned}$$

missä  $H$  on systeemin hiukkaslajien lukumäärä. Oletetaan, että faaseja on  $F$  kappaletta, jolloin kullekin hiukkaslajille on  $F \Leftrightarrow 1$  riippumaton ehto (\*). Nyt  $\mu_{i\alpha} = \mu_{i\alpha}(p, T, \{N_{j\alpha}\})$ . Koska kemiallinen potentiaali on intensiivinen suure, se riippuu vain suhteellisista osuuksista, joten

$$\mu_{j\alpha} = \mu_{j\alpha}(p, T, x_{1\alpha}, \dots, x_{H-1,\alpha}),$$

ja ehdot (\*) tulevat muotoon

$$\begin{aligned}\mu_{1A}(p, T, x_{1A}, \dots, x_{H-1,A}) &= \\ \mu_{1B}(p, T, x_{1B}, \dots, x_{H-1,B}) &= \\ \vdots & \\ \mu_{HA}(p, T, x_{1A}, \dots, x_{H-1,A}) &= \\ \mu_{HB}(p, T, x_{1B}, \dots, x_{H-1,B}). &= \end{aligned}$$

Tässä on

- muuttujia  $M = (H \Leftrightarrow 1)F + 2$  kpl
- yhtälöitä  $Y = H(F \Leftrightarrow 1)$  kpl.

Jotta yhtälöryhmällä olisi ratkaisu, täytyy olla  $M \geq Y$  eli

$$F \leq H + 2.$$

Tämä ehto tunnetaan *Gibbsin faasisääntönä*.

*Puhtaalle aineelle* tasapainoehto

$$\mu_A(p, T) = \mu_B(p, T)$$

määrittelee  $(p, T)$ -tasossa *koeksistenssikäyrän*. Jos faasi  $B$  on tasapainossa  $C$ :n kanssa, saadaan toinen käyrä

$$\mu_B(p, T) = \mu_C(p, T).$$

Faasit  $A$ ,  $B$  ja  $C$  voivat yhtäaikaan olla tasapainossa vain näiden käyrien leikkauspisteessä, ns. *kolmoispisteessä*.

## Faasitransitiot

Faasitransitiossa kemiallinen potentiaali

$$\mu = \left( \frac{\partial G}{\partial N} \right)_{p,T}$$

on jatkuva. Sen sijaan

$$S = \Leftrightarrow \left( \frac{\partial G}{\partial T} \right)_p$$

ja

$$V = \left( \frac{\partial G}{\partial p} \right)_T$$

eivät välttämättä ole jatkuvia.

Transitio on *ensimmäistä kertalukua*, jos  $G$ :n ensimmäisen kertaluvun derivaatat ( $S, V$ ) ovat epäjatkuvia ja *toista kertalukua*, jos toisen kertaluvun

derivaatat ovat epäjatkuvia. Muutoin transiitio on jatkuva.

Ensimmäisen kertaluvun transiitiossa faasista 1 faasiin 2

$$\Delta S = \Leftrightarrow \left( \frac{\partial G}{\partial T} \right)_p^{(2)} + \left( \frac{\partial G}{\partial T} \right)_p^{(1)}$$

$$\Delta V = \left( \frac{\partial G}{\partial p} \right)_T^{(2)} \Leftrightarrow \left( \frac{\partial G}{\partial p} \right)_T^{(1)}.$$

Ylitettäessä koeksistenssikäyrä pysyvät  $p$  ja  $T$  vakioina, joten

$$\Delta Q = T \Delta S = \Delta U + p \Delta V = \Delta(U + pV)$$

$$= \Delta H.$$

$\Delta Q$  on ns. *faasimuutoslämpö* eli *latenttilämpö*.

**Huom.** Ensimmäisen kertaluvun transiitioon liittyy faasimuutoslämpö mutta ei korkeamman kertaluvun transiitioihin.

## Koeksistenssi

Koeksistenssikäyrällä

$$G_1(p, T, N) = G_2(p, T, N)$$

ja

$$dG = \Leftrightarrow S dT + V dp$$

hiukkasluvun  $N$  ollessa vakio. Pitkin käyrää

$$G_1(p + dp, T + dT, N) = G_2(p + dp, T + dT, N),$$

joten

$$\Leftrightarrow S_1 dT + V_1 dp = \Leftrightarrow S_2 dT + V_2 dp$$

eli käyrällä

$$\frac{dp}{dT} = \frac{S_2 \Leftrightarrow S_1}{V_2 \Leftrightarrow V_1} = \frac{\Delta S}{\Delta V} = \frac{T^{-1} \Delta H}{\Delta V}$$

ja saamme *Clausius-Clapeyronin yhtälön*

$$\left( \frac{dp}{dT} \right)_{\text{koeks}} = \frac{1}{T} \frac{\Delta H}{\Delta V}.$$

Tässä  $\Delta H = H_2 \Leftrightarrow H_1$  ja  $\Delta V = V_2 \Leftrightarrow V_1$ .

## Esimerkkejä

### a) Höyrinpaineikäyrä

Tarkastellaan transiitiota

neste  $\rightarrow$  höyry.

Oletetaan, että kyseessä on ideaalikaasu, jolloin

$$\Delta V = V_h = \frac{Nk_B T}{p},$$

sillä

$$V_{n(\text{este})} \ll V_{h(\text{höyry})}.$$

Koska höyrystymislämpö (faasimuutoslämpö)  $\Delta H_{nh}$  on suurinpiirtein vakio höyrinpaineikäyrällä, on

$$\frac{dp}{dT} = \frac{\Delta H_{nh} p}{Nk_B T^2}.$$

Integroimalla saadaan

$$p = p_0 e^{-\Delta H_{nh}/Nk_B T}.$$

### b) Fuusiokäyrä

Nyt

$$\Delta V_{nk} = V_{n(\text{este})} \Leftrightarrow V_{k(\text{iintää})}$$

voi olla positiivinen tai negatiivinen (esim.  $H_2O$ ).

Clausius-Clapeyronin yhtälön

$$\frac{dp}{dT} = \frac{\Delta H_{nk}}{T \Delta V_{nk}}$$

perusteella on

$$\frac{dp}{dT} > 0, \quad \text{jos } \Delta V_{nk} > 0 \quad 1)$$

$$\frac{dp}{dT} < 0, \quad \text{jos } \Delta V_{nk} < 0 \quad 2) \quad .$$

Nähdään, että kasvatettaessa painetta vakio­lämpötilassa systeemi

- 1) ajautuu ”syvemmälle” kiinteään faasiin.
- 2) voi siirtyä kiinteästä faasista nestefaasiin.

### c) Sublimaatiokäyrä

Nyt

$$dH = T dS + V dp = C_p dT + V(1 \Leftrightarrow T\alpha_p) dp,$$

sillä  $S = S(p, T)$  ja Maxwellin relaatiota ja termodynaamisten vasteiden määritelmiä käyttäen

$$dS = \left(\frac{\partial S}{\partial p}\right)_T dp + \left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_p dT = \Leftrightarrow \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p dp + \frac{C_p}{T} dT.$$

Höyryn paine on pieni, joten  $dp \approx 0$ , ja

$$H_k = H_k^0 + \int_0^T C_p^k dT \quad \text{kiinteä faasi}$$

$$H_h = H_h^0 + \int_0^T C_p^h dT \quad \text{höyry (kaasu).}$$

Oletetaan, että höyry toteuttaa ideaalikaasun tilanyhtälön. Silloin

$$\Delta V_{hk} = \frac{Nk_B T}{p} \Leftrightarrow V_k \approx \frac{Nk_B T}{p},$$

joten

$$\frac{dp}{dT} = \frac{\Delta H_{hk}}{T \Delta V_{hk}} \approx \frac{p \Delta H_{hk}}{Nk_B T^2},$$

missä  $\Delta H_{hk} = H_k \Leftrightarrow H_h$ .

Yksiatomiselle ideaalikaasulle  $C_p = \frac{5}{2}k_B N$ , joten

$$\ln p = \Leftrightarrow \frac{\Delta H_{hk}^0}{Nk_B T} + \frac{5}{2} \ln T \Leftrightarrow \frac{1}{k_B N} \int \frac{\int_0^T C_p^k dT'}{T^2} dT + \text{vakio}.$$

Tässä  $\Delta H_{hk}^0$  on sublimoitumislämpö 0 lämpötilassa ja paineessa.

### Koeksistenssialue

Stabiilisuusalue on siten pisteiden  $A$  ja  $B$  ulkopuolella. Ylikuumentunut neste ja alijäähtynyt höyry ovat metastabiileja.

Gibbs-Duhemin relaation

$$d\mu = \Leftrightarrow \frac{S}{N} dT + \frac{V}{N} dp$$

perusteella on isotermillä voimassa

$$d\mu = \frac{V}{N} dp.$$

Faasien  $A$  ja  $B$  ollessa tasapainossa on siis

$$\mu_A \Leftrightarrow \mu_B = \int_A^B \frac{V}{N} dp = 0.$$

*Maxwellin konstruktio:* Pisteet  $A$  ja  $B$  on valittava siten, että ala I = ala II.

Aine on mekaanisesti stabiili vain, jos  $\frac{dV}{dp} < 0$ .

## Klassinen faasiavaruus

### Faasiavaruus ja todennäköisyystiheys

Tarkastellaan  $N$  hiukkasen systeemiä  $d$ -ulotteisessa avaruudessa. Kanoniset koordinaatit ja impulssit

$$\begin{aligned} q &= (q_1, \dots, q_{dN}) \\ p &= (p_1, \dots, p_{dN}) \end{aligned}$$

määrittävät täydellisesti systeemin mikroskooppisen tilan. *Faasiavaruus* on  $2dN$  ulotteinen avaruus  $\{(p, q)\}$ , jonka jokainen piste  $P = (p, q)$  vastaa systeemin mahdollista tilaa.

*Trajektori* on sellainen faasiavaruuden käyrä, jota myöten piste  $P(t)$  ajan funktiona liikkuu.

Trajektorin määrittävät klassiset liikeyhtälöt

$$\begin{aligned} \frac{dq_i}{dt} &= \frac{\partial H}{\partial p_i} \\ \frac{dp_i}{dt} &= \left\langle \frac{\partial H}{\partial q_i} \right\rangle, \end{aligned}$$

missä

$$\begin{aligned} H &= H(q_1, \dots, q_{dN}, p_1, \dots, p_{dN}, t) \\ &= H(q, p, t) = H(P, t) \end{aligned}$$

on systeemin Hamiltonin funktio.

Trajektori on *stationäärinen*, jos  $H$  ei riipu ajasta: samasta alkukohdasta  $P$  lähtevät trajektorit ovat identtisiä.

Olkoon  $F = F(q, p, t)$  jokin systeemin ominaisuus. Nyt

$$\frac{dF}{dt} = \frac{\partial F}{\partial t} + \{F, H\},$$

missä  $\{F, G\}$  on Poissonin sulkusuure

$$\{F, G\} \equiv \sum_i \left( \frac{\partial F}{\partial q_i} \frac{\partial G}{\partial p_i} - \frac{\partial G}{\partial q_i} \frac{\partial F}{\partial p_i} \right).$$

Määritellään *faasiavaruuden tilavuusmitta*

$$d, = \prod_{i=1}^{dN} \frac{dq_i dp_i}{h} = h^{-dN} dq_1 \cdots dq_{dN} dp_1 \cdots dp_{dN}.$$

Tässä  $h = 6.62608 \cdot 10^{-34} \text{Js}$  on Planckin vakio.

**Huom.**  $[dq dp] = \text{Js}$ , joten  $d,$  on laaduton.

**Huom.**  $\Delta_0, = 1$  vastaa pienintä mahdollista faasiavaruuden alkiota, johon systeemiä vastaava piste voidaan epätarkkuusperiaatteen mukaisesti lokalisoida. Tilavuus  $\Delta, = \int d,$  on silloin suunnilleen sama kuin ko. avaruuden osaan liittyvien kvantttilojen lukumäärä. *Ensemble* eli *tilastollinen joukko* tarkoittaa niitä tietyn hetkisiä faasiavaruuden pisteitä, joita vastaavat makroskooppisesti identtiset systeemit.

Systeemin *makrotilaa* vastaa siis joukko *mikrotiloja*, jotka kuuluvat ensembleen todennäköisyydellä  $\rho(P) d,$ .  $\rho(P)$  on *todennäköisyystiheys*, joka toteuttaa ehdon

$$\int d, \rho(P) = 1.$$

Mittattavan suureen  $f = f(P)$  tilastollinen keskiarvo eli ensembleodotusarvo on

$$\langle f \rangle = \int d, f(P) \rho(P).$$

Liitetään kuhunkin faasiavaruuden pisteeseen nopeuskenttä

$$\mathbf{V} = (\dot{q}, \dot{p}) = \left( \frac{\partial H}{\partial p}, \left\langle \frac{\partial H}{\partial q} \right\rangle \right).$$

Todennäköisyysvirta on silloin  $\mathbf{V}\rho$ . Alkion  $,_0$  sisältämä todennäköisyyspaine kehittyy silloin kuten

$$\frac{\partial}{\partial t} \int_{,0} \rho d, = \left\langle \int_{,0} \mathbf{V}\rho \cdot d\mathbf{S} \right\rangle.$$

Koska

$$\int_{,0} \mathbf{V}\rho \cdot d\mathbf{S} = \int_{,0} \nabla \cdot (\mathbf{V}\rho) d,$$

saadaan rajalla  $,_0 \rightarrow 0$  *jatkuvuusyhtälö*

$$\frac{\partial}{\partial t} \rho + \nabla \cdot (\mathbf{V}\rho) = 0.$$

Liikeyhtälöiden

$$\begin{aligned} \dot{q}_i &= \frac{\partial H}{\partial p_i} \\ \dot{p}_i &= \left\langle \frac{\partial H}{\partial q_i} \right\rangle \end{aligned}$$

perusteella on voimassa

$$\frac{\partial \dot{q}_i}{\partial q_i} + \frac{\partial \dot{p}_i}{\partial p_i} = 0,$$

joten saamme *kokoonpuristumattomuusehdon*

$$\nabla \cdot \mathbf{V} = \sum_i \left[ \frac{\partial \dot{q}_i}{\partial q_i} + \frac{\partial \dot{p}_i}{\partial p_i} \right] = 0.$$

Jatkuvuusyhtälöstä saadaan silloin

$$\begin{aligned} 0 &= \frac{\partial \rho}{\partial t} + \nabla \cdot (\mathbf{V}\rho) \\ &= \frac{\partial \rho}{\partial t} + \rho \nabla \cdot \mathbf{V} + \mathbf{V} \cdot \nabla \rho \\ &= \frac{\partial \rho}{\partial t} + \mathbf{V} \cdot \nabla \rho. \end{aligned}$$

Kun otetaan käyttöön *konvektiivinen aikaderivaatta*

$$\begin{aligned} \frac{d}{dt} &= \frac{\partial}{\partial t} + \mathbf{V} \cdot \nabla \\ &= \frac{\partial}{\partial t} + \sum_i \left( \dot{q}_i \frac{\partial}{\partial q_i} + \dot{p}_i \frac{\partial}{\partial p_i} \right), \end{aligned}$$

voidaan jatkuvuusyhtälö kirjoittaa *Liouwillen lauseena* tunnettuun muotoon

$$\frac{d}{dt} \rho(P(t), t) = 0.$$

Faasiavaruuden pisteet liikkuvat kuten kokoonpuristumaton neste, joka kuljettaa mukanaan vakiona pysyvää ensemblea kuvaavaa todennäköisyyttä.

## Virtaus faasiavaruudessa

*Energiapinta*,  $\Sigma_E$  on monisto, jonka määrää yhtälö

$$H(q, p) = E.$$

Koska energia on liikevakio, liikkuu kukin faasipiste  $P^i(t)$  tietyllä energiapinnalla,  $\Sigma_E$ .

Systemin energian odotusarvo

$$E = \langle H \rangle = \int_{\Sigma_E} d, H \rho$$

on myös liikevakio.

Energiapinnan tilavuus on

$$\Sigma_E = \int d, \Sigma_E = \int d, \delta(H(P) \Leftrightarrow E).$$

Faasiavaruuden tilavuus on

$$\int d, = \int_{-\infty}^{\infty} dE \Sigma_E.$$

Tarkastellaan energiapinnan elementtiä  $\Delta, \Sigma_E$ .

**Epergodinen virtaus:** Ajan kuluessa elementti  $\Delta, \Sigma_E$  käy läpi vain osan energiapinnasta,  $\Sigma_E$ .

**Ergodinen virtaus:** Melkein jokainen pinnan,  $\Sigma_E$  piste on joskus mielivaltaisen lähellä mitä tahansa  $\Delta, \Sigma_E$ :n pistettä.

$\Leftrightarrow$

Virtaus on ergodinen, jos  $\forall f(P), f(P)$  "riittävän tasainen", on voimassa

$$\bar{f} = \langle f \rangle_E,$$

missä  $\bar{f}$  on aikakeskiarvo

$$\bar{f} = \lim_{T \rightarrow \infty} \frac{1}{T} \int_0^T dt f(P(t))$$

ja  $\langle f \rangle_E$  odotusarvo energiapinnalla

$$\langle f \rangle_E = \frac{1}{\Sigma_E} \int d, \Sigma_E f(P).$$

Määritellään *mikrokanoninen ensemble* siten, että sen tiheysjakautuma on

$$\rho_E(P) = \frac{1}{\Sigma_E} \delta(H(P) \Leftrightarrow E).$$

Jokainen energiapinnan piste kuuluu samalla todennäköisyydellä mikrokanoniseen joukkoon. Mikrokanoninen ensemble on stationäärinen, ts.  $\frac{\partial \rho_E}{\partial t} = 0$  ja siinä lasketut odotusarvot ajallisesti vakioita. *Sekoittuva virtaus* on sellainen ergodinen virtaus, jossa energiapinnan elementin  $d, \Sigma_E$  pisteet hajaantuvat ajan myötä lähes tasaiseksi jakautumaksi yli koko energiapinnan.

Jos  $\hat{\rho}_E(P, t)$  on mielivaltainen epästationäärinen tiheysjakautuma energiapinnalla hetkellä  $t = t_0$ , niin

$$\lim_{t \rightarrow \infty} \hat{\rho}_E(P, t) = \frac{1}{\Sigma_E} \delta(H(P) \Leftrightarrow E) = \rho_E(P)$$

ja

$$\begin{aligned} \lim_{t \rightarrow \infty} \langle f \rangle &= \lim_{t \rightarrow \infty} \int d, \hat{\rho}_E(P, t) f(P) \\ &= \int d, f(P) \rho_E(P) \end{aligned}$$

eli mielivaltaista (epätasapaino)tilaa kuvaava jakautuma kehittyi kohti mikrokanonista ensemblea.

## Mikrokanoninen ensemble ja entropia

Jos makroskooppisen systeemin kokonaisenergia tunnetaan tarkasti, sen tasapainotilaa voidaan kuvata mikrokanonisella ensemblillä. Vastaava todennäköisyystiheys on

$$\rho_E(P) = \frac{1}{\Sigma_E} \delta(H(P) \Leftrightarrow E).$$

Annetaan mukavuussyistä energialle "liikkumavaraa" ja määritellään

$$\rho_{E,\Delta E}(P) = \frac{1}{Z_{E,\Delta E}} \theta(E + \Delta E \Leftrightarrow H(P)) \theta(H(P) \Leftrightarrow E).$$

Tässä normitusvakio

$$Z_{E,\Delta E} = \int d, \theta(E + \Delta E \Leftrightarrow H(P)) \theta(H(P) \Leftrightarrow E)$$

on mikrokanoninen tilasumma eli *partitiofunktio*.  $Z_{E,\Delta E}$  on energiaviipaleen  $E < H < E + \Delta E$  sisältämien tilojen lukumäärä (ks. faasiavaruuden tilavuusmitta).

Mikrokanonisessa ensemblessä on todennäköisyys jakautunut tasan sallittuun faasiavaruuden osaan.

## Entropia

Määritellään *Gibbsin entropia*

$$S = \Leftrightarrow k_B \int d, \rho(P) \ln \rho(P).$$

Olkoon  $\Delta, i$  faasiavaruuden elementin  $i$  tilavuus ja  $\rho_i$  keskimääräinen todennäköisyystiheys  $i$ :ssä. Systeemin tila on todennäköisyydellä

$$p_i = \rho_i \Delta, i$$

elementissä  $i$  ja

$$\sum p_i = 1.$$

Valitaan kaikki elementit kooltaan pienimmiksi mahdollisiksi, ts.  $\Delta, i = 1$ . Silloin

$$\begin{aligned} S &= \Leftrightarrow k_B \sum_i \Delta, i \rho_i \ln \rho_i = \Leftrightarrow k_B \sum_i \rho_i \Delta, i \ln \rho_i \Delta, i \\ &= \Leftrightarrow k_B \sum_i p_i \ln p_i, \end{aligned}$$

sillä  $\ln \Delta, i = 0$ .

Jos  $\rho$  on tasainen alueessa  $\Delta, = W$ , on

$$\rho = \frac{1}{W},$$

jolloin

$$S = \Leftrightarrow k_B \frac{1}{W} \ln \frac{1}{W} \int d, .$$

Saamme *Boltzmannin entropian*

$$S = k_B \ln W.$$

Tässä  $W$  on *termodynaaminen todennäköisyys*: kaikkien niiden tilojen lukumäärä, jotka vastaavat systeemin makroskooppisia ominaisuuksia.

Voidaan osoittaa, että entropia on *additiivinen*, ts. jos systeemi koostuu kahdesta osasysteemistä 1 ja 2, niin sen entropia on

$$S_{1+2} = S_1 + S_2.$$

Jos vaaditaan, että entropialla on maksimi ehdolla

$$\int d, \rho(P) = 1,$$

tulee  $\rho$  olemaan muotoa

$$\rho(P) = \rho_0 \forall P \in , E.$$

Entropian maksimiperiaate johtaa siis mikrokanoniseen jakautumaan.

## Entropia ja epäjärjestys

Entropian maksimi

$\Leftrightarrow$

Mikrokanoninen ensemble

$\Leftrightarrow$

Jokainen mikrokooppinen tila, jolle on voimassa

$$E < H < E + \Delta E,$$

esiintyy samalla todennäköisyydellä, ts. vallitsee täydellinen informaation puute.

$\Leftrightarrow$

Epäjärjestys on suurimmillaan.

## Kvanttimekaaninen ensembleteoria

### Monihiukkassysteemit

Olkoon  $\mathcal{H}^1$  yhden hiukkasen Hilbertin avaruus. Silloin  $N$  hiukkasen Hilbertin avaruus on

$$\mathcal{H}^N = \underbrace{\mathcal{H}^1 \otimes \mathcal{H}^1 \otimes \dots \otimes \mathcal{H}^1}_{N \text{ kpl}}.$$

Jos esim.  $|\mathbf{x}_i\rangle \in \mathcal{H}^1$  on paikan ominaistila, voidaan  $N$ -hiukkastila kirjoittaa

$$|\Psi\rangle = \int \int \dots \int d\mathbf{x}_1 \dots d\mathbf{x}_N |\mathbf{x}_1, \dots, \mathbf{x}_N\rangle \psi(\mathbf{x}_1, \dots, \mathbf{x}_N),$$

missä

$$|\mathbf{x}_1, \dots, \mathbf{x}_N\rangle = |\mathbf{x}_1\rangle \otimes |\mathbf{x}_2\rangle \otimes \dots \otimes |\mathbf{x}_N\rangle.$$

Hiukkasia on kahta tyyppiä:

**Bosonit** Aaltofunktio on symmetrinen hiukkasten vaihdon suhteen.

**Fermionit** Aaltofunktio on antisymmetrinen hiukkasten vaihdon suhteen.

**Huom.** Jos systeemin translaattoristen vapausasteiden lukumäärä on pienempi kuin 3, esim. systeemi on rajoitettu kaksiulotteiseen tasoon, on mahdollista, että monihiukkasaaltofunktion hiukkasten vaihdossa saama vaihe on muutakin kuin  $\pm 1$ . Silloin sanotaan hiukkasten olevan *anyoneja*.

Monihiukkassysteemin Hilbertin avaruus ei ole koko  $\mathcal{H}^N$  vaan sen aliavaruus

$$\mathcal{H} = \begin{cases} \mathcal{S}\mathcal{H}^N & = \mathcal{S}(\mathcal{H}^1 \otimes \dots \otimes \mathcal{H}^1) \quad \text{symm.} \\ \mathcal{A}\mathcal{H}^N & = \mathcal{A}(\mathcal{H}^1 \otimes \dots \otimes \mathcal{H}^1) \quad \text{antisymm.} \end{cases}$$

### Avaruuden dimensio ja statistiikka

Tarkastellaan kahta identtistä hiukkasta tasaisessa  $n$ -ulotteisessa Euklidisessa avaruudessa  $\mathcal{E}_n$ .

Erotetaan massakeskus- ja suhteelliset koordinaatit:

$$\begin{aligned} \mathbf{X} &= \frac{1}{2}(\mathbf{x}_1 + \mathbf{x}_2) \in \mathcal{E}_n \\ \mathbf{x} &= (\mathbf{x}_1 \Leftrightarrow \mathbf{x}_2) \in \mathcal{E}_n. \end{aligned}$$

Koska hiukkaset ovat identtisiä, identifioidaan pisteet

$$\begin{aligned} \mathbf{x} &= \mathbf{x}_1 \Leftrightarrow \mathbf{x}_2 \\ \Leftrightarrow \mathbf{x} &= \mathbf{x}_2 \Leftrightarrow \mathbf{x}_1 \end{aligned}$$

suhteellisen liikkeen avaruudessa  $\mathcal{E}_n$ . Olkoon näin saatu avaruus nimeltään  $r(n, 2)$ . Piste  $\mathbf{o} \in r(n, 2)$  on tämän avaruuden singulaarinen piste.

### Kaksiulotteinen avaruus

Avaruus  $r(2, 2)$  on ympyräkartio, jonka kärkikulma on  $60^\circ$ .

Suljettu käyrä, joka ei kierrä kartion kärjen ympäri

- vastaa alkuperäisessä avaruudessa  $\mathcal{E}_n$  sellaista suljettua käyrää, joka yhdistää pisteen  $\mathbf{x}$  samaan pisteeseen  $\mathbf{x}$ .
- saadaan kutistettua jatkuvalla muunnoksella pisteeksi ylittämättä singulaarista pistettä.

Suljettu käyrä, joka kiertää kartion kärjen

- vastaa alkuperäisessä avaruudessa  $\mathcal{E}_n$  sellaista käyrää, joka yhdistää pisteet  $\mathbf{x}$  ja  $\Leftrightarrow \mathbf{x}$ , ts. vastaa hiukkasten vaihtoa.
- ei ole kutistettavissa jatkuvalla muunnoksella pisteeksi ylittämättä singulaarista pistettä riippumatta siitä, kuinka monta kertaa käyrä kiertää kartion kärjen.

Sanotaan, että avaruus  $r(2, 2) \Leftrightarrow \{\mathbf{o}\}$  on *äärettömästi yhtenäinen (infinitely connected)*.

### Kolmiulotteinen avaruus

Avaruuden  $r(3, 2)$  vektorit määräytyvät spesifioimalla niiden

- pituus ja
- suunta, mutta identifioimalla vastakkaiset suunnat.

Suhteellisen liikkeen avaruus on esitettävissä tulona

$$r(3, 2) \Leftrightarrow \{\mathbf{o}\} = (0, \infty) \times \mathcal{P}_2,$$

missä  $\mathcal{P}_2$  on kolmiulotteisen pohjoisen puolipallon pinta, jonka ekvaattorilla olevat vastakkaiset pisteet on identifioitu.

Suljettu käyrä, joka ei kierrä singulaarisen pisteen ympäri



- on suljettu käyrä puolipallon pinnalla.
- vastaa suljettua käyrää pisteestä  $\mathbf{x}$  samaan pisteeseen  $\mathbf{x}$  alkuperäisessä avaruudessa  $\mathcal{E}_3$ .
- voidaan kutistaa jatkuvalla muunnoksella pisteeksi ylittämättä singulaarista pistettä.

Suljettu käyrä, joka kiertää singulaarisen pisteen *yhdesti*

- on puolipallon pinnalla ekvaattorin vastakkaisia pisteitä yhdistävä käyrä.
- vastaa pisteitä  $\mathbf{x}$  ja  $\Leftrightarrow \mathbf{x}$  yhdistävää käyrää alkuperäisessä avaruudessa  $\mathcal{E}_n$ , ts. vastaa hiukkasten vaihtoa.
- ei ole kutistettavissa jatkuvalla muunnoksella pisteeksi ylittämättä singulaarista pistettä.

Suljettu käyrä, joka kiertää singulaarisen pisteen *kahdesti*

- vastaa kahdesti tehtyä hiukkasten vaihtoa.
- voidaan kutistaa jatkuvalla muunnoksella pisteeksi ylittämättä singulaarista pistettä.

Sanotaan, että avaruus  $r(3, 2) \Leftrightarrow \{\mathbf{o}\}$  on *kahdesti yhtenäinen* (*doubly connected*).

## Kvantisointi

- Kahden identtisen hiukkasen konfiguraatioavaruus on tasainen lukuunottamatta singulaarista pistettä  $\mathbf{x} = \mathbf{o}$ .
- Yleisesti  $N$  identtisen hiukkasen konfiguraatioavaruus on tasainen lukuunottamatta äärellistä määrää singulaarisia pisteitä.
- Klassisen systeemin dynamiikkaa hallitsevat *paikalliset* liikeyhtälöt; satunnaisilla singulaarisilla pisteillä ei ole merkitystä.
- Kvanttimekaaninen kuvaus on *globaalinen*; konfiguraatioavaruuden topologia on merkityksellinen.
- Identtisten hiukkasten kvanttimekaniikassa on konfiguraatioavaruutta käsiteltävä (jonkin verran) käyristyneenä.

Formaalisti edeten

- Asetetaan jokaiseen pisteeseen  $\mathbf{x}$  yksiulotteinen Hilbertin avaruus  $h_{\mathbf{x}}$ .
- Systeemin fysikaalista tilaa kuvaavat vektorit  $|\Psi(\mathbf{x})\rangle \in h_{\mathbf{x}}$ .
- Spesifoidaan jokaisessa avaruudessa  $h_{\mathbf{x}}$  normitettu kantavektori  $|\chi_{\mathbf{x}}\rangle$ . Joukkoa  $\{|\chi_{\mathbf{x}}\rangle\}$  sanotaan *mitaksi* (*gauge*).

- Aaltofunktio  $\psi$  on tilavektorin koordinaatti kannan suhteen:

$$|\Psi(\mathbf{x})\rangle = \psi(\mathbf{x}) |\chi_{\mathbf{x}}\rangle.$$

- Muutos  $\{|\chi_{\mathbf{x}}\rangle\} \rightarrow \{|\chi'_{\mathbf{x}}\rangle\}$  kannasta toiseen saa aikaan mittamuunnoksen

$$\psi(\mathbf{x}) \rightarrow \psi'(\mathbf{x}) = e^{i\phi(\mathbf{x})}\psi(\mathbf{x}).$$

Fysiikka on riippumaton mitasta.

- Otetaan käyttöön lineaarinen unitaarinen operaattori  $P(\mathbf{x}', \mathbf{x})$ , joka siirtää vektorit avaruudesta  $h_{\mathbf{x}}$  yhdensuuntaisina avaruuteen  $h_{\mathbf{x}'}$ .
- Mitta voidaan valita siten, että

$$P(\mathbf{x} + d\mathbf{x}, \mathbf{x}) |\chi_{\mathbf{x}}\rangle = (1 + i\mathbf{b}_k(\mathbf{x})d\mathbf{x}^k) |\chi_{\mathbf{x}+d\mathbf{x}}\rangle.$$

- Koska derivaattaoperaattorit

$$D_k = \frac{\partial}{\partial x_k} \Leftrightarrow i\mathbf{b}_k(\mathbf{x})$$

ovat invariantteja mittamuunnoksessa, systeemin Hamilton on kirjoitettava niitä käyttäen.

- Kommutaattori

$$f_{kl} = i[D_k, D_l] = \frac{\partial b_l}{\partial x_k} \Leftrightarrow \frac{\partial b_k}{\partial x_l}$$

on riippumaton mitasta.

Mittainvarianssista johtuen Hamiltoniin ilmestyy vektoripotentialiaali  $\mathbf{b}(\mathbf{x})$ .

- $\mathbf{b}(\mathbf{x})$  on seurausta avaruuden topologiasta.
- Potentiaaliin liittyvä voimakenttä on  $f_{kl}$

- Asetetaan  $f_{kl} = 0$  kaikkialla konfiguraatioavaruudessa lukuunottamatta singulaarisia pisteitä.
- Siirrettäessä mielivaltaista vektoria  $|\Psi(\mathbf{x})\rangle \in h_{\mathbf{x}}$  pitkin suljettua käyrää se
  - säilyy muuttumattomana, ellei siirtotie ympäröi singulaarista pistettä.
  - kuvautuu vektoriksi  $|\Psi'\rangle = P_{\mathbf{x}} |\Psi\rangle \in h_{\mathbf{x}}$ , jos siirto ympäröi singulaarisen pisteen.
- Koska  $h_{\mathbf{x}}$  on yksiulotteinen, täytyy olla

$$P_{\mathbf{x}} = e^{i\xi}.$$

- Koska

$$P_{\mathbf{x}'} = P(\mathbf{x}', \mathbf{x}) P_{\mathbf{x}} P(\mathbf{x}', \mathbf{x})^{-1} = P_{\mathbf{x}},$$

parametri  $\xi$  on riippumaton pisteestä  $\mathbf{x}$ ;  $\xi$  on kaksihuikkassysteemin karakteristinen ominaisuus.

- Singulaarisen pisteen yhdesti kiertävä tie vastaa alkuperäisessä kahden hiukkasen konfiguraatioavaruudessa käyrää, joka yhdistää pisteet  $(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2)$  ja  $(\mathbf{x}_2, \mathbf{x}_1)$ :  $P_{\mathbf{x}}$  vaihtaa hiukkaset keskenään.
- Kaksiulotteisessa avaruudessa ei ole mitään syytä rajoittaa parametrin  $\xi$  arvoja 0:aan (bosonit) tai  $\pi$ :hin (fermionit).
- Kolmiulotteisessa avaruudessa ylimääräinen ehto  $P_{\mathbf{x}}^2 = 1$  pakottaa ehdon  $\xi = 0$  tai  $\pi$ .

## Tiheysoperaattori ja entropia

Olkoon  $\mathcal{H}$  monihiukkasysteemin Hilbertin avaruus.

*Todennäköisyysmitta* ilmoittaa, millä painolla kukin tila  $|\psi\rangle \in \mathcal{H}$  edustaa systeemiä, jolla on annetut makroskooppiset ominaisuudet.

*Apriorinen todennäköisyys*: kun systeemin aktuaalisesta tilasta ei ole mitään tietoa, otetaan  $\mathcal{H}$ :n jokainen tila yhtäsuurella painolla.

Määritellään *tiheysoperaattori*  $\rho$  siten, että

$$\rho = \frac{1}{\mathcal{N}} \sum_{n=1}^{\mathcal{N}} |n\rangle \langle n|,$$

missä  $\mathcal{N} = \dim \mathcal{H}$  ja  $|n\rangle \in \mathcal{H}$  ovat  $\mathcal{H}$ :n kantavektorit. Operaattorin  $A$  *odotusarvo* on

$$\langle A \rangle = \text{Tr } \rho A,$$

jota myös *tilastolliseksi odotusarvoksi* sanotaan. Tässä  $\text{Tr } B$  on operaattorin  $B$  jälki

$$\text{Tr } B = \sum_{n=1}^{\mathcal{N}} \langle n|B|n\rangle.$$

Nyt

$$\begin{aligned} \text{Tr } \rho &= \sum_{n=1}^{\mathcal{N}} \langle n|\rho|n\rangle = \frac{1}{\mathcal{N}} \sum_{n'} \sum_n \langle n|n'\rangle \langle n'|n\rangle \\ &= \frac{1}{\mathcal{N}} \sum_n 1 = 1, \end{aligned}$$

joten esim.

$$\langle I \rangle = \text{Tr } \rho I = 1$$

ja

$$\langle P_n \rangle = \frac{1}{\mathcal{N}}, \text{ kun } P_n = |n\rangle \langle n|.$$

Olkoon  $|\psi\rangle \in \mathcal{H}$  mielivaltainen normitettu tila. Tilan  $|\psi\rangle$  esiintymistodennäköisyys on

$$\begin{aligned} \langle P_\psi \rangle &= \text{Tr } \rho |\psi\rangle \langle \psi| = \sum_n \langle n|\rho|\psi\rangle \langle \psi|n\rangle \\ &= \sum_n \langle \psi|n\rangle \underbrace{\langle n|\rho|\psi\rangle}_I = \langle \psi|\rho|\psi\rangle \\ &= \frac{1}{\mathcal{N}} \sum_n \langle \psi|n\rangle \langle n|\psi\rangle = \frac{1}{\mathcal{N}} \sum_n |\psi_n|^2 \\ &= \frac{1}{\mathcal{N}}. \end{aligned}$$

Voidaan siis kirjoittaa

$$\rho = \frac{1}{\mathcal{N}} I.$$

## Ensemble

**Makrotila** on makroskooppisten parametrien määräämä tila.

**Mikrotila** on Hilbertin avaruuden tietty tila.

Valitaan joukko identtisiä makrotiloja. Tehdään täydelliset mittaukset, joiden tuloksina on tilat  $\psi^i$ ,  $i = 1, \dots, \mathcal{M}$ . Määritellään tämän joukon, ensimblen tiheysoperaattori

$$\rho_{\mathcal{M}} = \frac{1}{\mathcal{M}} \sum_{i=1}^{\mathcal{M}} |\psi^i\rangle \langle \psi^i|,$$

jolloin

$$\text{Tr } \rho_{\mathcal{M}} = 1.$$

Observaabelien ensembleodotusarvot ovat

$$\begin{aligned} \langle A \rangle &= \text{Tr } \rho_{\mathcal{M}} A = \frac{1}{\mathcal{M}} \sum_{i=1}^{\mathcal{M}} \langle \psi^i | A | \psi^i \rangle \\ &= \frac{1}{\mathcal{M}} \sum_{i=1}^{\mathcal{M}} \langle A \rangle^i, \end{aligned}$$

missä

$$\langle A \rangle^i = \langle \psi^i | A | \psi^i \rangle$$

on  $A$ :n odotusarvo kvanttitilassa  $|\psi^i\rangle$ . Ideaalitapauksessa on olemassa raja-arvo

$$\rho = \lim_{\mathcal{M} \rightarrow \infty} \frac{1}{\mathcal{M}} \sum_{i=1}^{\mathcal{M}} |\psi^i\rangle \langle \psi^i|,$$

joka määrittelee systeemin makrotilan.

**Huom.** Menetelmä on käytännössä epärealistinen, sillä se riippuu käytettävistä mittausmenetelmistä.

*Puhdas tila:* Kun systeemin tila tunnetaan "kvanttimekaanisen" tarkasti, asetetaan

$$\rho = |\psi\rangle \langle \psi|.$$

Vastaavassa ensimbllessa jokainen tila  $|\psi^i\rangle = |\psi\rangle$ . Puhtaan tilan statistinen mekaniikka redusoituu tavalliseksi kvanttimekaniikaksi, esim.

$$\langle A \rangle = \text{Tr } \rho A = \langle \psi | A | \psi \rangle.$$

Muunlaiset tilat ovat sekatiiloja.

## Tiheysoperaattorin ominaisuuksia

$$\begin{aligned} \rho^\dagger &= \rho \\ \langle \psi | \rho | \psi \rangle &\geq 0 \quad \forall |\psi\rangle \in \mathcal{H} \\ \text{Tr } \rho &= 1. \end{aligned}$$

Tiheysoperaattori liittää jokaiseen normitettuun  $|\psi\rangle \in \mathcal{H}$  esiintymistodennäköisyyden

$$p_\psi = \text{Tr } \rho P_\psi = \langle \psi | \rho | \psi \rangle.$$

Koska  $\rho$  on hermiittinen, on olemassa  $\mathcal{H}$ :n ortonormaali kanta  $\{|\alpha\rangle\}$ , jossa  $\rho$  on diagonaalinen:

$$\rho = \sum_{\alpha} p_{\alpha} |\alpha\rangle \langle \alpha|,$$

missä

$$0 \leq p_{\alpha} \leq 1$$

ja

$$\sum_{\alpha} p_{\alpha} = 1.$$

Tässä kannassa

$$\langle A \rangle = \text{Tr } \rho A = \sum_{\alpha} p_{\alpha} \langle \alpha | A | \alpha \rangle.$$

## Tiheysoperaattorin liikeyhtälö

Kiinnitetään tiloihin  $|\alpha\rangle$  liittyvät todennäköisyydet  $p_{\alpha}$ . Nyt

$$\rho(t) = \sum_{\alpha} p_{\alpha} |\alpha(t)\rangle \langle \alpha(t)|.$$

Koska tilavektorit toteuttavat Schrödingerin yhtälöt

$$\begin{aligned} i\hbar \frac{d}{dt} |\alpha(t)\rangle &= H |\alpha(t)\rangle \\ \Leftrightarrow i\hbar \frac{d}{dt} \langle \alpha(t)| &= \langle \alpha(t)| H, \end{aligned}$$

saadaan tiheysoperaattorin liikeyhtälöksi

$$i\hbar \frac{d}{dt} \rho(t) = [H, \rho(t)].$$

*Stationäärisessä ensimbllessa* odotusarvot ovat ajasta riippumattomia, jolloin  $\dot{\rho} = 0$  eli

$$[H, \rho] = 0.$$

Tämä on mahdollista mm. silloin kun  $\rho = \rho(H)$ .

## Entropia

Määritellään entropia

$$S = \Leftrightarrow k_B \text{Tr } \rho \ln \rho.$$

Operaattorin  $\rho$  diagonalisoivassa kannassa

$$S = \Leftrightarrow k_B \sum_{\alpha} p_{\alpha} \ln p_{\alpha}.$$

Entropialla on mm. ominaisuudet

1.  $S \geq 0$ , sillä  $0 \leq p_\alpha \leq 1$ .
2.  $S = 0$  vastaa puhdasta tilaa, ts.  $\exists \alpha : p_\alpha = 1$  ja  $p_{\alpha'} = 0 \forall \alpha' \neq \alpha$ .
3. Jos Hilbertin avaruuden  $\mathcal{H}$  dimensio  $\mathcal{N}$  on äärellinen, on entropialla maksimi, kun

$$\rho = \frac{1}{\mathcal{N}} I$$

eli  $p_\alpha = \frac{1}{\mathcal{N}} \forall |\alpha\rangle \in \mathcal{H}$ . Tällöin

$$S = k_B \ln \mathcal{N}.$$

4. Entropia on additiivinen.

Olkoon koko Hilbertin avaruus

$$\mathcal{H}_{1+2} = \mathcal{H}_1 \otimes \mathcal{H}_2$$

ja vastaavasti

$$\rho_{1+2} = \rho_1 \otimes \rho_2.$$

Jos  $\rho_i |\alpha^{(i)}\rangle = p_\alpha^{(i)} |\alpha^{(i)}\rangle$ , niin

$$\rho_{1+2} |\alpha^{(1)}, \beta^{(2)}\rangle = p_\alpha^{(1)} p_\beta^{(2)} |\alpha^{(1)}, \beta^{(2)}\rangle.$$

Nyt

$$\text{Tr}_{1+2} A = \sum_{\alpha, \beta} \langle \alpha^{(1)}, \beta^{(2)} | A | \alpha^{(1)}, \beta^{(2)} \rangle,$$

joten

$$\begin{aligned} S_{1+2} &= \Leftrightarrow k_B \text{Tr}_{1+2} \rho_{1+2} \ln \rho_{1+2} \\ &= \Leftrightarrow k_B \sum_{\alpha, \beta} p_\alpha^{(1)} p_\beta^{(2)} (\ln p_\alpha^{(1)} + \ln p_\beta^{(2)}) \\ &= \Leftrightarrow k_B \sum_{\alpha} p_\alpha^{(1)} \ln p_\alpha^{(1)} \Leftrightarrow k_B \sum_{\beta} p_\beta^{(2)} \ln p_\beta^{(2)} \\ &= S_1 + S_2. \end{aligned}$$

## Tilatiheys

Merkitään

$$H |n\rangle = E_n |n\rangle,$$

jolloin

$$H = \sum_n E_n |n\rangle \langle n|.$$

Jos systeemi on äärellisessä tilavuudessa  $V$ , on spektri diskreetti ja tilat voidaan normittaa kuten

$$\langle n|m\rangle = \delta_{n,m}.$$

*Termodynaaminen raja:*

$$V \rightarrow \infty \text{ ja } N \rightarrow \infty$$

siten, että  $N/V$  pysyy vakiona.

*Tilakertymäfunktio* määritellään

$$J(E) = \sum_n \theta(E \Leftrightarrow E_n),$$

ts.  $J$ :n arvo pisteessä  $E$  on niiden tilojen lukumäärä, joiden energia on pienempi kuin  $E$ .

*Tilatiheysfunktio* määritellään

$$\omega(E) = \frac{dJ(E)}{dE} = \sum_n \delta(E \Leftrightarrow E_n),$$

sillä  $d\theta(x)/dx = \delta(x)$ .

Nyt

$$J(E + \Delta E) \Leftrightarrow J(E) \approx \omega(E) \Delta E$$

on niiden tilojen lukumäärä, joiden energia on välillä  $(E, E + \Delta E)$ . Voidaan myös kirjoittaa

$$J(E) = \text{Tr} \theta(E \Leftrightarrow H)$$

$$\omega(E) = \text{Tr} \delta(H \Leftrightarrow E).$$

$\omega(E)$  vastaa klassisen faasiavaruuden energiapinnan tilavuutta,  $E$ . Kun systeemi on suuri, on energiaspektri lähes jatkuva, jolloin  $\omega(E)$  ja  $J(E)$  voidaan pehmentää tasaisiksi funktioiksi.

**Esim.** 1. Vapaa hiukkanen

Hamilton on

$$H = \frac{p^2}{2m}.$$

Ominaisfunktiot ovat tasoaaltoja

$$\psi_{\mathbf{k}} = \frac{1}{\sqrt{V}} e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}},$$

missä aaltovektori voi saada arvot

$$\mathbf{k} = \frac{2\pi}{L} (n_x, n_y, n_z), \quad n_i \in \mathcal{I}, \quad V = L^3.$$

Vastaavat energiat ovat

$$\epsilon_{\mathbf{k}} = \frac{\hbar^2 k^2}{2m} = \frac{p^2}{2m}.$$

Suuren tilavuuden rajalla summaus yli kvanttitilojen voidaan muuntaa integroinniksi yli aaltovektorin kuten

$$\sum_{\mathbf{k}} = \int dN_{\mathbf{k}} = g \frac{V}{(2\pi)^3} \int d^3\mathbf{k} = g \frac{V}{h^3} \int d^3\mathbf{p},$$

missä  $g = 2S + 1$  ja  $S$  on hiukkasen spin. Tällöin

$$\begin{aligned} J_1(E) &= \int dN_{\mathbf{k}} \theta\left(E \Leftrightarrow \frac{p^2}{2m}\right) = g \frac{V}{h^3} 4\pi \int_0^p dp' p'^2 \\ &= g \frac{V}{h^3} \frac{4\pi}{3} p^3. \end{aligned}$$

Saamme siis

$$\begin{aligned} J_1(E) &= \frac{2}{3} C_1 V E^{3/2} \\ \omega_1(E) &= C_1 V E^{1/2} \\ C_1 &= 2\pi g \left(\frac{2m}{h}\right)^{3/2}. \end{aligned}$$

**Esim. 2.** Maxwell-Boltzmannin kaasu  
Tarkastellaan  $N$  vapaata hiukasta. Kokonaisenergia on

$$E = \sum_j \frac{p_j^2}{2m}$$

ja tilakertymäfunktio

$$\begin{aligned} J_N(E) &= \int dN_{\mathbf{k}_1} \cdots \int dN_{\mathbf{k}_N} \theta\left(E \Leftrightarrow \frac{p_1^2}{2m} \Leftrightarrow \cdots \Leftrightarrow \frac{p_N^2}{2m}\right) \\ &= \int dE_1 \cdots \int dE_N \omega_1(E_1) \cdots \omega_1(E_N) \\ &\quad \times \theta(E \Leftrightarrow E_1 \Leftrightarrow \cdots \Leftrightarrow E_N). \end{aligned}$$

Vastaava tilatiheys on siis

$$\begin{aligned} \omega_N(E) &= \frac{dJ_N(E)}{dE} \\ &= \int dE_1 \cdots dE_N \omega_1(E_1) \cdots \omega_1(E_N) \\ &\quad \times \delta(E \Leftrightarrow E_1 \Leftrightarrow \cdots \Leftrightarrow E_N). \end{aligned}$$

Määritellään Laplace-muunnokset

$$\begin{aligned} \Omega_1(s) &= \int_0^\infty dE e^{-sE} \omega_1(E) \\ \Omega_N(s) &= \int_0^\infty dE e^{-sE} \omega_N(E). \end{aligned}$$

Nyt

$$\begin{aligned} \Omega_N(s) &= \int_0^\infty dE_1 \cdots dE_N \omega_1(E_1) \cdots \omega_1(E_N) \\ &\quad \times \int_0^\infty dE e^{-sE} \delta(E \Leftrightarrow E_1 \Leftrightarrow \cdots \Leftrightarrow E_N) \\ &= \int_0^\infty dE_1 \cdots dE_N \omega_1(E_1) e^{-sE_1} \cdots \omega_1(E_N) e^{-sE_N} \\ &= [\Omega_1(s)]^N. \end{aligned}$$

Koska

$$\Omega_1(s) = \int_0^\infty dE e^{-sE} C_1 V E^{1/2} = C_1 V \frac{1}{2} \sqrt{\pi} s^{-3/2},$$

saadaan

$$\Omega_N(s) = (C_2 V)^N s^{-3N/2},$$

missä

$$C_2 = \frac{1}{2} \sqrt{\pi} C_1 = g \left(\frac{2\pi m}{h^2}\right)^{3/2}.$$

Ottamalla käänteis-Laplace-muunnos saadaan

$$\omega_N(E) = \frac{1}{(\frac{3}{2}N)} (C_2 V)^N E^{3/2N-1}.$$

**Huom.** Permutaatiiosymmetriaa ei ole huomioitu!  
Aproksimatiivinen korjaus saadaan, kun jaetaan tilatiheys  $N!$ :lla:

$$\omega_N(E) = \frac{1}{N!, (\frac{3}{2}N)} (C_2 V)^N E^{3/2N-1}.$$

**Huom.** Bosonien moninkertaista tilojen miehitystä tai fermionien Paulin kieltosääntöä ei ole huomioitu.

## Energia, entropia ja lämpötila

### Mikrokanoninen ensemble

Vaaditaan, että

1. systeemin energia on täydellä varmuudella välillä  $(E, E + \Delta E)$ .

2. entropia on maksimissaan.

Tiheysoperaattori on silloin

$$\rho_E = \frac{1}{Z_E} \theta(E + \Delta E \Leftrightarrow H) \theta(H \Leftrightarrow E),$$

missä (olettaen, että  $\Delta E > 0$ )

$$\begin{aligned} Z_E &= \text{Tr } \theta(E + \Delta E \Leftrightarrow H) \theta(H \Leftrightarrow E) \\ &= \text{Tr } [\theta(E + \Delta E \Leftrightarrow H) \Leftrightarrow \theta(E \Leftrightarrow H)] \\ &= J(E + \Delta E) \Leftrightarrow J(E) \end{aligned}$$

on tilojen lukumäärä välillä  $(E, E + \Delta E)$ . Kun  $\Delta E$  on pieni, on

$$Z_E \approx \omega(E) \Delta E.$$

Entropia on

$$S_E = k_B \ln Z_E.$$

Koska  $Z_E$  on positiivinen kokonaisluku, on  $S_E \geq 0$ . Edelleen saadaan

$$\begin{aligned} S_E &= k_B \ln[\omega(E) \Delta E] \\ &= k_B \ln \omega(E) + S_0, \end{aligned}$$

joten voidaan kirjoittaa

$$S_E = k_B \ln \omega(E).$$

**Huom.** Itseasiassa

$$\omega = \omega(E, V, N).$$

Tiheysoperaattorin määritelmässä olemme soveltaneet kvanttimekaanista ”ergodisuushypoteesia”: kaikki Hilbertin avaruuden sallitut tilat ovat yhtä todennäköisiä.

## Lämpötila

Termodynamiikan mukaan on

$$\frac{1}{T} = \left( \frac{\partial S}{\partial E} \right)_{V, N}.$$

Määritellään mikrokanonisessa joukossa lämpötila  $T$  siten, että

$$\frac{1}{T} = k_B \frac{\partial}{\partial E} \ln \omega(E, V, N).$$

Merkitään

$$\beta = \frac{1}{k_B T},$$

jolloin

$$\beta = \frac{\partial \ln \omega}{\partial E}.$$

**Esim.** Maxwell-Boltzmannin kaasu

Nyt

$$\omega_N \propto E^{3/2N-1},$$

joten

$$\ln \omega_N = \frac{3}{2} N \ln E + \dots$$

ja

$$\beta = \frac{3N}{2E}$$

eli saamme 1-atomisen ideaalikaasun tilanyhtälön

$$E = \frac{3}{2} k_B T N.$$

Kvanttimekaanisen systeemin termodynamiikka voidaan johtaa tilatiheydestä  $\omega(E, V, N)$ . Käytännössä mikrokanonisen joukon ( $E$  ja  $N$  vakioita) tilatiheys on vaikea laskea.

## Tasapainojakautumat

### Kanoninen joukko

Maksimoidaan entropia ehdoilla

$$\begin{aligned}\langle H \rangle &= \text{Tr } \rho H = E = \text{vakio} \\ \langle I \rangle &= \text{Tr } \rho = 1.\end{aligned}$$

Vaadimme siis, että

$$\delta(S \Leftrightarrow \lambda \langle H \rangle \Leftrightarrow \lambda' \langle I \rangle) = 0,$$

missä  $\lambda$  ja  $\lambda'$  ovat Lagrangen kertoimia. Saamme

$$\begin{aligned}\delta \text{Tr} (\Leftrightarrow k_B \rho \ln \rho \Leftrightarrow \lambda \rho H \Leftrightarrow \lambda' \rho) = \\ \text{Tr} (\Leftrightarrow k_B \ln \rho \Leftrightarrow k_B \Leftrightarrow \lambda H \Leftrightarrow \lambda' I) \delta \rho = 0.\end{aligned}$$

Koska  $\delta \rho$  on mielivaltainen variaatio, saamme *kanonisen* eli *Gibbsin jakautuman*

$$\rho = \frac{1}{Z} e^{-\beta H},$$

missä  $Z$  on *kanoninen tilasumma*

$$Z = \text{Tr} e^{-\beta H} = \sum_n e^{-\beta E_n} = \int dE \omega(E) e^{-\beta E}.$$

**Huom.** Kanonisessa jakautumassa hiukkasmäärä on vakio, ts.

$$Z = Z(p, V, N, \dots).$$

Tilan  $\psi$  esiintymistodennäköisyys on

$$p_\psi = \text{Tr } \rho P_\psi = \frac{1}{Z} \langle \psi | e^{-\beta H} | \psi \rangle.$$

Jos erikoisesti on kyse Hamiltonin ominaistilasta,

$$H |n\rangle = E_n |n\rangle,$$

niin

$$p_n = \frac{1}{Z} e^{-\beta E_n}.$$

Yksihiukkassysteemille saamme *Boltzmannin jakautuman*

$$p_\nu = \frac{1}{Z} e^{-\beta \epsilon_\nu}; \quad Z = \sum_\nu e^{-\beta \epsilon_\nu}.$$

Tässä  $\epsilon_\nu$  on yksihiukkasenergia.

Koska kanonisessa jakautumassa on

$$\ln \rho = \Leftrightarrow \beta H \Leftrightarrow \ln Z,$$

saamme entropiaksi

$$\begin{aligned}S &= \Leftrightarrow k_B \text{Tr } \rho \ln \rho = \Leftrightarrow k_B \langle \ln \rho \rangle \\ &= k_B \beta E + k_B \ln Z.\end{aligned}$$

Tässä  $E$  on energian odotusarvo

$$E = \langle H \rangle = \frac{1}{Z} \text{Tr } H e^{-\beta H}.$$

Tilasumman variaatio on

$$\begin{aligned}\delta Z &= \text{Tr } \delta (e^{-\beta H}) = \Leftrightarrow \delta \beta \text{Tr } H e^{-\beta H} \\ &= \Leftrightarrow \delta \beta E Z.\end{aligned}$$

Tällöin entropian variaatio on

$$\begin{aligned}\delta S &= k_B \left( E \delta \beta + \beta \delta E + \frac{\delta Z}{Z} \right) \\ &= k_B \beta \delta E.\end{aligned}$$

Termodynamiikan mukaan saamme lämpötilaksi

$$T = \left( \frac{\delta E}{\delta S} \right)_{V,N} = \frac{1}{k_B \beta},$$

eli

$$\beta = \frac{1}{k_B T}.$$

### Vapaa energia

Koska

$$\frac{\partial}{\partial \beta} Z = \Leftrightarrow \text{Tr } e^{-\beta H} H = \Leftrightarrow Z \langle H \rangle$$

eli

$$E = \Leftrightarrow \frac{\partial}{\partial \beta} \ln Z = k_B T^2 \frac{\partial \ln Z}{\partial T},$$

voimme kirjoittaa

$$S = k_B \frac{\partial}{\partial T} (T \ln Z).$$

*Helmholtzin vapaalle energialle*  $F = E \Leftrightarrow TS$  saamme lausekkeen

$$F = \Leftrightarrow k_B T \ln Z.$$

Tämän avulla tiheysoperaattori tulee muotoon

$$\rho = e^{\beta(F-H)}.$$

### Fluktuaatiot

Kirjoitetaan tilasumma muotoon

$$Z = \int dE \omega(E) e^{-\beta E} = \int dE e^{-\beta E + \ln \omega(E)}.$$

Oletetaan, että funktiolla  $\omega(E) e^{-\beta E}$  on terävä maksimi kohdassa  $E = \bar{E}$  ja että  $\omega(E) \approx$  mikrokanoninen tilatiheys. Tällöin

$$\ln \omega(E) = \frac{1}{k_B} S(E)$$

ja

$$\begin{aligned} \ln \omega(E) \Leftrightarrow \beta E &= \\ \ln \omega(\bar{E}) \Leftrightarrow \beta \bar{E} & \\ &= 0, \text{ maksimi} \\ &+ \overbrace{\left( \frac{1}{k_B} \frac{\partial S}{\partial E} \Big|_{E=\bar{E}} \Leftrightarrow \beta \right)} (E \Leftrightarrow \bar{E}) \\ &+ \frac{1}{2k_B} \frac{\partial^2 S}{\partial E^2} \Big|_{E=\bar{E}} (E \Leftrightarrow \bar{E})^2 + \dots \end{aligned}$$

Maksimipisteessä  $E = \bar{E}$  on

$$\begin{aligned} k_B \beta &= \frac{\partial S}{\partial E} \Big|_{E=\bar{E}} = \frac{1}{T(\bar{E})} \\ &= \frac{1}{\text{keskilämpötila}}. \end{aligned}$$

$T$  on siis keskilämpötila. Taylorin sarjassa on

$$\frac{\partial^2 S}{\partial E^2} = \frac{\partial}{\partial E} \left( \frac{1}{T} \right) = \Leftrightarrow \frac{1}{T^2} \frac{\partial T}{\partial E} = \Leftrightarrow \frac{1}{T^2 C_V},$$

joten

$$Z \approx \omega(\bar{E}) e^{-\beta \bar{E}} \int dE \underbrace{e^{-\frac{1}{2k_B T^2 C_V} (E-\bar{E})^2}}_{\text{normaalijakautuma}}.$$

Integrandin normaalijakutuman hajonnaksi on luettavissa

$$(\Delta E)^2 = k_B T^2 C_V$$

eli

$$\Delta E = \sqrt{k_B T^2 C_V} = \mathcal{O}(\sqrt{N}),$$

sillä  $C_V$ , samoin kuin  $E$ , on ekstensiivinen ( $\mathcal{O}(N)$ ). Energian fluktuatioksi saadaan siis

$$\frac{\Delta E}{E} \propto \frac{1}{\sqrt{N}}.$$

**Huom.** Fluktuatiot saadaan suoraviivaisemmin vapaasta energiasta:

$$\langle (H \Leftrightarrow \langle H \rangle)^2 \rangle = \Leftrightarrow \frac{\partial^2 (\beta F)}{\partial \beta^2}.$$

## Suurkanoninen joukko

Tarkastellaan systeemiä, jossa sekä energia että hiukkasluku voivat fluktuoida. Systeemin Hilbertin avaruus on silloin suora summa

$$\mathcal{H} = \mathcal{H}^{(0)} \oplus \mathcal{H}^{(1)} \oplus \dots \oplus \mathcal{H}^{(N)} \oplus \dots$$

ja Hamiltonin operaattori summa

$$H = H^{(0)} + H^{(1)} + \dots + H^{(N)} + \dots$$

Määritellään hiukkaslukuoperaattori  $\hat{N}$  siten, että

$$\hat{N} |\psi\rangle = N |\psi\rangle \quad \forall |\psi\rangle \in \mathcal{H}^{(N)}.$$

Makismoidaan entropia  $S$  ehdoilla

$$\begin{aligned} \langle H \rangle &= \bar{E} = \text{annettu energia} \\ \langle \hat{N} \rangle &= \bar{N} = \text{annettu hiukkasluku} \\ \langle I \rangle &= 1. \end{aligned}$$

Lagrangen kertoimien avulla saamme

$$\delta(S \Leftrightarrow \lambda \langle H \rangle \Leftrightarrow \lambda' \langle \hat{N} \rangle \Leftrightarrow \lambda'' \langle I \rangle) = 0,$$

josta päädyimme *suurkanoniseen jakautumaan*

$$\rho = \frac{1}{Z_G} e^{-\beta(H - \mu \hat{N})}.$$

Tässä

$$Z_G = \text{Tr} e^{-\beta(H - \mu \hat{N})}$$

on *suurkanoninen partitiofunktio*. Hamiltonin diagonalisoivassa kannassa tämä on

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

missä

$$H |N; n\rangle = H^{(N)} |N; n\rangle = E_n^{(N)} |N; n\rangle,$$



kun  $|N; n\rangle \in \mathcal{H}^{(N)}$  on  $N$  hiukkasen tila, ts.

$$\hat{N}|N; n\rangle = N|N; n\rangle.$$

### Hiukkasluku ja energia

Nyt

$$\begin{aligned}\frac{\partial \ln Z_G}{\partial \mu} &= \frac{1}{Z_G} \text{Tr} e^{-\beta(H-\mu\hat{N})} \beta\hat{N} \\ &= \beta \langle \hat{N} \rangle = \beta\bar{N}\end{aligned}$$

ja

$$\begin{aligned}\frac{\partial \ln Z_G}{\partial \beta} &= \frac{1}{Z_G} \text{Tr} e^{-\beta(H-\mu\hat{N})} (H - \mu\hat{N}) \\ &= \langle H \rangle - \mu \langle \hat{N} \rangle = \bar{E} - \mu\bar{N},\end{aligned}$$

joten

$$\begin{aligned}\bar{N} &= k_B T \frac{\partial \ln Z_G}{\partial \mu} \\ \bar{E} &= k_B T^2 \frac{\partial \ln Z_G}{\partial T} + k_B T \mu \frac{\partial \ln Z_G}{\partial \mu}.\end{aligned}$$

### Entropia

Määritelmän mukaan on

$$S = \kappa_B \text{Tr} \rho \ln \rho = \kappa_B \langle \ln \rho \rangle.$$

Nyt

$$\ln \rho = \kappa_B H + \beta \mu \hat{N} - \ln Z_G,$$

joten

$$S = \frac{\bar{E}}{T} - \mu \frac{\bar{N}}{T} + k_B \ln Z_G.$$

### Suuri potentiaali

Termodynamiikassa määriteltiin

$$\Omega = E - TS + \mu N,$$

joten suurkanonisessa joukossa *suuri potentiaali* on

$$\Omega = \kappa_B T \ln Z_G.$$

Tämän avulla tiheysoperaattori voidaan kirjoittaa muotoon

$$\rho = e^{\beta(\Omega - H + \mu\hat{N})}.$$

**Huom.** Suurkanoninen tilasumma riippuu muuttujista  $T$ ,  $V$  ja  $\mu$ , ts.

$$Z_G = Z_G(T, V, \mu).$$

### Fluktuaatiot

Nyt

$$\begin{aligned}\frac{\partial^2}{\partial \mu^2} \text{Tr} e^{-\beta(H-\mu\hat{N})} &= \text{Tr} e^{-\beta(H-\mu\hat{N})} \beta^2 \hat{N}^2 \\ &= Z_G \beta^2 \langle \hat{N}^2 \rangle,\end{aligned}$$

joten

$$\begin{aligned}(\Delta N)^2 &= \langle (\hat{N} - \bar{N})^2 \rangle = \langle \hat{N}^2 \rangle - \bar{N}^2 \\ &= (k_B T)^2 \frac{\partial^2 \ln Z_G}{\partial \mu^2} = k_B T \frac{\partial \bar{N}}{\partial \mu} = \mathcal{O}(\bar{N}).\end{aligned}$$

Hiukkasluku fluktuoii siis kuten

$$\frac{\Delta N}{\bar{N}} = \mathcal{O}\left(\frac{1}{\sqrt{\bar{N}}}\right).$$

Vastaava lauseke on voimassa myös energian fluktuaatioille. Moolin ainemäärälle fluktuaatiot ovat  $\propto 10^{-12}$  eli tarkkuus  $\approx$  mikrokanonisen joukon tarkkuus.

### Yhteys termodynamiikkaan

Oletetaan, että Hamilton  $H$  riippuu ulkoisista parametreistä  $\{x_i\}$ :

$$H(x_i) |\alpha(x_i)\rangle = E_\alpha(x_i) |\alpha(x_i)\rangle.$$

### Adiabaattinen muutos

Tilassa  $|\alpha(x_i)\rangle$  oleva systeemi pysyy siinä, jos parametrit  $x_i(t)$  muuttuvat kyllin hitaasti.

Silloin tilojen todennäköisyydet eivät muutu, joten entropian

$$S = \kappa_B \sum_\alpha p_\alpha \ln p_\alpha$$

muutos on nolla. Nyt

$$\begin{aligned}\frac{\partial E_\alpha}{\partial x_i} &= \frac{\partial}{\partial x_i} \langle \alpha | H | \alpha \rangle = \left\langle \alpha \left| \frac{\partial H}{\partial x_i} \right| \alpha \right\rangle + E_\alpha \frac{\partial}{\partial x_i} \langle \alpha | \alpha \rangle \\ &= \left\langle \alpha \left| \frac{\partial H}{\partial x_i} \right| \alpha \right\rangle,\end{aligned}$$

sillä  $\langle \alpha | \alpha \rangle = 1$ .

Olkoon  $F_i$  yleistetty voima

$$F_i = \Leftrightarrow \left\langle \alpha \left| \frac{\partial H}{\partial x_i} \right| \alpha \right\rangle = \Leftrightarrow \frac{\partial E_\alpha}{\partial x_i}$$

ja  $\delta x_i$  sitä vastaava yleistetty siirtymä. Silloin

$$\delta \langle H \rangle = \Leftrightarrow \sum_i F_i \delta x_i.$$

### Tilastollinen tarkastelu

Tarkastellaan tiheysoperaattoria tasapainotilassa ( $[H, \rho] = 0$ ). Hamiltonin diagonalisoivassa kannassa  $\{|\alpha\rangle\}$ ,

$$H |\alpha\rangle = E_\alpha |\alpha\rangle,$$

on

$$\rho = \sum_\alpha p_\alpha P_\alpha,$$

missä

$$P_\alpha = |\alpha\rangle \langle \alpha|.$$

Jaetaan tiheysoperaattorin variaatio kahteen osaan

$$\begin{aligned} \delta \rho &= \overbrace{\sum_\alpha p_\alpha \delta P_\alpha}^{\text{adiabaattinen}} + \overbrace{\sum_\alpha \delta p_\alpha P_\alpha}^{\text{epäadiabaattinen}} \\ &= \delta \rho^{(1)} + \delta \rho^{(2)}. \end{aligned}$$

Tällöin

$$\begin{aligned} \delta \langle H \rangle &= \text{Tr} \delta \rho H + \text{Tr} \rho \delta H \\ &= \text{Tr} \delta \rho^{(1)} H + \text{Tr} \delta \rho^{(2)} H + \sum_i \delta x_i \text{Tr} \rho \frac{\partial H}{\partial x_i} \\ &= \sum_\alpha p_\alpha \text{Tr} H \delta P_\alpha + \text{Tr} \delta \rho^{(2)} H \Leftrightarrow \sum_i F_i \delta x_i. \end{aligned}$$

Nyt

$$\begin{aligned} \text{Tr} H \delta P_\alpha &= \sum_\beta \langle \beta | H (|\alpha\rangle \langle \delta \alpha| + |\delta \alpha\rangle \langle \alpha|) | \beta \rangle \\ &= E_\alpha \delta \langle \alpha | \alpha \rangle = 0, \end{aligned}$$

joten

$$\delta \langle H \rangle = \text{Tr} \delta \rho^{(2)} H \Leftrightarrow \sum_i F_i \delta x_i.$$

Koska

$$\begin{aligned} \int dE \omega(E) f(E) &= \sum_\alpha \int dE \delta(E \Leftrightarrow E_\alpha) f(E) \\ &= \sum_\alpha f(E_\alpha), \end{aligned}$$

saamme kirjoitettua epäadiabaattisen termin muotoon

$$\begin{aligned} \text{Tr} \delta \rho^{(2)} H &= \sum_\alpha \delta p_\alpha E_\alpha \\ &= \int dE \omega(E) E \delta p(E). \end{aligned}$$

Tilastollinen entropia on määritelmän mukaan

$$S^{\text{til}} = \Leftrightarrow k_B \sum_\alpha p_\alpha \ln p_\alpha.$$

Sen variaatio on

$$\begin{aligned} \delta S^{\text{til}} &= \Leftrightarrow k_B \sum_\alpha \delta p_\alpha \ln p_\alpha \Leftrightarrow k_B \overbrace{\sum_\alpha \delta p_\alpha}^{=0} \\ &= \Leftrightarrow k_B \sum_\alpha \delta p_\alpha \ln p_\alpha \\ &= \Leftrightarrow k_B \int dE \omega(E) \delta p(E) \ln p(E). \end{aligned}$$

Mikrokanonisessa joukossa on

$$p(E) \propto \frac{1}{Z_{E, \Delta E}} \propto \frac{1}{\omega(E)},$$

joten

$$\Leftrightarrow k_B \ln p(E) = k_B \ln \omega(E) = S^{\text{til}}(E),$$

missä  $S^{\text{til}}(E)$  on mikrokanoninen entropia. Entropian variaatio saadaan muotoon

$$\delta S^{\text{til}} = \int dE \omega(E) S^{\text{til}}(E) \delta p(E).$$

Kehitetään  $S^{\text{til}}(E)$  Taylorin sarjaksi pisteen  $E = \bar{E}$  ympäristössä:

$$\begin{aligned} S^{\text{til}}(E) &= S^{\text{til}}(\bar{E}) + \left. \frac{\partial S^{\text{til}}(E)}{\partial E} \right|_{E=\bar{E}} (E \Leftrightarrow \bar{E}) + \dots \\ &= S^{\text{til}}(\bar{E}) + \frac{E \Leftrightarrow \bar{E}}{T^{\text{til}}(\bar{E})} + \dots \end{aligned}$$

Koska

$$\int dE \omega(E) \delta p(E) = \sum_{\alpha} \delta p_{\alpha} = 0,$$

saamme

$$\begin{aligned} \delta S^{\text{til}} &= \frac{1}{T^{\text{til}}(\bar{E})} \int dE \omega(E) E \delta p(E) \\ &= \frac{1}{T^{\text{til}}(\bar{E})} \text{Tr} \delta \rho^{(2)} H \end{aligned}$$

eli

$$\delta \langle H \rangle = T^{\text{til}} \delta S^{\text{til}} \Leftrightarrow \sum_i F_i \delta x_i.$$

Tämä on yhtäpitävä termodynamiikan ensimmäisen pääsäännön

$$\delta U = T^{\text{term}} \delta S^{\text{term}} \Leftrightarrow \delta W$$

kanssa, jos samaistetaan

$$\begin{aligned} \langle H \rangle &= \bar{E} = U = \text{sisäinen energia} \\ T^{\text{til}} &= T^{\text{term}} \\ S^{\text{til}} &= S^{\text{term}} \\ \sum_i F_i \delta x_i &= \delta W = \text{työ.} \end{aligned}$$

## Einsteinin flukтуаatioteoria

Jaetaan suuri systeemi makroskooppisiin osasysteemeihin, joiden väliset vuorovaikutukset ovat heikkoja.

$\Rightarrow \exists$  osasysteemin ekstensiivisiä ominaisuuksia vastaavia operaattoreita  $\{\hat{X}_i\}$  siten, että

$$\begin{aligned} [\hat{X}_i, \hat{X}_j] &\approx 0 \\ [\hat{X}_i, H] &\approx 0. \end{aligned}$$

$\Rightarrow \exists$  yhteinen ominaistila  $|E, X_1, \dots, X_n\rangle$ , joka on systeemin eräs makrotila, ts. parametrijoukkoa  $(E, X_1, \dots, X_n)$  vastaa makroskooppinen määrä systeemin mikrotiloja. Olkoon  $\omega(E, X_1, \dots, X_n)$  tilaa  $|E, X_1, \dots, X_n\rangle$  vastaavien mikrotilojen lukumäärä (faasiavaruuden tilavuus).

Tilojen kokonaislukumäärä on

$$\omega(E) = \sum_{\{X_i\}} \omega(E, X_1, \dots, X_n)$$

ja mikrotilojen  $(E, X_1, \dots, X_n)$  suhteellinen todennäköisyys

$$f(E, X_1, \dots, X_n) = \frac{\omega(E, X_1, \dots, X_n)}{\omega(E)}.$$

Tilan  $|E, X_1, \dots, X_n\rangle$  entropia on

$$S(E, X_1, \dots, X_n) = k_B \ln \omega(E, X_1, \dots, X_n)$$

eli

$$f(E, X_1, \dots, X_n) = \frac{1}{\omega(E)} e^{\frac{1}{k_B} S(E, X_1, \dots, X_n)}.$$

Termodynaamisessa tasapainossa  $S$  on maksimissaan

$$S^0 = S(E, X_1^{(0)}, \dots, X_n^{(0)}).$$

Käytetään merkintää

$$x_i = X_i \Leftrightarrow X_i^{(0)}$$

poikkeamille tasapainoarvoista.

Entropian Taylorin sarjaksi saamme

$$S = S^0 \Leftrightarrow \frac{1}{2} k_B \sum_{i,j} g_{ij} x_i x_j + \dots,$$

missä

$$g_{ij} = \frac{1}{k_B} \left( \frac{\partial^2 S}{\partial X_i \partial X_j} \right) \Big|_{\{X_i^{(0)}\}}.$$

Merkitään

$$x = \begin{pmatrix} x_1 \\ \vdots \\ x_n \end{pmatrix} \text{ ja } g = (g_{ij}).$$

Silloin

$$f(x) = C e^{-\frac{1}{2} x^T g x},$$

missä

$$C = (2\pi)^{-n/2} \sqrt{\det g}.$$

Korrelaatiofunktiksi saadaan

$$\begin{aligned} \langle x_p \cdots x_r \rangle &\equiv \int dx f(x) x_p \cdots x_r \\ &= \left[ \frac{\partial}{\partial h_p} \cdots \frac{\partial}{\partial h_r} F(h) \right]_{h=0}, \end{aligned}$$

missä

$$dx = dx_1 \cdots dx_n$$

ja

$$F(h) = e^{\frac{1}{2}h^T g^{-1}h}.$$

### pVT-systeemi

Aineen stabilisuusehtoja tutkiessamme totesimme, että

$$\Delta S = \Leftrightarrow \frac{1}{2T} \sum_i (\Delta T_i \Delta S_i \Leftrightarrow \Delta p_i \Delta V_i + \Delta \mu_i \Delta N_i).$$

Olettaen, että systeemissä on vain yksi tilavuuselementti, saamme

$$f = C e^{-\frac{1}{2k_B T} (\Delta T \Delta S - \Delta p \Delta V + \Delta \mu \Delta N)}.$$

Oletetaan, että hiukkasten vaihto ei ole sallittu, ts.  $\Delta N = 0$ . Käyttämällä lämpökapasiteetin ja kompressibiliteetin määritelmiä voimme kirjoittaa

$$f(\Delta T, \Delta V) \propto e^{-\frac{1}{2} \left[ \frac{C_V}{k_B T^2} (\Delta T)^2 + \frac{1}{V k_B T \kappa_T} (\Delta V) \right]}.$$

Tästä voimme lukea matriisiksi  $g$

$$g = \frac{T}{V} \begin{pmatrix} T & V \\ \frac{C_V}{k_B T^2} & 0 \\ 0 & \frac{1}{V k_B T \kappa_T} \end{pmatrix}$$

ja hajonnoiksi

$$\begin{aligned} \langle (\Delta T)^2 \rangle &= \frac{k_B T^2}{C_V} \\ \langle (\Delta V)^2 \rangle &= V k_B T \kappa_T. \end{aligned}$$

### Reversiibeli minimityö

Olkoon  $x = X \Leftrightarrow X^{(0)}$  muuttujan  $X$  fluktuaatio. Yhdelle muuttujalle on

$$f(x) \propto e^{-\frac{1}{2} g x^2}.$$

Nyt on  $S = S(U, X, \dots)$  ja

$$dU = T dS \Leftrightarrow F dX \Leftrightarrow dW_{\text{muu}}.$$

Saamme osittaisderivaatan

$$\frac{\partial S}{\partial X} = \frac{F}{T}.$$

Toisaalta oli

$$\begin{aligned} S &= S^0 \Leftrightarrow \frac{1}{2} k_B \sum_{i,j} g_{ij} x_i x_j \\ &= S^0 \Leftrightarrow \frac{1}{2} k_B g x^2, \end{aligned}$$

joten

$$\frac{\partial S}{\partial X} = \Leftrightarrow k_B g x$$

ja

$$F = \Leftrightarrow k_B T g x.$$

Kun muuttujaan  $X$  ei vaikuteta ulkoapäin, fluktuoii poikkeama  $x$  spontaanisti. Aiheutetaan vastaava poikkeama  $x$  reversiibelillä ulkoisella työllä:

$$dU = \Leftrightarrow F dx = k_B T g x dx.$$

Tästä integroimalla saadaan

$$(\Delta U)_{\text{rev}} \equiv \Delta R = \frac{1}{2} k_B T g x^2,$$

missä  $\Delta R$  on fluktuaation  $\Delta X$  aikaansaamiseksi tarvittava reversiibeli minimityö. Voidaan kirjoittaa

$$f(\Delta X) \propto e^{-\frac{\Delta R}{k_B T}}.$$

## Ideaalisia 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

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

missä

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

$S_z$  määrää systeemin makrotilan.

Merkitään  $S_z = \hbar \nu$ , jolloin

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

ja

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

Olkkoon  $W(\nu)$  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  $N^+ \Leftrightarrow N^- = 2\nu$ . Kombinatoriikka kertoo, että

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

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

Boltzmannin entropia on

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

Käyttäen Stirlingin kaavaa

$$\ln N! \approx N \ln N \Leftrightarrow N$$

saamme

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

Etsitään  $W(\nu)$ :n ääriarvo:

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

Tästä näemme, että  $\nu = 0$ .

Nyt

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

joten  $\nu = 0$  on maksimi.

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

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

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

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

### Energia

Asetetaan systeemi ulkoiseen magneettikenttään

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

missä

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

on magneetoiva kenttä.

Potentiaalienergia on

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

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

Nyt

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

missä  $\gamma$  on gyromagneettinen suhde. Elektronille on

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

missä  $\gamma_0$  on klassinen arvo  $\frac{e}{2m}$ .

Elektronille voidaan kirjoittaa edelleen

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

Tässä  $\sigma_z$  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

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

jossa

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

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

Merkitään

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

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

Kirjoitetaan degeneraatio energian avulla muotoon

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

Entropiaksi saadaan

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

Lämpötila määriteltiin

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

joten

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

Ratkaistaan tästä energia:

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

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

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

Magnetoituman  $z$ -komponentti on

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

Nyt

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

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

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

on yhden mikrotilan energia.

Merkitään

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

Nyt

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

missä  $Z_1$  on yhden hiukkasen tilasumma

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

Sama tulos saadaan degeneraatiotekijän avulla:

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

Vapaa energia  $F$  on

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

Entropia on

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

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

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

Vapaan energian differentiaali on siis

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

joten magnetoituma on

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

Tämä on identtinen mikrokanonisessa joukossa lasketun tuloksen kanssa.

Myöskin mikrokanoninen entropia = kanoninen entropia + epäekstensiivinen termi.

### Energia

a)

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

b) Termodynamiikan mukaan

$$F = E \Leftrightarrow TS$$

eli

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

### Suskeptiivisyys

Määritelmän mukaan suskeptiivisyys on

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

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

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

Nyt

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

joten

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

Toinen mahdollisuus

Samaistetaan

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

Tällöin

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

ja

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



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

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

Toisaalta oli

$$U = H \Leftrightarrow pV$$

ja

$$dU = T dS \Leftrightarrow p dV = T dS \Leftrightarrow dW,$$

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

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

**Esim.** *Adiabaattinen demagnetointi* Nyt

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

missä

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

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

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

ja

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

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

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

missä

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

Nyt

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

Alunperin jakauma  $\omega(E)e^{-\beta E}/Z$  maksimi on negatiivisilla energian  $E$  arvoilla. Käännettäessä äkkiä magneettikentän suunta  $E \rightarrow \Leftrightarrow E$  ja vastaavasti  $\beta \rightarrow \Leftrightarrow \beta$ .

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

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

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

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

Tässä  $N!$  huomioi sen, että kukin tila

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

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

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

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

Koska

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

saadaan paineeksi

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

eli päädytään *ideaalikaasun tilanyhtälöön*

$$pV = N k_B T.$$

Entropian

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

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

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

Koska

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

saadaan

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

ja

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

eli päädyimme *ideaalikaasun tilanyhtälöön*

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

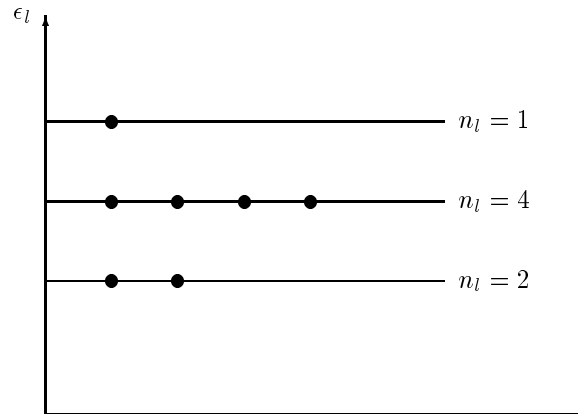
Tässä

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

*Toinen tapa*

Jaetaan  $N$  hiukasta 1-hiukkastilojen kesken siten, että

tilassa  $l$  on  $n_l$  hiukasta.



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  $N!$  hiukkasen 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

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

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

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

Boltzmannin jakautuma antaa väärän tuloksen, jos 1-hiukkastilojen miehitys on moninkertainen. Kyseinen aproksimaation 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 minimiläpimitä, joten yo. ehto kuuluu:

Maxwell-Boltzmannin aproksimaatio on hyvä alueella, jossa hiukkasten aaltopakettit eivät mene päällekkäin.

## Miehityslukuesitys

Tarkastellaan  $N$  hiukkasen vuorovaikuttamaton systeemiä.

Merkitään

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

kvantttilaa, jossa  $n_i$  hiukkasta on 1-hiukkastilassa  $i$ . Olkoon tilan  $i$  energia  $\epsilon_i$ . 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  $a_i$ :

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

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 ortonormaalin 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 hävittämisoperaattoreille 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

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

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

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

on hiukkaslukesityksessä

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

missä

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

ja

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

### Fermionit

Fermionien luomis- ja hävittämisoperaattorit 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

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

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 hävittämisoperaattoreiden 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  $\phi_j$   $H_1$ :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 partitiofunktio on tällöin

$$Z_G = \text{Tr} e^{-\beta(\hat{H} - \mu \hat{N})} = \sum_{n_1} \sum_{n_2} \dots e^{-\beta \sum_l n_l (\epsilon_l - \mu)}.$$

### Bose-Einsteinin ideaalikaasu

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

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

Suuri potentiaali on

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

Tilan  $l$  miehitysluku on

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

joten saamme *Bose-Einsteinin miehitysluvuksi*

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

### Entropia

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

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

Nyt

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

ja

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

joten

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

eli

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

### 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

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

*Suuri potentiaali* on

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

Tilan  $l$  keskimääräinen miehitysluku on

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

Saamme siis *Fermi-Diracin miehitysluvuksi*

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

Miehitysluvun neliön odotusarvoksi saadaan

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

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

Hajonnan neliöksi saadaan

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

Fluktuaatioita esiintyy vain kemiallisen potentiaalin  $\mu$  lähistöllä.

*Entropia on*

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

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

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



## Bosonisysteemejä

### Bosekondensaatio

#### Hiukkasluku

Keskimääräinen hiukkasluku on

$$\begin{aligned}\bar{N} &= \langle N \rangle \Leftrightarrow \left( \frac{\partial \Omega}{\partial \mu} \right)_T \\ &= \sum_l \frac{1}{e^{\beta(\epsilon_l - \mu)} \Leftrightarrow 1}\end{aligned}$$

eli

$$\bar{N} = \sum_l \bar{n}_l.$$

Merkitään

$$z = e^{\beta\mu} = \text{fugasiteetti},$$

jolloin

$$\bar{n}_l = \frac{1}{e^{\beta\epsilon_l} z^{-1} \Leftrightarrow 1}.$$

Tarkastellaan vapaata vuorovaikuttamatonta kaasua, jolloin

$$\epsilon_l = \frac{\hbar^2 k_l^2}{2m} = \frac{p_l^2}{2m}.$$

Tällöin

$$1 \leq e^{\beta\epsilon_l} < \infty.$$

Koska  $\bar{n}_l \geq 0$ , on fugasiteetti rajoitettu välille

$$0 < z < 1$$

eli  $\mu < 0$ .

Käsitellään tilaa  $\mathbf{p} = 0$  erikseen, koska sitä vastaava miehitysluku  $\bar{n}_0$  voi tulla makroskooppisen suureksi:

$$\bar{n}_0 = \frac{z}{1 \Leftrightarrow z} \rightarrow_{z \rightarrow 1} \infty.$$

Kirjoitetaan suuri potentiaali muotoon

$$\begin{aligned}\Omega_{\text{BE}} &= k_B T \ln [1 \Leftrightarrow e^{\beta\mu}] \\ &+ k_B T \sum_{\mathbf{k} \neq 0} \ln [1 \Leftrightarrow e^{\beta\mu} e^{-\beta \frac{\hbar^2 k^2}{2m}}].\end{aligned}$$

Määritellään funktiot  $g_\alpha(z)$  siten, että

$$g_\alpha(z) = \sum_{n=1}^{\infty} \frac{z^n}{n^\alpha}.$$

Tällöin

$$\Omega_{\text{BE}} = k_B T \ln(1 \Leftrightarrow z) \Leftrightarrow \frac{V k_B T}{\lambda_T^3} g_{5/2}(z).$$

Hiukkasluvuksi saadaan

$$\bar{N} = \bar{n}_0 + \frac{V}{\lambda_T^3} g_{3/2}(z).$$

Kun lämpötila on korkea tai tiheys pieni, on termi  $\frac{\bar{n}_0}{V}$  mitätön verrattuna termiin  $\frac{g_{3/2}(z)}{\lambda_T^3}$ , ts.

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

Nyt  $g_{3/2}(z)$  on positiivinen monotonisesti kasvava rajoitettu funktio ja

$$\begin{aligned}\left( \frac{\bar{N}}{V} \lambda_T^3 \right)_{z=0} &= g_{3/2}(0) = 0 \\ \left( \frac{\bar{N}}{V} \lambda_T^3 \right)_{z=1} &= g_{3/2}(1) = \xi(3/2) = 2.612.\end{aligned}$$

Valitaan tiheys  $\rho = \frac{\bar{N}}{V}$  ja  $T$  siten, että

$$\frac{\bar{N}}{V} \lambda_T^3 = 2.612,$$

jolloin  $z = 1$ . Jos nyt tiheyttä kasvatetaan tai lämpötilaa pienennetään, täytyy termin  $\frac{\bar{N}}{V} \lambda_T^3$  kasvun tulla termistä  $\frac{\bar{n}_0}{V} \lambda_T^3$ , sillä  $z \leq 1$ , ts.

$$\frac{\bar{N}}{V} \lambda_T^3 = g_{3/2}(z), \quad \text{kun } \frac{\bar{N}}{V} \lambda_T^3 < 2.612$$

$$\frac{\bar{N}}{V} \lambda_T^3 = \frac{\bar{n}_0}{V} \lambda_T^3 + g_{3/2}(1), \quad \text{kun } \frac{\bar{N}}{V} \lambda_T^3 \geq 2.612.$$

Kun

$$\lambda_T^3 \geq 2.612 \frac{V}{\bar{N}},$$

miehittyy tila  $\mathbf{p} = 0$  makroskooppisesti muodostaen *Bose-Einsteinin kondensaatin*. Sen muodostuminen alkaa lämpötilan ollessa pienempi kuin *kriittinen lämpötila*

$$T_c = \left( \frac{2\pi\hbar^2}{mk_B} \right) \left( \frac{\rho}{2.612} \right)^{2/3}$$

tai tiheyden ylittäessä *kriittisen tiheyden*

$$\rho_c = 2.612 \left( \frac{mk_B T}{2\pi\hbar^2} \right)^{3/2}.$$

Kun  $T < T_c$ , on kondensoituneen faasin suhteellinen osuus

$$\frac{\bar{n}_0}{\bar{N}} = 1 \Leftrightarrow \frac{2.612}{\lambda_T^3} \frac{V}{\bar{N}} = 1 \Leftrightarrow \left( \frac{T}{T_c} \right)^{3/2}.$$

### Paine

Suuren potentiaalin avulla paine on

$$\begin{aligned} p &= \Leftrightarrow \left( \frac{\partial \Omega}{\partial V} \right)_{T, N} = \Leftrightarrow \frac{\Omega_{BE}}{V} \\ &= \frac{k_B T}{\lambda_T^3} g_{5/2}(z), \end{aligned}$$

joten

$$p = \begin{cases} \frac{k_B T}{\lambda_T^3} g_{5/2}(z) & \text{kriittisen} \\ & \text{pisteen} \\ & \text{yläpuolella} \\ \frac{k_B T}{\lambda_T^3} g_{5/2}(1) = 1.342 \frac{k_B T}{\lambda_T^3} & \text{kriittisen} \\ & \text{pisteen} \\ & \text{alapuolella.} \end{cases}$$

Kyseessä on 1. kertaluvun faasitransitio.

### <sup>4</sup>He-neste

Toisen kertaluvun faasitransitio *supranestetilaan* lämpötilassa  $T_c = 2.17\text{K}$ . Edellä johdettu lauseke

$$T_c = \frac{2\pi\hbar^2}{mk_B} \left( \frac{\rho}{2.612} \right)^{2/3}$$

antaa  $T_c = 3.13\text{K}$ .

Kyseessä on  $\lambda$ -transitio.

### Kaksinestemalli

Kun  $T < T_c$ , oletetaan, että <sup>4</sup>He koostuu kahdesta komponentista: supra- ja normaalikomponentista. Tällöin

$$\begin{aligned} \rho &= \rho_s + \rho_n \\ \mathbf{j} &= \mathbf{j}_s + \mathbf{j}_n \\ &\vdots \end{aligned}$$

Kun  $T \rightarrow 0$ , niin  $\frac{\rho_s}{\rho} \rightarrow 1$ , mutta  $\frac{\bar{n}_0}{\bar{N}} \rightarrow \sim 0.1$ .

Tämä johtuu siitä, että <sup>4</sup>He *ei ole* ideaalinen neste: <sup>4</sup>He atomien välillä on

- lyhyillä etäisyyksillä voimakas repulsio.
- pitemmillä etäisyyksillä atraktio.

### Mustan kappaleen säteily (fotonikaasu)

*Fotoni* on relativistinen massaton *bosoni*, jonka spin on  $S = 1$ , joten  $g = 2S + 1 = 3$ . Tyhjiössä esiintyy vain transversaalinen polarisaatio, joten  $g = 2$ .

Fotonin energia on

$$\begin{aligned} \epsilon(p) &= \sqrt{(m_0 c^2)^2 + (pc)^2} \\ &= pc = \hbar kc. \end{aligned}$$

Frekvenssin  $f$  tai kulmanopeuden  $\omega$  avulla energia on

$$\epsilon = \hbar\omega = \hbar 2\pi f = hf.$$

Koska aallonpituus  $\lambda$  on

$$\lambda = \frac{2\pi}{k},$$

saadaan

$$\begin{aligned} f &= \frac{c}{\lambda} \\ \omega &= ck. \end{aligned}$$

### Tilatiheys

Periodisilla reunaehdoilla aaltovektori on

$$\mathbf{k} = \frac{2\pi}{L}(n_x, n_y, n_z),$$

joten tilojen lukumäärä pisteen  $\mathbf{k}$  ympäristössä on

$$\begin{aligned} dN_{\mathbf{k}} &= g \left( \frac{L}{2\pi} \right)^3 d\mathbf{k} \\ &= g \frac{V}{(2\pi)^3} 4\pi k^2 dk. \end{aligned}$$

Kulmanopeuden avulla tämä on

$$\begin{aligned} dN_{\mathbf{k}} &= dN_{\omega} = g \frac{V}{(2\pi)^3} 4\pi \frac{\omega^2}{c^2} \frac{d\omega}{c} \\ &= g \frac{V\omega^2 d\omega}{2\pi^2 c^3}. \end{aligned}$$

Merkitään nyt

$$dN_{\omega} = f(\omega) d\omega,$$

jolloin

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

Summaus yli kvantttilojen korvautuu integroinnilla kuten

$$\sum_l \dots = \sum_{\mathbf{k}, \lambda} \dots = \int_0^{\infty} d\omega f(\omega) \dots$$

Tässä  $\mathbf{k}$  on aaltovektori ja

$$\lambda = \begin{cases} L, & \text{vasen} \\ R, & \text{oikea} \end{cases}$$

on polarisaatio.

Fotonit noudattavat *Bose-Einsteinin statistiikkaa*.

Tarkastellaan  $n$  fotonia, joiden kulmanopeus on  $\omega$ .

Tämän systeemin kokonaisenergia on

$$\epsilon_n(\omega) = n\hbar\omega,$$

eli systeemi on ekvivalentti *yhden harmonisen* oskillaattorin,

$$E_n = \left(n + \frac{1}{2}\right)\hbar\omega = n\hbar\omega + 0\text{-pisteliike},$$

kanssa.

Voidaan siis tarkastella yhden harmonisen oskillaattorin systeemiä, joka voi vaihtaa energiaa ympäristönsä kanssa.

Voimme siis asettaa  $\mu = 0$ .

Systeemin Hamilton on

$$\hat{H} = \sum_{\mathbf{k}, \lambda} (\hbar ck) a_{\mathbf{k}\lambda}^{\dagger} a_{\mathbf{k}\lambda}.$$

Bose-Einsteinin jakautuman mukainen energiatilan  $\epsilon(\omega)$  miehitys on

$$\bar{n}(\omega) = \frac{1}{e^{\beta\hbar\omega} \Leftrightarrow 1}.$$

*Kokonaisenergia* on

$$E = \int_0^{\infty} d\omega f(\omega) \frac{\hbar\omega}{e^{\beta\hbar\omega} \Leftrightarrow 1}.$$

*Energiatiheys* tulee olemaan

$$\begin{aligned} \frac{E}{V} &= e(T) = \frac{\hbar}{\pi^2 c^3} \int_0^{\infty} d\omega \frac{\omega^3}{e^{\beta\hbar\omega} \Leftrightarrow 1} \\ &= \int_0^{\infty} d\omega e(\omega, T), \end{aligned}$$

missä energitiheys tietyllä kulmanopeudella toteuttaa

*Planckin säteilylain*

$$e(\omega, T) = \frac{\hbar\omega^3}{\pi^2 c^3 (e^{\beta\hbar\omega} \Leftrightarrow 1)}.$$

Nähdään, että intensiteetin maksimi toteuttaa *Wienin siirtymälain*

$$\omega_{\max} = \text{vakio} \times T.$$

Suuren aallonpituuden rajalla,  $\lambda \gg \frac{hc}{k_B T}$  eli  $\omega \ll \frac{k_B T}{\hbar}$ ,  
energiatiheys noudattaa *Rayleigh-Jeansin lakia*

$$e(\omega, T) = \text{vakio} \times \omega^2 T.$$

Energiatiheydeksi tietyssä lämpötilassa saadaan

$$\begin{aligned} e(T) &= \int_0^\infty d\omega \frac{\hbar \omega^3}{\pi^2 c^3 (e^{\beta \hbar \omega} \mp 1)} \\ &= \frac{\hbar}{\pi^2 c^3} \frac{1}{(\beta \hbar)^4} \int_0^\infty dx \frac{x^3}{e^x \mp 1} \\ &= \frac{k_B^4 T^4}{\pi^2 c^3 \hbar^3} \frac{\pi^4}{15}. \end{aligned}$$

Energiatiheys toteuttaa siis *Stefan-Boltzmannin lain*

$$e(T) = \frac{4}{c} \sigma T^4,$$

missä  $\sigma$  on *Stefan-Boltzmannin vakio*

$$\sigma = \frac{\pi^2 k_B^4}{60 \hbar^3 c^2} = 5.67 \cdot 10^{-8} \frac{\text{W}}{\text{m}^2 \text{K}^4}.$$

Nyt

$$\Omega = F \Leftrightarrow \mu N = F,$$

sillä  $\mu = 0$ . Vapaa energia on siten

$$\begin{aligned} F &= k_B T \int_0^\infty d\omega f(\omega) \ln [1 \mp e^{-\beta \hbar \omega}] \\ &= \frac{V}{\pi^2 c^3} k_B T \int_0^\infty d\omega \omega^2 \ln [1 \mp e^{-\beta \hbar \omega}] \\ &= \frac{V k_B T}{\pi^2 c^3 (\beta \hbar)^3} \int_0^\infty dx x^2 \ln [1 \mp e^{-x}] \\ &= \Leftrightarrow V \frac{k_B^4 T^4}{\pi^2 c^3 \hbar^3} \frac{\pi^4}{90}, \end{aligned}$$

eli

$$F = \Leftrightarrow \frac{4}{3} \frac{\sigma}{c} V T^4 = \Leftrightarrow \frac{1}{3} E.$$

Tässä

$$E = e(T)V$$

on kokonaisenergia.

*Entropia* on

$$S = \Leftrightarrow \frac{\partial F}{\partial T}$$

eli

$$S = \frac{16}{3} \frac{\sigma}{c} V T^3.$$

*Paine* on

$$p = \Leftrightarrow \frac{\partial F}{\partial V}$$

eli

$$p = \frac{4}{3} \frac{\sigma}{c} T^4.$$

Nähdään, että fotonikaasu toteuttaa relaation

$$pV = \frac{1}{3} E.$$

### Mustan pinnan säteily

Ajatellaan, että emittoiva pinta on aukko sellaisen onton säiliön pinnalla, jonka sisällä on isotrooppista mustan kappaleen säteilyä. Säteilyteho saadaan laskemalla kullakin energialla aukosta karkaavien fotonien lukumäärä.

Aikayksikössä  $\tau$  suuntaan  $\theta$  lähtevät fotonit ovat peräisin alueesta, jonka syvyys on

$$\ell(\theta) = c\tau \cos \theta.$$

Suuntaan  $\theta$  avaruuskulmaelementtiin  $d\Omega$  lähtevien fotonien kokonaisenergia on

$$e(T) A c \tau \cos \theta \frac{d\Omega}{4\pi}.$$

Säteilyn kokonaisenergia on siis

$$\begin{aligned} E_{\text{sät}} &= e(T)Ac\tau \int_{\theta=0}^{\pi/2} \cos\theta \frac{d\Omega}{4\pi} \\ &= e(T)Ac\tau \frac{1}{2} \int_0^{\pi/2} d\theta \sin\theta \cos\theta \\ &= \frac{1}{4} Ae(T)c\tau. \end{aligned}$$

Säteilyteho pinta-alayksikköä kohti on

$$\begin{aligned} P &= \frac{E_{\text{sät}}}{A\tau} = \frac{1}{4} ce(T) \\ &= \sigma T^4. \end{aligned}$$

### Säteilyn absorptio ja intensiteetti

Säteilyn tullessa määrätystä suunnasta on intensiteetti

$$\begin{aligned} I &= \frac{E}{A\tau} = \frac{Ac\tau e(T)}{A\tau} \\ &= ce(T) \end{aligned}$$

eli

$$I = 4\sigma T^4.$$

Absorptioteho *kohtisuoralle* pinnalle on  $IA$ .

## Fononit

### Klassinen harmoninen kide

Annetaan kiteen ionien värähdellä tasapainoasemiensa lähistöllä olettaen, että

1. Keskimääräisessä tasapainoasemassa kide muodostaa Bravais'n hilan. Voimme siis liittää jokaiseen hilapisteeseen  $\mathbf{R}$  kiteen atomin, mutta nyt  $\mathbf{R}$  esittää ainoastaan ionin keskimääräistä paikkaa.
2. Ionien tyypilliset poikkeamat tasapainoasemistaan ovat pieniä verrattuna atomien välisiin matkoihin.

Oletuksen 1 mukaan kiteen atomit voidaan yksilöidä Bravais'n hilan pisteiden  $\mathbf{R}$  perusteella; esim.  $\mathbf{r}(\mathbf{R})$  tarkoittaa hilapisteeseen  $\mathbf{R}$  liittyvän ionin kulloistakin sijaintia. Jos  $\mathbf{u}(\mathbf{R})$  on ionin  $\mathbf{R}$  poikkeama tasapainoasemasta, niin

$$\mathbf{r}(\mathbf{R}) = \mathbf{R} + \mathbf{u}(\mathbf{R}).$$

Olkoon  $\phi(\mathbf{r})$  kahden toisistaan etäisyydellä  $\mathbf{r}$  olevan ionin potentiaalienergia. Koko kiteen potentiaalienergia on silloin

$$\begin{aligned} U &= \frac{1}{2} \sum_{\mathbf{R}\mathbf{R}'} \phi(\mathbf{r}(\mathbf{R}) \leftrightarrow \mathbf{r}(\mathbf{R}')) \\ &= \frac{1}{2} \sum_{\mathbf{R}\mathbf{R}'} \phi(\mathbf{R} \leftrightarrow \mathbf{R}' + \mathbf{u}(\mathbf{R}) \leftrightarrow \mathbf{u}(\mathbf{R}')). \end{aligned}$$

Kun käytetään ionin  $\mathbf{R}$  impulssista merkintää  $\mathbf{P}(\mathbf{R})$ , on ionien kokonais-Hamilton

$$H = \sum_{\mathbf{R}} \frac{\mathbf{P}^2(\mathbf{R})}{2m} + U.$$

### Harmoninen aproksimaatio

Koska kokonaispotentiaalin  $U$  laskeminen konkreettisista parivuorovaikutuksista lähtien on toivoton tehtävä, aproksimoidaan sitä käyttäen hyväksi oletusta 2 ( $\mathbf{u}(\mathbf{R})$  on pieni). Potentiaalin  $U$  Taylorin sarjan ensimmäiset termit ovat

$$\begin{aligned} U &= \frac{N}{2} \sum_{\mathbf{R}} \phi(\mathbf{R}) \\ &+ \frac{1}{2} \sum_{\mathbf{R}\mathbf{R}'} (\mathbf{u}(\mathbf{R}) \leftrightarrow \mathbf{u}(\mathbf{R}')) \cdot \nabla \phi(\mathbf{R} \leftrightarrow \mathbf{R}') \\ &+ \frac{1}{4} \sum_{\mathbf{R}\mathbf{R}'} [(\mathbf{u}(\mathbf{R}) \leftrightarrow \mathbf{u}(\mathbf{R}')) \cdot \nabla]^2 \phi(\mathbf{R} \leftrightarrow \mathbf{R}') \\ &+ \mathcal{O}(u^3). \end{aligned}$$

Tasapainotilassa ioniin  $\mathbf{R}$  vaikuttaa muiden ionien aiheuttama kokonaisvoima

$$\mathbf{F} = \leftrightarrow \sum_{\mathbf{R}'} \nabla \phi(\mathbf{R} \leftrightarrow \mathbf{R}').$$

Koska kyseessä on tasapaino, täytyy tämän voiman olla täsmälleen nolla. Lineaarinen termi potentiaalin  $U$  sarjakehitelmässä siis häviää.

Toiseen kertalukuun saakka jäljelle jää

$$U = U^{\text{eq}} + U^{\text{harm}},$$

missä  $U^{\text{eq}}$  on tasapainoaseman potentiaalienergia ja

$$U^{\text{harm}} = \frac{1}{4} \sum_{\substack{\mathbf{R}\mathbf{R}' \\ \mu,\nu=x,y,z}} [u_\mu(\mathbf{R}) \leftrightarrow u_\mu(\mathbf{R}')] \phi_{\mu\nu}(\mathbf{R} \leftrightarrow \mathbf{R}') \\ \times [u_\nu(\mathbf{R}) \leftrightarrow u_\nu(\mathbf{R}')] \\ \phi_{\mu\nu}(\mathbf{r}) = \frac{\partial^2 \phi(\mathbf{r})}{\partial r_\mu \partial r_\nu}.$$

Mikäli emme ole kiinnostuneita kiteen tasapainotilaan liittyvistä suureista (kokonaisenergia, kokonaistilavuus, kokonaiskompressibiliteetti, . . .), voidaan vakio  $U^{\text{eq}}$  jättää pois. Tapana on kirjoittaa harmoninen potentiaali yleisempään muotoon

$$U^{\text{harm}} = \frac{1}{2} \sum_{\substack{\mathbf{R}\mathbf{R}' \\ \mu\nu}} u_\mu(\mathbf{R}) D_{\mu\nu}(\mathbf{R} \leftrightarrow \mathbf{R}') u_\nu(\mathbf{R}').$$

Aikaisempi lauseke saadaan, kun asetetaan

$$D_{\mu\nu}(\mathbf{R} \leftrightarrow \mathbf{R}') = \delta_{\mathbf{R}\mathbf{R}'} \sum_{\mathbf{R}''} \phi_{\mu\nu}(\mathbf{R} \leftrightarrow \mathbf{R}'') \leftrightarrow \phi_{\mu\nu}(\mathbf{R} \leftrightarrow \mathbf{R}').$$

#### Klassisen kiteen lämpökapasiteetti

Kiteen  $N$  ionin muodostaman  $3N$ -ulotteisen klassisen faasiavaruuden tilavuuselementti on

$$d, = \prod_{\mathbf{R}} \frac{1}{h} du(\mathbf{R}) d\mathbf{P}(\mathbf{R}) = \prod_{\mathbf{R},\mu} \frac{1}{h}, du_\mu(\mathbf{R}) dP_\mu(\mathbf{R})$$

ja kanoninen tilasumma

$$Z = \int d, e^{-\beta H}.$$

Kokonaisenergia  $E$  on silloin

$$E = \frac{1}{Z} \int d, e^{-\beta H} H = \leftrightarrow \frac{\partial}{\partial \beta} \ln Z.$$

Kun tehdään muuttujan vaihdokset

$$\mathbf{u}(\mathbf{R}) = \beta^{-1/2} \bar{\mathbf{u}}(\mathbf{R}) \\ \mathbf{P}(\mathbf{R}) = \beta^{-1/2} \bar{\mathbf{P}}(\mathbf{R})$$

voidaan tilasumma kirjoittaa muotoon

$$Z = \int d, \exp \left[ \leftrightarrow \beta \left( \sum \frac{\mathbf{P}(\mathbf{R})^2}{2M} + U^{\text{eq}} + U^{\text{harm}} \right) \right] \\ = e^{-\beta U^{\text{eq}}} \beta^{-3N} \int \prod_{\mathbf{R}} \frac{1}{h} d\bar{\mathbf{u}}(\mathbf{R}) d\bar{\mathbf{P}}(\mathbf{R}) \times \\ \exp \left[ \leftrightarrow \sum \frac{\bar{\mathbf{P}}(\mathbf{R})^2}{2M} \leftrightarrow \frac{1}{2} \sum \bar{u}_\mu(\mathbf{R}) D_{\mu\nu}(\mathbf{R} \leftrightarrow \mathbf{R}') \bar{u}_\nu(\mathbf{R}') \right]$$

Koska kaikki lämpötilariippuvuus on integraalin ulkopuolella, voidaan energia laskea helposti

$$E = \leftrightarrow \frac{\partial}{\partial \beta} \ln(e^{-\beta U^{\text{eq}}} \beta^{-3N} \times \text{vakio}) \\ = U^{\text{eq}} + 3Nk_B T.$$

Lämpökapasiteetti on

$$C_v = \frac{\partial E}{\partial T} = 3Nk_B.$$

Tämä kidevärähtelyistä aiheutuva lämpökapasiteetin lauseke tunnetaan *Dulong-Petit'n lakina*. Kokeellisesti

- matalissa lämpötiloissa kiinteän aineen lämpökapasiteetti on pienempi kuin Dulong-Petit'n lain antama lämpökapasiteetti. Lähestyttäessä lämpötilaa  $T = 0$  lämpökapasiteetti lähestyy nollaa.
- suuremmillakaan lämpötiloilla mitatut lämpökapasiteetit eivät lähesty tarkasti Dulong-Petit'n rajaa.

#### Harmonisen kiteen normaalimoodit

*Yksiulotteinen yksiatominen Bravais'n hila*

Jos yksiulotteisen Bravais'n hilan pisteiden välimatka on  $a$ , niin hilapisteet ovat  $na$ ,  $n$  kokonaisluku. Kuhunkin hilapisteeseen  $na$  liittyy yksi atomi.

Oletetaan, että tässä yksiulotteisessa ketjussa vain lähimmät naapurit vuorovaikuttavat keskenään. Jos merkitään

$$K = \phi''(x),$$

niin kiteen harmoninen potentiaali on silloin

$$U^{\text{harm}} = \frac{1}{2} K \sum_n [u(na) \leftrightarrow u((n+1)a)]^2.$$

Klassiset liikeyhtälöt ovat

$$M \ddot{u}(na) = \leftrightarrow \frac{\partial U^{\text{harm}}}{\partial u(na)} \\ = \leftrightarrow K [2u(na) \leftrightarrow u((n \leftrightarrow 1)a) \leftrightarrow u((n+1)a)].$$

Oletetaan, että hilan  $N$  pistettä muodostavat renkaan, t.s. siirtymät toteuttavat reunaehdot

$$u((N+1)a) = u(a); \quad u(0) = u(Na).$$

Etsitään muotoa

$$u(na, t) \propto e^{i(kna - \omega t)}$$

olevia ratkaisuja. Jotta reunaehdot olisivat voimassa, täytyy olla

$$e^{ikNa} = 1.$$

Tästä nähdään, että sallitut suureen  $k$  arvot ovat

$$k = \frac{2\pi}{a} \frac{n}{N}, \quad n \text{ kokonaisluku.}$$

Sijoittamalla eksponenttiyrite liikeyhtälöihin nähdään, että kulmanopeuden  $\omega$  on toteutettava relaatio

$$\omega(k) = \sqrt{\frac{2K(1 \mp \cos ka)}{M}} = 2\sqrt{\frac{K}{M}} \left| \sin \frac{1}{2}ka \right|.$$

Ratkaisut esittävät renkaassa vaihenopeudella  $c = \omega/k$  ja ryhmänopeudella  $v = \partial\omega/\partial k$  etenevää aaltoa. Jos aallonpituus on suuri eli aaltovektori  $k$  pieni, niin dispersiorelaatio

$$\omega = \left( a \sqrt{\frac{K}{M}} \right) k$$

on lineaarinen. Tällöin vaihe- ja ryhmänopeus ovat yhtä suuria.

*Yksiulotteinen kannallinen hila*

Oletetaan että alkeiskopissa on kaksi atomia. Olkoot ionien tasapainoasemat  $na$  ja  $na + d$ , missä  $d \leq a/2$ .

Merkitään ionien poikkeamia näistä tasapainoasemista vastaavasti symboleilla  $u_1(na)$  ja  $u_2(na)$ .

Yksinkertaisuuden vuoksi oletetaan, että atomien massat ovat samat. Lähinaapurien aiheuttama harmoninen vuorovaikutus on

$$U^{\text{harm}} = \frac{K}{2} \sum_n [u_1(na) \mp u_2(na)]^2 + \frac{G}{2} \sum_n [u_2(na) \mp u_1((n+1)a)]^2,$$

missä  $K$  kuvaa ionien  $na$  ja  $na + d$  sekä  $G$  ionien  $na + d$  ja  $(n+1)a$  välistä vuorovaikutusta.

Klassiset liikeyhtälöt ovat

$$\begin{aligned} M\ddot{u}_1(na) &= \mp \frac{\partial U^{\text{harm}}}{\partial u_1(na)} \\ &= \mp K[u_1(na) \mp u_2(na)] \\ &\quad \mp G[u_1(na) \mp u_2((n+1)a)] \\ M\ddot{u}_2(na) &= \mp \frac{\partial U^{\text{harm}}}{\partial u_2(na)} \\ &= \mp K[u_2(na) \mp u_1(na)] \\ &\quad \mp G[u_2(na) \mp u_1((n+1)a)]. \end{aligned}$$

Etsitään jälleen muotoa

$$\begin{aligned} u_1(na) &= \epsilon_1 e^{i(kna - \omega t)} \\ u_2(na) &= \epsilon_2 e^{i(kna - \omega t)} \end{aligned}$$

olevia ratkaisuja. Sijoittamalla nämä liikeyhtälöihin saadaan lineaarinen homogeeninen yhtälöryhmä

$$\begin{aligned} [M\omega^2 \mp (K+G)]\epsilon_1 + (K+Ge^{-ika})\epsilon_2 &= 0 \\ (K+Ge^{ika})\epsilon_1 + [M\omega^2 \mp (K+G)]\epsilon_2 &= 0. \end{aligned}$$

Ryhmällä on ei-triviaali ratkaisu vain, jos sen kerroindeterminanti on nolla. Tästä ehdosta saadaan kulmanopeudeksi

$$\omega^2 = \frac{K+G}{M} \pm \frac{1}{M} \sqrt{K^2 + G^2 + 2KG \cos ka}.$$

Tällöin amplitudien suhde on

$$\frac{\epsilon_1}{\epsilon_2} = \mp \frac{K+Ge^{ika}}{K+Ge^{-ika}}.$$

Jokaista sallittua aaltovektorin  $k$  arvoa ( $N$  kpl) kohti saadaan siis *kaksi* ratkaisua. Kaiken kaikkiaan normaalimoodia on nyt  $2N$  kappaletta.

Tarkastellaan erilaisia rajatapauksia.

*Tapaus 1.*  $k \ll \pi/a$

Moodien kulmanopeudet ovat nyt

$$\begin{aligned} \omega &= \sqrt{\frac{2(K+G)}{M}} \mp \mathcal{O}((ka)^2) \\ \omega &= \sqrt{\frac{KG}{2M(K+G)}} (ka). \end{aligned}$$

Koska jälkimmäinen dispersiorelaatio on lineaarinen, sanotaan vastaavaa moodia *akustiseksi*. Edellisessä

moodissa  $\omega = \sqrt{2(K+G)/M}$ , kun  $k = 0$ . Koska tämä moodi voi pitkän aallonpituuden rajalla kytkeytyä sähkömagneettiseen säteilyyn, sanotaan sitä *optiseksi haaraksi*.

Pitkän aallonpituuden rajalla, kun  $k \approx 0$ , amplitudit toteuttavat relaation

$$\epsilon_1 = \mp \epsilon_2$$

ylemmän merkin vastatessa optista moodia ja alemman akustista moodia.

*Tapaus 2.*  $k = \pi/a$

Brillouinin vyöhykkeen rajalla moodit ovat

$$\begin{aligned}\omega &= \sqrt{\frac{2K}{M}}, \text{ optinen haara} \\ \omega &= \sqrt{\frac{2G}{M}}, \text{ akustinen haara.}\end{aligned}$$

Amplitudeille on vastaavasti voimassa

$$\epsilon_1 = \mp \epsilon_2.$$

*Tapaus 3.*  $K \gg G$

Dispersiorelaatiot ovat nyt

$$\begin{aligned}\omega &= \sqrt{\frac{2K}{M}} \left[ 1 + \mathcal{O}\left(\frac{G}{K}\right) \right] \\ \omega &= \sqrt{\frac{2G}{M}} \sin \frac{1}{2}ka \left[ 1 + \mathcal{O}\left(\frac{G}{K}\right) \right],\end{aligned}$$

ja amplitudit toteuttavat relaatiot

$$\epsilon_1 \approx \mp \epsilon_2.$$

Optisen haaran frekvenssi on nyt riippumaton aaltovektorista. Suuruudeltaan se vastaa jousivakiolla  $K$  toisiinsa kytketyn kahden samamassaisen atomin muodostaman molekyylin vibraatiofrekvenssiä. Akustinen haara puolestaan on sama kuin lineaarisen ketjun tapauksessakin.

*Tapaus 4.*  $K = G$

Nyt kyseessä on yksiatominen Bravais'n hila, jonka alkeiskopin pituus on  $a/2$ .

**Kolmiulotteinen yksiatominen Bravais'n hila**  
Matriisimerkintää käyttäen voidaan harmoninen potentiaali kirjoittaa kompaktimpaan muotoon

$$U^{\text{harm}} = \frac{1}{2} \sum_{\mathbf{R}\mathbf{R}'} \mathbf{u}(\mathbf{R}) \mathbf{D}(\mathbf{R} \Leftrightarrow \mathbf{R}') \mathbf{u}(\mathbf{R}').$$

Riippumatta ionien välisistä voimista matriisi  $\mathbf{D}(\mathbf{R} \Leftrightarrow \mathbf{R}')$  noudattaa tiettyjä symmetrioita:

$$1. D_{\mu\nu}(\mathbf{R} \Leftrightarrow \mathbf{R}') = D_{\nu\mu}(\mathbf{R}' \Leftrightarrow \mathbf{R})$$

Tämä ominaisuus nähdään vaihtamalla

derivointijärjestystä matriisin  $\mathbf{D}$  alkioiden määritelmässä

$$D_{\mu\nu}(\mathbf{R} \Leftrightarrow \mathbf{R}') = \left. \frac{\partial^2 U}{\partial u_\mu(\mathbf{R}) \partial u_\nu(\mathbf{R}')} \right|_{\mathbf{u}=\mathbf{0}}.$$

$$2. \mathbf{D}(\mathbf{R}) = \mathbf{D}(\Leftrightarrow \mathbf{R})$$

Tarkastellaan hilaa, jossa ionien poikkeamat

tasapainoasemasta ovat  $\mathbf{u}(\mathbf{R})$ . Vastaavassa invertoidussa

hilassa poikkeamat ovat  $\Leftrightarrow \mathbf{u}(\Leftrightarrow \mathbf{R})$ . Koska jokainen

Bravais'n hila on inversiosymmetrinen, täytyy molempien

hilojen energioiden olla samoja olivatpa poikkeamat

$\mathbf{u}(\mathbf{R})$  mitä tahansa, t.s.

$$\begin{aligned}U^{\text{harm}} &= \frac{1}{2} \sum_{\mathbf{R}\mathbf{R}'} \mathbf{u}(\mathbf{R}) \mathbf{D}(\mathbf{R} \Leftrightarrow \mathbf{R}') \mathbf{u}(\mathbf{R}') \\ &= \frac{1}{2} \sum_{\mathbf{R}\mathbf{R}'} (\Leftrightarrow \mathbf{u}(\Leftrightarrow \mathbf{R})) \mathbf{D}(\mathbf{R} \Leftrightarrow \mathbf{R}') (\Leftrightarrow \mathbf{u}(\Leftrightarrow \mathbf{R}')) \\ &= \frac{1}{2} \sum_{\mathbf{R}\mathbf{R}'} \mathbf{u}(\mathbf{R}) \mathbf{D}(\mathbf{R}' \Leftrightarrow \mathbf{R}) \mathbf{u}(\mathbf{R}'),\end{aligned}$$

missä  $\mathbf{u}(\mathbf{R})$  on mielivaltainen. Tämä on voimassa vain, jos

$$\mathbf{D}(\mathbf{R} \Leftrightarrow \mathbf{R}') = \mathbf{D}(\mathbf{R}' \Leftrightarrow \mathbf{R}).$$

Symmetrian 1 perusteella on lisäksi voimassa

$$D_{\mu\nu}(\mathbf{R} \Leftrightarrow \mathbf{R}') = D_{\nu\mu}(\mathbf{R} \Leftrightarrow \mathbf{R}'),$$

eli matriisi  $\mathbf{D}$  on symmetrinen.

$$3. \sum_{\mathbf{R}} \mathbf{D}(\mathbf{R}) = \mathbf{0}$$

Siirretään jokainen ioni  $\mathbf{R}$  paikkaan  $\mathbf{R} + \mathbf{d}$ . Tämä on

täsmälleen sama kuin koko hilaa siirrettäisiin vektorin  $\mathbf{d}$

verran. Siirretyn hilan ja alkuperäisen tasapainoasemassa

olevan hilan potentiaalienergiat ovat samoja (0), eli

$$\begin{aligned}0 &= \sum_{\substack{\mathbf{R}\mathbf{R}' \\ \mu\nu}} d_\mu D_{\mu\nu}(\mathbf{R} \Leftrightarrow \mathbf{R}') d_\nu \\ &= \sum_{\mu\nu} N d_\mu d_\nu \left( \sum_{\mathbf{R}} D_{\mu\nu}(\mathbf{R}) \right).\end{aligned}$$

Koska vektori  $\mathbf{d}$  on mielivaltainen, täytyy olla voimassa

$$\sum_{\mathbf{R}} \mathbf{D}(\mathbf{R}) = \mathbf{0}.$$



Klassiset liikeyhtälöt

$$M \ddot{u}_\mu(\mathbf{R}) = \Leftrightarrow \frac{\partial U^{\text{harm}}}{\partial u_\mu(\mathbf{R})} = \Leftrightarrow \sum_{\mathbf{R}'} D_{\mu\nu}(\mathbf{R} \Leftrightarrow \mathbf{R}') u_\nu(\mathbf{R}'),$$

tai matriisimuodossa

$$M \ddot{\mathbf{u}}(\mathbf{R}) = \Leftrightarrow \sum_{\mathbf{R}'} \mathbf{D}(\mathbf{R} \Leftrightarrow \mathbf{R}') \mathbf{u}(\mathbf{R}')$$

muodostavat  $3N$  yhtälön ryhmän. Etsitään jälleen muotoa

$$\mathbf{u}(\mathbf{R}, t) = \boldsymbol{\epsilon} e^{i(\mathbf{k} \cdot \mathbf{R} - \omega t)}$$

olevia ratkaisuja. Tässä *polarisaatiovektori*  $\boldsymbol{\epsilon}$  ilmoittaa ionien liikkeen suunnan. Vaaditaan edelleen, että ratkaisut toteuttavat jokaista primitiivivektoria  $\mathbf{a}_i$  kohti Born-von Karmanin reunaehdot

$$\mathbf{u}(\mathbf{R} + N_i \mathbf{a}_i) = \mathbf{u}(\mathbf{R}),$$

alkeiskoppien kokonaismäärän ollessa  $N = N_1 N_2 N_3$ . Nämä ehdot toteutuvat vain jos aaltovektori  $\mathbf{k}$  on muotoa

$$\mathbf{k} = \frac{n_1}{N_1} \mathbf{b}_1 + \frac{n_2}{N_2} \mathbf{b}_2 + \frac{n_3}{N_3} \mathbf{b}_3.$$

Tässä vektorit  $\mathbf{b}_i$  ovat käänteishilan primitiivivektoreita ja suureet  $n_i$  kokonaislukuja.

Nähdään, että erillisiä ratkaisuja saadaan vain, jos  $\mathbf{k}$  on rajoitettu 1. Brillouinin vyöhykkeeseen, t.s. sallittuja aaltovektorin arvoja on täsmälleen  $N$  kappaletta. Sijoitetaan yrite liikeyhtälöihin, jolloin saadaan

$$M \omega^2 \boldsymbol{\epsilon} = \mathbf{D}(\mathbf{k}) \boldsymbol{\epsilon}, \quad (*)$$

missä

$$\mathbf{D}(\mathbf{k}) = \sum_{\mathbf{R}} \mathbf{D}(\mathbf{R}) e^{-i\mathbf{k} \cdot \mathbf{R}}$$

on n.s. *dynaaminen matriisi*. Jokaista sallittua arvoa  $\mathbf{k}$  kohti saadaan yhtälön (\*) ratkaisuna kolme omina-arvoa ja ominaisvektoria. Normaalimoodoja on siis kaikkiaan  $3N$  kappaletta.

Matriisin  $\mathbf{D}(\mathbf{R})$  symmetriaominaisuuksia hyväksikäyttäen voidaan dynaaminen matriisi kirjoittaa muotoon

$$\begin{aligned} \mathbf{D}(\mathbf{k}) &= \frac{1}{2} \sum_{\mathbf{R}} \mathbf{D}(\mathbf{R}) [e^{-i\mathbf{k} \cdot \mathbf{R}} + e^{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{R}} \Leftrightarrow 2] \\ &= \sum_{\mathbf{R}} \mathbf{D}(\mathbf{R}) [\cos(\mathbf{k} \cdot \mathbf{R}) \Leftrightarrow 1]. \end{aligned}$$

Dynaaminen matriisi on siis

$$\mathbf{D}(\mathbf{k}) = \Leftrightarrow 2 \sum_{\mathbf{R}} \mathbf{D}(\mathbf{R}) \sin^2\left(\frac{1}{2} \mathbf{k} \cdot \mathbf{R}\right).$$

Nähdään, että  $\mathbf{D}(\mathbf{k})$  on reaalinen ja parillinen aaltovektorin  $\mathbf{k}$  funktio. Koska  $\mathbf{D}(\mathbf{R})$  on symmetrinen, on myös  $\mathbf{D}(\mathbf{k})$  symmetrinen. Kirjoitetaan yhtälö (\*) muotoon

$$\mathbf{D}(\mathbf{k}) \boldsymbol{\epsilon}_s(\mathbf{k}) = \lambda_s(\mathbf{k}) \boldsymbol{\epsilon}_s(\mathbf{k}).$$

Reaalisen symmetrisen matriisin ominaisarvoina suureet  $\lambda_s(\mathbf{k})$  ovat reaalisia ja ominaisvektorit  $\boldsymbol{\epsilon}_s(\mathbf{k})$  voidaan ortonormittaa, t.s.

$$\boldsymbol{\epsilon}_s(\mathbf{k}) \cdot \boldsymbol{\epsilon}_{s'}(\mathbf{k}) = \delta_{ss'}, \quad s, s' = 1, 2, 3.$$

Kolmen normaalimoodin polarisaatiot ovat  $\boldsymbol{\epsilon}_s(\mathbf{k})$  ja kulmanopeudet vastaavasti

$$\omega_s(\mathbf{k}) = \sqrt{\frac{\lambda_s(\mathbf{k})}{M}}.$$

Oletetaan nyt, että ionien välinen vuorovaikutus pienenee nopeasti etäisyyden kasvaessa. Tarkasti ottaen oletetaan, että

$$\lim_{\mathbf{R} \rightarrow \infty} \mathbf{D}(\mathbf{R}) = \mathcal{O}(R^{-5}).$$

Tällöin pitkillä aallonpituuksilla, t.s. kun  $\mathbf{k} \approx \mathbf{0}$ , on voimassa

$$\sin^2\left(\frac{1}{2} \mathbf{k} \cdot \mathbf{R}\right) \approx \left(\frac{1}{2} \mathbf{k} \cdot \mathbf{R}\right)^2$$

ja

$$\mathbf{D}(\mathbf{k}) \approx \Leftrightarrow \frac{k^2}{2} \sum_{\mathbf{R}} (\hat{\mathbf{k}} \cdot \mathbf{R})^2 \mathbf{D}(\mathbf{R}).$$

Olkoot  $c_s(\hat{\mathbf{k}})^2$  matriisin

$$\Leftrightarrow \frac{1}{2M} \sum_{\mathbf{R}} (\hat{\mathbf{k}} \cdot \mathbf{R})^2 \mathbf{D}(\mathbf{R})$$

ominaisarvot. Nähdään, että pienillä aaltovektorin arvoilla frekvenssi on

$$\omega_s(\mathbf{k}) = c_s(\hat{\mathbf{k}}) k.$$

Kaikkien kolmen moodin dispersio on siis lineaarinen aaltovektorin  $k$  funktio eli kaikki kolme moodia ovat

akustisia. Yleensä  $c_s(\hat{\mathbf{k}})$  ja siten myös  $\omega_s(\mathbf{k})$  riippuvat moodin  $s$  lisäksi myös aallon etenemissuunnasta  $\hat{\mathbf{k}}$ .

### Kolmiulotteinen kannallinen hila

Menetellään täsmälleen samoin kuin yksiulotteisen kannallisen hilan tapauksessa. Oletetaan, että alkeiskopissa olevien ionien määrä on  $p$ . Jokainen alkeiskopin ioni lisää yhden vapausasteen, joten tietyllä aaltovektorin  $\mathbf{k}$  arvolla moodien kokonaislukumäärä on  $3p$ . Vastaavat frekvenssit ovat  $\omega_s^i(\mathbf{k})$ , missä nyt  $s = 1, 2, 3$  ja  $i = 1, 2, \dots, p$ . Vastaavat poikkeamat ovat

$$\mathbf{u}_s^i(\mathbf{R}, t) = \boldsymbol{\epsilon}_s^i(\mathbf{k}) e^{i(\mathbf{k} \cdot \mathbf{R} - \omega_s^i(\mathbf{k})t)}.$$

Polarisaatiot eivät enää ole ortogonaalisia vaan toteuttavat relaation

$$\sum_{i=1}^p \boldsymbol{\epsilon}_s^{i*}(\mathbf{k}) \cdot \boldsymbol{\epsilon}_{s'}^i(\mathbf{k}) = \delta_{ss'}.$$

Analogisesti yksiulotteisen hilan kanssa nyt kolme moodeista on akustista ja loput  $3(p-1)$  moodia optista.

### Kvanttimekaaninen käsittely

Tarkastellaan kidehilaa kuvaavaa harmonista Hamiltonin operaattoria

$$\begin{aligned} H^{\text{harm}} &= \sum_{\mathbf{R}} \frac{1}{2M} P(\mathbf{R})^2 \\ &+ \frac{1}{2} \sum_{\mathbf{R}\mathbf{R}'} \mathbf{u}(\mathbf{R}) D(\mathbf{R} \Leftrightarrow \mathbf{R}') \mathbf{u}(\mathbf{R}'). \end{aligned}$$

Olkoot  $\omega_s(\mathbf{k})$  ja  $\boldsymbol{\epsilon}_s(\mathbf{k})$  vastaavan klassisen hilan normaalimoodien taajuudet ja polarisaatiot.

Määritellään operaattori  $a_{\mathbf{k}_s}$  siten, että

$$\begin{aligned} a_{\mathbf{k}_s} &= \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_{\mathbf{R}} e^{-i\mathbf{k} \cdot \mathbf{R}} \boldsymbol{\epsilon}_s(\mathbf{k}) \cdot \\ &\left[ \sqrt{\frac{M\omega_s(\mathbf{k})}{2\hbar}} \mathbf{u}(\mathbf{R}) + i \sqrt{\frac{1}{2\hbar M\omega_s(\mathbf{k})}} \mathbf{P}(\mathbf{R}) \right]. \end{aligned}$$

Operaattorin  $a_{\mathbf{k}_s}$  Hermiten konjugaatti  $a_{\mathbf{k}_s}^\dagger$  on

$$\begin{aligned} a_{\mathbf{k}_s}^\dagger &= \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_{\mathbf{R}} e^{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{R}} \boldsymbol{\epsilon}_s(\mathbf{k}) \cdot \\ &\left[ \sqrt{\frac{M\omega_s(\mathbf{k})}{2\hbar}} \mathbf{u}(\mathbf{R}) \Leftrightarrow i \sqrt{\frac{1}{2\hbar M\omega_s(\mathbf{k})}} \mathbf{P}(\mathbf{R}) \right]. \end{aligned}$$

Operaattoria  $a_{\mathbf{k}_s}^\dagger$  sanotaan fononin luomisoperaattoriksi ja operaattoria  $a_{\mathbf{k}_s}$  fononin hävittämisoperaattoriksi. Käytetään paikan ja impulssin kanonisia kommutaatiorelaatioita

$$\begin{aligned} [u_\mu(\mathbf{R}), P_\nu(\mathbf{R}')] &= i\hbar \delta_{\mu\nu} \delta_{\mathbf{R}\mathbf{R}'} \\ [u_\mu(\mathbf{R}), u_\nu(\mathbf{R}')] &= [P_\mu(\mathbf{R}), P_\nu(\mathbf{R}')] = 0, \end{aligned}$$

identiteettejä

$$\sum_{\mathbf{R}} e^{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{R}} = \begin{cases} 0, & \mathbf{k} \text{ ei ole käänteishilavektori} \\ N, & \mathbf{k} \text{ on käänteishilavektori} \end{cases}$$

ja

$$\sum_{\mathbf{k}} e^{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{R}} = 0, \quad \mathbf{R} \neq 0$$

sekä täydellisen ortogonaalisen vektorijoukon ominaisuutta

$$\sum_{s=1}^3 [\boldsymbol{\epsilon}_s(\mathbf{k})]_\mu [\boldsymbol{\epsilon}_s(\mathbf{k})]_\nu = \delta_{\mu\nu}.$$

On suoraviivainen tehtävä osoittaa, että luomis- ja hävittämisoperaattorit noudattavat kommutaatiorelaatiota

$$\begin{aligned} [a_{\mathbf{k}_s}, a_{\mathbf{k}'_{s'}}^\dagger] &= \delta_{\mathbf{k}\mathbf{k}'} \delta_{ss'} \\ [a_{\mathbf{k}_s}, a_{\mathbf{k}'_{s'}}] &= [a_{\mathbf{k}_s}^\dagger, a_{\mathbf{k}'_{s'}}^\dagger] = 0. \end{aligned}$$

Operaattorit  $\mathbf{u}(\mathbf{R})$  ja  $\mathbf{P}(\mathbf{R})$  voidaan kirjoittaa luomis- ja hävittämisoperaattoreiden avulla muotoon

$$\begin{aligned} \mathbf{u}(\mathbf{R}) &= \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_{\mathbf{k}_s} \sqrt{\frac{\hbar}{2M\omega_s(\mathbf{k})}} (a_{\mathbf{k}_s} + a_{-\mathbf{k}_s}^\dagger) \times \\ &\boldsymbol{\epsilon}_s(\mathbf{k}) e^{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{R}} \\ \mathbf{P}(\mathbf{R}) &= \frac{\Leftrightarrow i}{\sqrt{N}} \sum_{\mathbf{k}_s} \sqrt{\frac{\hbar M\omega_s(\mathbf{k})}{2}} (a_{\mathbf{k}_s} \Leftrightarrow a_{-\mathbf{k}_s}^\dagger) \times \\ &\boldsymbol{\epsilon}_s(\mathbf{k}) e^{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{R}}. \end{aligned}$$

Hamiltonin operaattoriksi saadaan nyt

$$H = \sum_{\mathbf{k}_s} \hbar\omega_s(\mathbf{k}) (a_{\mathbf{k}_s}^\dagger a_{\mathbf{k}_s} + \frac{1}{2}).$$

Tämä on yksinkertaisesti  $3N$  riippumattoman harmonisen oskillaattorin Hamiltonin operaattori, joten energiat ovat vastaavasti

$$E = \sum_{\mathbf{k}_s} (n_{\mathbf{k}_s} + \frac{1}{2}) \hbar \omega_s(\mathbf{k}).$$

Tässä suureet  $n_{\mathbf{k}_s}$  ovat miehityslukuoperaattorin  $\hat{n}_{\mathbf{k}_s} = a_{\mathbf{k}_s}^\dagger a_{\mathbf{k}_s}$  ominaisarvot, t.s.  $n_{\mathbf{k}_s} = 0, 1, 2, \dots$

### Einsteinin malli

Oletetaan, että kiteen jokainen ioni liikkuu samanlaisessa harmonisessa potentiaalikuopassa. Tällöin

$$H = \sum_{\mathbf{k}_s} \hbar \omega_E (a_{\mathbf{k}_s}^\dagger a_{\mathbf{k}_s} + \frac{1}{2}),$$

missä parametri

$$\omega_E \equiv \frac{k_B T_E}{\hbar}$$

on kaikille  $3N$  oskillaattorille yhteinen *Einsteinin taajuus* ja  $T_E$  sitä vastaava *Einsteinin lämpötila*

Yhden harmonisen oskillaattorin tilasumma on

$$\begin{aligned} Z_{\text{harm}}(\omega) &= \text{Tr} e^{-\beta \hbar \omega (a^\dagger a + \frac{1}{2})} = \sum_{n=0}^{\infty} e^{-\beta \hbar \omega (n + \frac{1}{2})} \\ &= e^{-\frac{1}{2} \beta \hbar \omega} \sum_n e^{-\beta \hbar \omega n} = \frac{e^{-\frac{1}{2} \beta \hbar \omega}}{1 - e^{-\beta \hbar \omega}} \\ &= \frac{1}{2 \sinh(\frac{1}{2} \beta \hbar \omega)}. \end{aligned}$$

Koska moodien lukumäärä on  $3N$ , on kanoninen tilasumma

$$\begin{aligned} Z &= \sum_{n_1=0}^{\infty} \sum_{n_2=0}^{\infty} \dots \sum_{n_{3N}=1}^{\infty} e^{-\beta \hbar \omega_E \sum_{j=1}^{3N} (n_j + \frac{1}{2})} \\ &= \prod_{j=1}^{3N} \sum_{n=0}^{\infty} e^{-\beta \hbar \omega_E (n + \frac{1}{2})} = Z_{\text{harm}}^{3N}(\omega_E) \\ &= \left[ 2 \sinh\left(\frac{T_E}{2T}\right) \right]^{-3N}. \end{aligned}$$

Lämpökapasiteetti on

$$\begin{aligned} C_V &= \frac{\partial E}{\partial T} = \Leftrightarrow \frac{\partial}{\partial T} \frac{\partial}{\partial \beta} \ln Z = \frac{\partial}{\partial T} \left( k_B T^2 \frac{\partial \ln Z}{\partial T} \right) \\ &= k_B T \frac{\partial^2}{\partial T^2} T \ln Z = 3N k_B \frac{(T_E/2T)^2}{\sinh^2(T_E/2T)}. \end{aligned}$$

### Debyen malli

Eksaktissa ratkaisussa jouduttaisiin laskemaan tilasumma

$$\begin{aligned} Z &= \text{Tr} e^{-\beta \sum_{\mathbf{k}_s} \hbar \omega_s(\mathbf{k}) (a_{\mathbf{k}_s}^\dagger a_{\mathbf{k}_s} + \frac{1}{2})} \\ &= \sum_{\{n_{\mathbf{k}_s}=0\}}^{\infty} e^{-\beta \sum_{\mathbf{k}_s} \hbar \omega_s(\mathbf{k}) (n_{\mathbf{k}_s} + \frac{1}{2})}, \end{aligned}$$

joka puolestaan edellyttäisi dispersioiden  $\omega_s(\mathbf{k})$  tuntemusta. Käytännössä tyydytään useimmiten, normaalitilanteissa melko realistiseen, *Debyen malliin*:

- Alhaisessa lämpötilassa vain matalaenergistien fononien kontribuutio on merkittävä, joten
  - huomioidaan vain akustiset moodit: 2 transversaalista ja 1 longitudinaalinen.
  - otetaan akustisista moodeista mukaan vain pieniin  $k$ :n arvoihin liittyvät fononit, jolloin voidaan käyttää lineaarisia dispersioita

$$\begin{aligned} \omega_l(k) &= c_l k \\ \omega_t(k) &= c_t k. \end{aligned}$$

- Katkaistaan spektrit *Debyen taajuudelta*

$$\omega_D \equiv \frac{k_B T_D}{\hbar},$$

missä  $T_D$  on vastaava *Debyen lämpötila*.

Kussakin moodissa  $j$  on tilojen tiheys

$$dN_j = \left( \frac{L}{2\pi} \right)^3 4\pi k^2 dk = \frac{V}{2\pi^2 c_j^3} \omega^2 d\omega.$$

Kokonaistiheys on siten

$$dN = \frac{V}{2\pi^2} \left( \frac{2}{c_t^3} + \frac{1}{c_l^3} \right) \omega^2 d\omega.$$

Koska moodien kokonaismäärä on

$$3N = \int_{\omega=0}^{\omega_D} dN = \frac{V}{6\pi^2} \left( \frac{2}{c_t^3} + \frac{1}{c_l^3} \right) \omega_D^3$$

saadaan Debyen lämpötilaksi

$$\omega_D^3 = \frac{N}{V} 18\pi^2 \left( \frac{2}{c_t^3} + \frac{1}{c_l^3} \right)^{-1}$$

ja vastaavasti tilatiheydeksi

$$dN(\omega) = \frac{9N}{\omega_D^3} \omega^2 d\omega \quad (\omega < \omega_D).$$

Kanoninen partitiofunktio on

$$\begin{aligned} Z &= \sum_{n_1=0}^{\infty} \sum_{n_2=0}^{\infty} \dots \sum_{n_{3N}=0}^{\infty} e^{-\beta \sum \mathbf{k}_s \hbar \omega_s(\mathbf{k}) (n_{\mathbf{k}_s} + \frac{1}{2})} \\ &= \prod_{\mathbf{k}_s} \frac{e^{-\frac{1}{2} \beta \hbar \omega_s(\mathbf{k})}}{1 \mp e^{-\beta \hbar \omega_s(\mathbf{k})}}, \end{aligned}$$

josta vapaaksi energiaksi saadaan

$$F = \underbrace{\sum_{\mathbf{k}_s} \frac{1}{2} \hbar \omega_s(\mathbf{k})}_{0\text{-piste-energia}} + k_B T \sum_{\mathbf{k}_s} \ln [1 \mp e^{-\beta \hbar \omega_s(\mathbf{k})}]$$

eli

$$F = F_0 + k_B T \frac{9N}{\omega_D^3} \int_0^{\infty} d\omega \omega^2 \ln [1 \mp e^{-\beta \hbar \omega}].$$

Koska  $S = \mp \frac{\partial F}{\partial T}$  ja  $C_V = T \frac{\partial S}{\partial T}$ , on  $C_V = \mp T \frac{\partial^2 F}{\partial T^2}$ , jolloin

$$C_V = 3Nk_B f_D \left( \frac{T_D}{T} \right).$$

Tässä

$$f_D(x) = \frac{3}{x^3} \int_0^x dy \frac{y^4 e^y}{(e^y \mp 1)^2}$$

on ns. *Debyen funktio*.

Tyypillisiä Debye-lämpötiloja

	$T_D$
Au	170
Cu	315
Fe	420
Cr	460
B	1250
C (timantti)	1860

**Huom.** Mitä suurempi  $T_D$  sitä jäykempi, kovempi, kide.

$C_V$ :n käyttäytyminen:

$T \rightarrow \infty$

Koska

$$f_D(x) \xrightarrow{x \rightarrow 0} \frac{3}{x^3} \int_0^x dy y^2 = 1,$$

on

$$C_V \rightarrow 3Nk_B,$$

eli päädytään Dulong-Petit'n lämpökapasiteettiin.

$T \rightarrow 0$

Koska

$$f_D(x) \xrightarrow{x \rightarrow \infty} \frac{3}{x^3} \int_0^{\infty} dy \frac{y^4 e^y}{(e^y \mp 1)^2} = \frac{\text{vakio}}{x^3},$$

saadaan

$$C_V(T) \rightarrow \text{vakio} \times T^3 = \frac{12\pi^4}{5} Nk_B \left( \frac{T}{T_D} \right)^3.$$

## Diatominen ideaalikaasu

Luokitellaan kaksiatomiset molekyylit

- homopolaarisiin (sama-atomiset), esim.  $\text{H}_2$ ,  $\text{N}_2$ ,  $\text{O}_2$ ,  
..., ja
- heteropolaarisiin (eriatomiset), esim.  $\text{CO}$ ,  $\text{NO}$ ,  $\text{HCl}$ ,  
...

Kaasun ollessa harvaa ovat molekyylien väliset vuorovaikutukset vähäisiä, joten ideaalikaasun tilanyhtälö on voimassa. Molekyylien sisäiset vapausasteet aiheuttavat kuitenkin muutoksia termisiin ominaisuuksiin (esim.  $C_V$ ).

Olettaen, että sisäisiin vapausasteisiin liittyvät moodit ovat toisistaan riippumattomia, voidaan molekyylin kokonais-Hamilton kirjoittaa summaksi

$$H \approx H^{\text{tr}} + H^{\text{rot}} + H^{\text{vibr}} + H^{\text{el}} + H^{\text{ydin}}.$$

Tässä

$$H^{\text{tr}} = \frac{\mathbf{p}^2}{2m} = \text{kineettinen energia}$$

$m = \text{molekyylin massa}$

$$H^{\text{rot}} = \frac{\mathbf{L}^2}{2I} = \text{rotaatioenergia}$$

$\mathbf{L} = \text{impulssimomentti}$   
 $I = \text{hitausmomentti}$

$$I = \sum_i m_i x_i^2 = \frac{m_1 m_2}{m_1 + m_2} d^2$$

*Esim.* H<sub>2</sub>-molekyyli

$$d = 0.75 \text{ \AA}$$

$$L = \hbar \sqrt{l(l+1)}, \quad l = 0, 1, 2, \dots$$

$$\frac{\hbar^2}{2Ik_B} = 85.41 \text{ K}$$

ominaisarvot

$$\frac{\hbar^2}{2I} l(l+1)$$

ovat  $(2l+1)$ -kertaisesti degeneroituneet

$$H^{\text{vibr}} = \hbar \omega_v \left( \hat{n} + \frac{1}{2} \right) = \text{vibraatioenergia}$$

Ytimien välimatkan  $d$   
 värähtelyvapausasteet vastaavat  
 pienillä amplitudeilla lineaarista  
 harmonista oskillaattoria.

$$\hat{n} = a^\dagger a = 0, 1, 2, \dots$$

Kukin energiataso on  
 degeneroitumaton

$$H^{\text{el}} = \text{elektroniset energiat}$$

- elektronien siirtyminen orbitaalilta toiselle
- ionisoituminen
- energiat  $\gtrsim 1 \text{ eV} \approx k_B 10^4 \text{ K}$
- normaaliolosuhteissa nämä vapausasteet ovat jäätyneet ja voidaan unohtaa.

$H^{\text{ydin}} =$  ytimien vapausasteisiin liittyvät energiat  
 normaaliolosuhteissa vain ydinspin-vapausasteet ovat kiinnostavia. Spin-degeneraatio on  $g_y = (2I_1 + 1)(2I_2 + 1)$ , missä  $I_1$  ja  $I_2$  ovat ytimien spinit

Energiatermit eivät kytkeenny mainittavasti, ts. tilan  $i$  energia  $E_i$  on

$$E_i \approx E_{\text{tr}} + E_{\text{rot}} + E_{\text{vibr}},$$

jolloin yhden molekyylin tilasumma on

$$\begin{aligned} Z_1 &= \sum_{\mathbf{p}} \sum_{l=0}^{\infty} \sum_{n=0}^{\infty} g_y (2l+1) \times \\ & e^{-\beta \frac{\mathbf{p}^2}{2m}} e^{-\beta \frac{\hbar^2}{2I} l(l+1)} e^{-\beta \hbar \omega_v (n + \frac{1}{2})} \\ &= Z^{\text{tr}} Z^{\text{rot}} Z^{\text{vibr}} Z^{\text{ydin}}, \end{aligned}$$

eli tilasumma faktorituu.

Yllä

$$Z^{\text{tr}} = \sum_{\mathbf{p}} e^{-\beta \frac{\mathbf{p}^2}{2m}} = \frac{V}{\lambda_T^3}$$

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

$$Z^{\text{rot}} = \sum_{l=0}^{\infty} (2l+1) e^{-\frac{T_r}{T} l(l+1)}$$

$$T_r = \frac{\hbar^2}{2Ik_B}$$

$$Z^{\text{vibr}} = \sum_{n=0}^{\infty} e^{-\beta \hbar \omega_v (n + \frac{1}{2})}$$

$$= \left[ 2 \sinh \frac{T_v}{2T} \right]^{-1}$$

$$T_v = \frac{\hbar \omega_v}{k_B}$$

$$Z^{y_{\text{din}}} = g_y = (2I_1 + 1)(2I_2 + 1).$$

Approksimatiivisesti (unohtaen tilojen moninkertaisen miehityksen)  $N$  molekyylin tilasumma on

$$Z_N = \frac{1}{N!} Z_1^N,$$

missä  $1/N!$  johtuu molekyylien identtisuudesta. Liitetään tämä tekijä translaatiosummaan.

Vapaa energia

$$F = \Leftrightarrow k_B T \ln Z_N$$

voidaan jakaa termeihin

$$F^{\text{tr}} = \Leftrightarrow k_B T \ln \left[ \frac{1}{N!} (Z^{\text{tr}})^N \right]$$

$$= \Leftrightarrow k_B T \ln \left[ \frac{1}{N!} V \left( \frac{2\pi m k_B T}{h^2} \right)^{\frac{3}{2} N} \right]$$

$$= \Leftrightarrow k_B T N \left[ \ln \frac{V}{N} + 1 + \frac{3}{2} \ln k_B T + \frac{3}{2} \ln \frac{2\pi m}{h^2} \right]$$

$$F^{\text{rot}} = \Leftrightarrow N k_B T \ln \left\{ \sum_{l=0}^{\infty} (2l+1) e^{-\frac{T_r}{T} l(l+1)} \right\}$$

$$F^{\text{vibr}} = N k_B T \ln \left[ 2 \sinh \frac{T_v}{2T} \right]$$

$$F_{y_{\text{din}}} = \Leftrightarrow N k_B T \ln g_y.$$

Sisäinen energia on

$$U = F + TS = F \Leftrightarrow T \frac{\partial F}{\partial T}$$

$$= \Leftrightarrow T^2 \frac{\partial}{\partial T} \left( \frac{F}{T} \right),$$

joten translaatiovapausasteisiin liittyvä sisäinen energia on

$$U^{\text{tr}} = \Leftrightarrow T^2 \frac{\partial}{\partial T} \left( \frac{F^{\text{tr}}}{T} \right) = N \frac{3}{2} k_B T$$

ja

$$C_V^{\text{tr}} = \frac{3}{2} N k_B$$

eli saadaan ideaalikaasutulos.

Koska ainoastaan  $F^{\text{tr}}$  riippuu tilavuudesta  $V$ , on paine

$$p = \Leftrightarrow \frac{\partial F}{\partial V} = \Leftrightarrow \frac{\partial F^{\text{tr}}}{\partial V} = \frac{N k_B T}{V},$$

ts. saadaan ideaalikaasun tilanyhtälö

$$pV = N k_B T.$$

### Rotaatio

Tyypillisiä rotaatiolämpötiloja:

Kaasu	$T_r$
H <sub>2</sub>	85.4
N <sub>2</sub>	2.9
NO	2.4
HCl	15.2
Cl <sub>2</sub>	0.36

Nähdään, että  $T_r \ll$  huoneen lämpötila.

$T \ll T_r$

Nyt

$$Z^{\text{rot}} = \sum_{l=0}^{\infty} (2l+1) e^{-\frac{T_r}{T} l(l+1)} \approx 1 + 3e^{-2\frac{T_r}{T}},$$

joten vastaava vapaa energia on

$$F^{\text{rot}} \approx \Leftrightarrow 3N k_B T e^{-2\frac{T_r}{T}}$$

ja sisäinen energia

$$U^{\text{rot}} = \Leftrightarrow T^2 \frac{\partial}{\partial T} \left( \frac{F^{\text{rot}}}{T} \right) \approx 6N k_B T_r e^{-2\frac{T_r}{T}}.$$

Rotaatioiden kontribuutio lämpökapasiteettiin on

$$C_V^{\text{rot}} \approx 12N k_B \left( \frac{T_r}{T} \right)^2 e^{-2\frac{T_r}{T}} \xrightarrow{T \rightarrow 0} 0.$$

$T \gg T_r$

Nyt

$$Z^{\text{rot}} \approx \int_0^{\infty} dl (2l+1) e^{-\frac{T_r}{T} l(l+1)}$$

$$= \Leftrightarrow \frac{T}{T_r} \int_0^{\infty} e^{-\frac{T_r}{T} l(l+1)} = \frac{T}{T_r},$$

jolloin vapaa energia on

$$F^{\text{rot}} \approx \Leftrightarrow N k_B T \ln \frac{T}{T_r}$$

ja sisäinen energia

$$U^{\text{rot}} \approx Nk_B T.$$

Kontribuutio lämpökapasiteettiin on

$$C_V^{\text{rot}} \approx Nk_B = f^{\text{rot}} \frac{1}{2} Nk_B,$$

eli rajalla  $T \gg T_r$  rotaatiovapausasteita on  $f^{\text{rot}} = 2$ .  
Tarkasti:

### Vibraatio

Tyypillisiä vibraatiolämpötiloja:

Kaasu	$T_v$
H <sub>2</sub>	6100
N <sub>2</sub>	3340
NO	2690
O <sub>2</sub>	2230
HCl	4140

Nähdään, että  $T_v \gg$  huoneen lämpötila.

$T \ll T_v$

Vapaa energia on

$$F^{\text{vibr}} = Nk_B T \ln \left[ e^{\frac{T_v}{2T}} (1 \Leftrightarrow e^{-\frac{T_v}{T}}) \right]$$

$$\approx \frac{1}{2} Nk_B T_v \Leftrightarrow Nk_B T e^{-\frac{T_v}{T}},$$

joten

$$C_V^{\text{vibr}} \approx Nk_B \left( \frac{T_v}{T} \right)^2 e^{-\frac{T_v}{T}}.$$

$T \gg T_v$

Tällöin vapaa energia on

$$F^{\text{vibr}} \approx Nk_B T \ln \frac{T_v}{T}$$

ja sisäinen energia vastaavasti

$$U^{\text{vibr}} \approx Nk_B T,$$

joten lämpökapasiteetti on

$$C_V^{\text{vibr}} \approx Nk_B.$$

Nähdään, että rajalla  $T \gg T_v$  vibraatioihin liittyy kaksi vapausastetta, kuten aina harmonisella oskillaattorilla ( $E = \langle T \rangle + \langle V \rangle = 2 \langle T \rangle$ ).

### Homopolaarisen molekyylin rotaatio

Ytimien identtisyteen liittyvät symmetriat on huomioitava.

Esim. H<sub>2</sub>-kaasu:

Ytimien spinit ovat

$$I_1 = I_2 = \frac{1}{2},$$

joten molekyylin kokonais-spin on

$$I = 0, 1.$$

Tarkastellaan näitä kahta tapausta:

↑↑	↑↓
$I = 1$	$I = 0$
$I_z = \Leftrightarrow 1, 0, 1$	$I_z = 0$
tripletti	singletti
ortovety	paravety
spinaaltofunktiot	spinaaltofunktio
symmetrisiä:	symmetrinen:
$ 1\ 1\rangle =  \uparrow\uparrow\rangle$	$ 0\ 0\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}} ( \uparrow\downarrow\rangle \Leftrightarrow  \downarrow\uparrow\rangle)$
$ 1\ 0\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}} ( \uparrow\downarrow\rangle +  \downarrow\uparrow\rangle)$	
$ 1\ \Leftrightarrow 1\rangle =  \downarrow\downarrow\rangle$	
Avaruusaaltofunktio	Avaruusaaltofunktio
antisymmetrinen:	symmetrinen:
$(\Leftrightarrow 1)^l = \Leftrightarrow 1$	$(\Leftrightarrow 1)^l = 1$

Vastaavat tilasummat ovat

$$Z_{\text{orto}} = \sum_{l=1,3,5,\dots} (2l+1) e^{-\frac{T_v}{T} l(l+1)}$$

$$Z_{\text{para}} = \sum_{l=0,2,4,\dots} (2l+1) e^{-\frac{T_v}{T} l(l+1)}$$

ja rotaatioihin liittyvä tasapainotilasumma

$$Z^{\text{rot}} = 3Z_{\text{orto}} + Z_{\text{para}}.$$

Alueella  $T \gg T_r$  törmäykset aiheuttavat konversioita orto- ja paratilojen välillä, joten systeemi on tasapainossa. Lisäksi  $Z_{\text{orto}} \approx Z_{\text{para}}$ , eli kaikki 4 spintilaa ovat yhtä todennäköisiä.

Alueella  $T \lesssim T_r$  saattaa kaasu jäädä *metastabiiliksi* orto- ja paravetyjen *seokseksi*, jossa spin-populaatiot ovat suhteessa 3 : 1. Tällöin on käytettävä tilasummaa

$$Z_N^{\text{rot}} = Z_{\text{orto}}^{\frac{3N}{4}} Z_{\text{para}}^{\frac{N}{4}}.$$

Sisäinen energia on tällöin

$$U^{\text{rot}} = \frac{3}{4} U^{\text{orto}} + \frac{1}{4} U^{\text{para}}$$

ja lämpökapasiteetti vastaavasti

$$C^{\text{rot}} = \frac{3}{4} C^{\text{orto}} + \frac{1}{4} C^{\text{para}}.$$

## Fermionisysteemejä

### Elektronikaasu

Ideaalinen fermikaasu on hyvä aproksimaatio mm. metallien johtavuuselektroneille.

Yksihiukkastilatiheys energian ollessa  $\epsilon_k = \frac{\hbar^2 k^2}{2m}$  on

$$\begin{aligned} \omega_1(\epsilon) &= V \frac{g_s}{4\pi^2} \left( \frac{2m}{\hbar^2} \right)^{3/2} \sqrt{\epsilon} \\ &= V 2\pi g_s \left( \frac{2m}{h^2} \right)^{3/2} \sqrt{\epsilon}. \end{aligned}$$

Tiheydeksi saadaan

$$\rho = \frac{\bar{N}}{V} = \frac{g_s}{4\pi^2} \left( \frac{2m}{\hbar^2} \right)^{3/2} \int_0^\infty d\epsilon \frac{\sqrt{\epsilon}}{e^{\beta(\epsilon-\mu)} + 1}.$$

Energia hiukasta kohti tulee olemaan

$$\bar{\epsilon} = \frac{E}{\bar{N}} = \frac{\int_0^\infty d\epsilon \frac{\epsilon^{3/2}}{e^{\beta(\epsilon-\mu)} + 1}}{\int_0^\infty d\epsilon \frac{\epsilon^{1/2}}{e^{\beta(\epsilon-\mu)} + 1}}.$$

### Degeneroitunut fermikaasu

Oletetaan, että  $k_B T \ll \mu$ .

Kirjoitetaan

$$\frac{1}{e^{\beta(\epsilon-\mu)} + 1} = \theta(\mu \Leftrightarrow \epsilon) + h(\epsilon \Leftrightarrow \mu),$$

missä

$$h(x) = \text{sign}(x) \frac{1}{e^{\beta|x|} + 1}.$$

Funktio  $h(x)$  poikkeaa nolasta vain kapealla alueella  $|x| \lesssim k_B T \ll \mu$ .

Lasketaan integraalia

$$\int_0^\infty d\epsilon \frac{\phi(\epsilon)}{e^{\beta(\epsilon-\mu)} + 1}$$



$$\begin{aligned}
&= \int_0^\infty d\epsilon \phi(\epsilon) [\theta(\mu \Leftrightarrow \epsilon) + h(\epsilon \Leftrightarrow \mu)] \\
&= \int_0^\mu d\epsilon \phi(\epsilon) + \int_0^\infty d\epsilon h(\epsilon) [\phi(\mu + \epsilon) \Leftrightarrow \phi(\mu \Leftrightarrow \epsilon)] \\
&\quad + \int_\mu^\infty d\epsilon h(\epsilon) \phi(\mu \Leftrightarrow \epsilon).
\end{aligned}$$

Viimeinen termi on kertalukua

$$h(\mu) = \frac{1}{e^{\mu/k_B T} + 1} \approx e^{-\mu/k_B T}$$

ja voidaan näin ollen jättää pois.

Jos  $\phi(\epsilon)$  on kyllin säännöllinen alueella  $\epsilon \approx \mu$ , voidaan kehittää

$$\phi(\mu + \epsilon) \Leftrightarrow \phi(\mu \Leftrightarrow \epsilon) \approx 2\phi'(\mu)\epsilon + 2\frac{1}{3!}\phi'''(\mu)\epsilon^3 + \dots$$

Tällöin

$$\begin{aligned}
&\int_0^\infty d\epsilon \frac{\phi(\epsilon)}{e^{\beta(\epsilon-\mu)} + 1} \\
&\approx \int_0^\mu d\epsilon \phi(\epsilon) \\
&\quad + 2\phi'(\mu)(k_B T)^2 \int_0^\infty dz \frac{z}{e^z + 1} \\
&\quad + 2\phi'''(\mu) \frac{1}{3!} (k_B T)^4 \int_0^\infty dz \frac{z^3}{e^z + 1} \\
&\quad + \dots
\end{aligned}$$

ja saamme *Sommerfeldin kehitelmän*

$$\begin{aligned}
\int_0^\infty d\epsilon \frac{\phi(\epsilon)}{e^{\beta(\epsilon-\mu)} + 1} &\approx \int_0^\mu d\epsilon \phi(\epsilon) + \frac{\pi^2}{6} (k_B T)^2 \phi'(\mu) \\
&\quad + \frac{7\pi^4}{360} (k_B T)^4 \phi'''(\mu) + \dots
\end{aligned}$$

**Lämpötila**  $T = 0$

Nyt

$$\bar{n}(\epsilon) = \theta(\mu \Leftrightarrow \epsilon)$$

ja  $h(x) = 0$ .

*Fermienergia* on

$$\epsilon_F = \mu = \frac{\hbar^2 k_F^2}{2m}$$

*Fermi-impulssi* on

$$p_F = \hbar k_F.$$

Tiheys on

$$\begin{aligned}
\rho &= \frac{g_s}{4\pi^2} \left( \frac{2m}{\hbar^2} \right)^{3/2} \int_0^\mu d\epsilon \sqrt{\epsilon} \\
&= \frac{g_s}{6\pi^2} \left( \frac{2m\epsilon_F}{\hbar^2} \right)^{3/2}
\end{aligned}$$

eli

$$\rho = \frac{g_s}{6\pi^2} k_F^3.$$

Elektroneille spindegeneraatiotekijä on  $g_s = 2 \cdot \frac{1}{2} + 1 = 2$ , joten

$$\rho = \frac{k_F^3}{3\pi^2}.$$

Energiaksi hiukasta kohti saadaan

$$\begin{aligned}
\bar{\epsilon} &= \epsilon_F \frac{\int_0^1 dx x^{3/2}}{\int_0^1 dx x^{1/2}} = \epsilon_F \frac{2/5}{2/3} \\
&= \frac{3}{5} \epsilon_F.
\end{aligned}$$

Kokonaisenergia on

$$E = \frac{3}{5} \epsilon_F N = \frac{3}{5} N \frac{\hbar^2}{2m} \left( \frac{6\pi^2 \rho}{g_s} \right)^{2/3}.$$

Koska

$$E = \text{vakio} \times N^{5/3} V^{-2/3},$$

niin

$$\Leftrightarrow p = \left( \frac{\partial E}{\partial V} \right)_N = \Leftrightarrow \frac{2}{3} \frac{E}{V}$$

eli

$$pV = \frac{2}{3} E.$$

**Metallin elektronikaasu**

Kun kirjoitetaan tiheys muotoon

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

ja määritellään laaduton luku

$$r_s = \frac{r_i}{a_0},$$

missä  $a_0$  on Bohrin radan säde

$$a_0 = \frac{4\pi\epsilon_0 \hbar^2}{me^2} = 0.529 \text{Å},$$

nähdään, että

$$\rho = \frac{1.613 \cdot 10^{30}}{r_s^3} \frac{1}{\text{m}^3}.$$

Metalleille on

$$1.9 \lesssim r_s \lesssim 5.6.$$

Fermi-aaltovektoriksi saadaan

$$k_F = \frac{1}{a_0 r_s} \sqrt[3]{\frac{9\pi}{4}} = \frac{1.92}{a_0 r_s}.$$

Ferminopeus on

$$\begin{aligned} v_F &= \frac{p_F}{m} = \frac{\hbar k_F}{m} = \frac{1.92 \hbar}{m a_0 r_s} \\ &= \frac{4.2 \cdot 10^6 \text{ m}}{r_s} \frac{\text{m}}{\text{s}}. \end{aligned}$$

Esim. alumiinissa on

$$v_F = 2029 \frac{\text{km}}{\text{s}} = \frac{c}{148}.$$

Fermilämpötila eli degeneraatiolämpötila  $T_F$  määritellään siten, että

$$k_B T_F = \epsilon_F.$$

Nyt

$$\epsilon_F = \underbrace{\frac{\hbar^2}{2ma_0^2}}_{\text{vetyatomin sidosenergia}} \left( \frac{1.92}{r_s} \right)^2 = \frac{3.69}{r_s^2} 13.6 \text{ eV}.$$

Koska

$$1 \text{ eV} = 11604 k_B \text{ K},$$

on

$$T_F = \left( \frac{1.92}{r_s} \right)^2 13.6 \cdot 11604 \text{ K}.$$

Alumiinille Fermilämpötila on  $T_F = 136\,000 \text{ K}$ .

Yleensäkin metalleille on

$$T \ll T_F,$$

joten metallien elektronikaasu on aina vahvasti degeneroitunut.

Ominaislämpö Olkoon nyt  $T > 0$ , mutta  $T \ll T_F$ . Tarvitaan  $\mu = \mu(T)$ , kun  $\frac{N}{V} = \rho$  tunnetaan.

Sommerfeldin kehitelmän avulla saamme

$$\begin{aligned} \frac{2}{3} \epsilon_F^{3/2} &= \frac{4\pi^2}{g_s} \left( \frac{\hbar^2}{2m} \right)^{3/2} \rho = \int_0^\infty d\epsilon \frac{\epsilon^{1/2}}{e^{\beta(\epsilon-\mu)} + 1} \\ &\approx \frac{2}{3} \mu^{3/2} + \frac{\pi^2}{12} (k_B T)^2 \frac{1}{\sqrt{\mu}} + \dots \end{aligned}$$

ja voimme kirjoittaa

$$\frac{2}{3} \mu^{3/2} \left[ 1 + \frac{\pi^2}{8} (k_B T)^2 \frac{1}{\epsilon_F^2} + \dots \right] = \frac{2}{3} \epsilon_F^{3/2}.$$

Tästä saamme kemialliselle potentiaalille lausekkeen

$$\mu(T) = \epsilon_F \left[ 1 \mp \frac{\pi^2}{12} \left( \frac{k_B T}{\epsilon_F} \right)^2 + \dots \right].$$

Käyttäen jälleen Sommerfeldin kehitelmää saamme

$$\begin{aligned} &\int_0^\infty d\epsilon \frac{\epsilon^{3/2}}{e^{\beta(\epsilon-\mu)} + 1} \\ &\approx \frac{2}{5} \mu^{5/2} + \frac{\pi^2}{4} (k_B T)^2 \sqrt{\mu} + \dots \\ &= \frac{2}{5} \epsilon_F^{5/2} \left[ 1 + \frac{5}{12} \pi^2 \left( \frac{k_B T}{\epsilon_F} \right)^2 \right] + \dots \end{aligned}$$

Nyt energia/hiukkanen on

$$\begin{aligned} \bar{\epsilon}(T) &= \frac{\int_0^\infty d\epsilon \frac{\epsilon^{3/2}}{e^{\beta(\epsilon-\mu)} + 1}}{\int_0^\infty d\epsilon \frac{\epsilon^{1/2}}{e^{\beta(\epsilon-\mu)} + 1}} \\ &= \frac{3}{5} \epsilon_F \left[ 1 + \frac{5}{12} \pi^2 \left( \frac{k_B T}{\epsilon_F} \right)^2 \right] \\ &= \frac{3}{5} \epsilon_F + \frac{\pi^2}{4} \frac{k_B^2 T^2}{\epsilon_F}. \end{aligned}$$

Ominaislämpö, joka voidaan kirjoittaa muotoon

$$\begin{aligned} C_V &= \frac{\partial N \bar{\epsilon}}{\partial T} = N \frac{\pi^2}{2} \frac{k_B^2}{\epsilon_F} T \\ &= N k_B \frac{\pi^2}{2} \frac{T}{T_F}, \end{aligned}$$

on pieni verrattuna esim. Maxwell-Boltzmannin kaasun ominaislämpöön ( $C_V = N k_B \frac{3}{2}$ ). Tämä on ymmärrettävää, sillä niiden hiukkasten lukumäärä, jotka voidaan eksitoida termisesti energialla  $\sim k_B T$  on Paulin kielto­säännöstä johtuen  $\ll$  MB- tai BE-kaasulla.

### Paulin paramagnetismi

Elektronin magneettinen momentti on

$$\boldsymbol{\mu} = \Leftrightarrow \frac{e}{m} \mathbf{s}$$

tai

$$\mu_z = \Leftrightarrow \mu_B \sigma_z,$$

missä

$$\mu_B = \frac{e\hbar}{2m} = 5.66 \cdot 10^{-5} \frac{\text{eV}}{\text{T}}$$

ja

$$\sigma_z = \frac{2}{\hbar} s_z = \pm 1.$$

Ulkoisessa magneettikentässä on elektronin energia

$$\epsilon_{\mathbf{p}\sigma_z} = \epsilon_{p\pm} = \frac{\mathbf{p}^2}{2m} \Leftrightarrow \mu_z B = \epsilon_{\mathbf{p}} + \mu_B B \sigma_z$$

kun elektronin kineettinen energia on

$$\epsilon_{\mathbf{p}} = \frac{\mathbf{p}^2}{2m}.$$

Käsitellään elektroneja edelleen vuorovaikuttamattomina, jolloin suurkanoninen tilasumma on kuten edellä, kunhan korvataan  $\epsilon_{\mathbf{p}} \rightarrow \epsilon_{\mathbf{p}} + \mu_B B \sigma_z$ .

Tilojen miehitysluvut ovat nyt

$$\bar{n}_{\mathbf{p}\sigma_z} = \bar{n}_{p\pm} = \frac{1}{e^{\beta(\epsilon_{\mathbf{p}} + \mu_B B \sigma_z - \mu)} + 1}.$$

Koska metallin elektronikaasu on voimakkaasti degeneroitunut ( $T \ll T_F$ ), tarkastellaan lämpötilaa  $T = 0$ .

Fermi-aaltovektorit määräytyvät ehdoista

$$\begin{aligned} \frac{\hbar^2 k_{F+}^2}{2m} + \mu_B B &= \mu \\ \frac{\hbar^2 k_{F-}^2}{2m} \Leftrightarrow \mu_B B &= \mu. \end{aligned}$$

Koska tiheys on

$$\rho = \frac{g_s}{6\pi^2} k_F^3,$$

ovat spin-populaatioiden tiheydet

$$\begin{aligned} \rho_+ &= \frac{k_{F+}^3}{6\pi^2} \\ \rho_- &= \frac{k_{F-}^3}{6\pi^2}. \end{aligned}$$

Jos magneettikentän voimakkuus on

$$B_0 = \frac{\epsilon_F}{\mu_B},$$

on magneettinen energia samaa kertalukua kuin fermienergia. Metalleilla  $\epsilon_F \approx 5\text{eV}$ , joten  $B_0 \approx 10^5\text{T}$ . Realistiset magneettikentät ovat siten  $\ll B_0$  ja voimme laskea pienen  $B$ :n rajalla. Merkitään

$$k_{F\pm} = k_F \pm \delta k_F,$$

jolloin

$$\begin{aligned} \frac{\hbar^2 k_{F\pm}^2}{2m} \pm \mu_B B &= \frac{\hbar^2 k_F^2}{2m} \pm \frac{\hbar^2 k_F}{m} \delta k_F \pm \mu_B B \\ &= \mu = \frac{\hbar^2 k_F^2}{2m}. \end{aligned}$$

Tästä saamme

$$\delta k_F = \Leftrightarrow \frac{m\mu_B}{\hbar^2 k_F} B$$

ja

$$\begin{aligned} \rho_{\pm} &= \frac{k_F^3}{6\pi^2} \pm \frac{k_F^2}{2\pi^2} \delta k_F \\ &= \frac{k_F^3}{6\pi^2} \mp \frac{k_F m \mu_B}{2\pi^2 \hbar^2} B. \end{aligned}$$

Suhteellinen polarisaatio on

$$\begin{aligned} r &\equiv \frac{\rho_+ \Leftrightarrow \rho_-}{\rho_+ + \rho_-} = \Leftrightarrow \frac{3m\mu_B}{\hbar^2 k_F^2} B \\ &= \Leftrightarrow \frac{3\mu_B}{2\epsilon_F} B. \end{aligned}$$

Magnetoituma tilavuusyksikköä kohti on

$$M = \frac{N}{V} \langle \mu_z \rangle = \Leftrightarrow \rho \mu_B \langle \sigma_z \rangle = \Leftrightarrow \rho \mu_B r$$

eli

$$M = \frac{3}{2} \rho \frac{\mu_B^2}{\epsilon_F} B.$$

Suskeptiivisuus on määritelmänsä mukaan

$$\chi = \frac{\partial M}{\partial H} = \mu_0 \frac{\partial M}{\partial B}.$$

Paulin paramagneettinen suskeptiivisuus on siten

$$\chi = \frac{3}{2} \mu_0 \rho \frac{\mu_B^2}{\epsilon_F}$$

edellyttäen, että  $T \ll T_F$  ja  $\mu_B B \ll \epsilon_F$ .

Alumiinille elektronitiheys on

$$\rho = 1.82 \cdot 10^{29} \text{ m}^{-3}$$

ja fermienergia

$$\epsilon_F = \left( \frac{1.92}{2.07} \right)^2 13.6 \text{ eV} = 11.7 \text{ eV}.$$

Suskeptiivisuus

$$\begin{aligned} \chi &= \frac{3}{2} \cdot 4\pi \cdot 10^{-7} \cdot 1.82 \cdot 10^{29} \cdot \frac{(5.66 \cdot 10^{-5})^2}{11.7} \\ &\quad \frac{\text{Vs}}{\text{Am}} \frac{1}{\text{m}^3} \frac{(\text{eV})^2}{\text{T}^2 \text{eV}} \\ &= 9.4 \cdot 10^{13} \frac{\text{eV Vs}}{\text{Am}^4} \left( \frac{\text{m}^2}{\text{Vs}} \right)^2 \\ &= 9.4 \cdot 10^{13} \cdot 1.6 \cdot 10^{-19} \\ &= 1.5 \cdot 10^{-5} \end{aligned}$$

on silloin pieni, sillä vain fermipinnan välittömässä läheisyydessä olevat elektronit voivat polarisoitua magneettisesti.

## Kaksiulotteinen elektronikaasu

Tarkastellaan elektronia, jonka liike on rajoitettu kaksiulotteiseen  $xy$ -tasoon. Magneetikentässä

$$\mathbf{B} = \nabla \times \mathbf{A},$$

liikuvan vuorovaikuttamattoman elektronin Hamilton on

$$H_0 = \frac{1}{2m} (\Pi_x^2 + \Pi_y^2),$$

missä

$$\mathbf{\Pi} = \Leftrightarrow \hbar \nabla + e\mathbf{A}$$

ja  $\mathbf{A}$  on vektoripotentialiaali.

Otetaan käyttöön *magneettinen pituus*

$$\ell_0 = \left( \frac{\hbar}{eB} \right)^{1/2}.$$

ja *syklotronifrekvenssi*

$$\omega_c = \frac{eB}{m}.$$

Oletetaan, että  $\mathbf{B}$  on  $z$ -akselin suuntainen.

Vektoripotentialille voidaan valita *Landau-mitta*

$$\mathbf{A} = (0, Bx, 0).$$

Tässä mitassa Hamiltonin operaattori on

$$H_0 = \frac{1}{2m} [p_x^2 + (p_y + eBx)^2].$$

Vastaavassa Schrödingerin yhtälössä muuttujat voidaan erottaa yritteellä

$$\phi = e^{ik_y y} \chi(x).$$

Funktion  $\chi(x)$  on toteutettava yhtälö

$$\Leftrightarrow \frac{\hbar^2}{2m} \chi'' + \frac{1}{2} m \omega_c^2 (x \Leftrightarrow X)^2 \chi = E \chi,$$

missä  $X = \Leftrightarrow k_y \ell_0^2$ . Tämä yhtälö kuvaa ilmeisestikin tasapainopisteen  $X$  suhteen jousivakiolla

$$\hbar \omega_c = \frac{\hbar^2}{m \ell_0^2}$$

värähtelevää yksiulotteista harmonista oskillaattoria.

Ominaisarvot ovat niin ollen

$$E_n = \left( n + \frac{1}{2} \right) \hbar \omega_c, \quad n = 0, 1, 2, \dots$$

ja vastaavat (normittamattomat) ominaisfunktiot

$$\phi_{nX} = e^{ik_y y} e^{-(x-X)^2/2\ell_0^2} H_n[(x \Leftrightarrow X)/\ell_0],$$

missä  $H_n$  on Hermiten polynomi.

Asetetaan periodiset reunaehtot:

- elektroni liikkuu suorakaiteessa, jonka sivut ovat  $L_x$  ja  $L_y$ .

- $y$ -suunnassa aaltofunktio on tasoaalto  $e^{ik_y y}$ , joten sallitut aaltovektorin arvot ovat

$$k_y = \frac{2\pi n_y}{L_y}, \quad n_y = 0, \pm 1, \pm 2, \dots$$

- $x$ -suunnassa harmonisen liikkeen keskus

$$X = \hbar k_y \ell_0^2 = \frac{2\pi n_y}{L_y} \ell_0^2$$

on rajoitettu välille  $0 \leq X < L_x$  eli

$$n_y = \frac{X L_y}{2\pi \ell_0^2}, \quad 0 \leq X < L_x.$$

Energiatilaan  $E_n$  liittyviä ominaistiloja  $\phi_{nX}$  on niin ollen kaikkiaan

$$N_s = \frac{L_x L_y}{2\pi \ell_0^2}$$

kappaletta, ts. energiatilan  $E_n$  eli *Landau-tason*  $n$  degeneraatio on  $N_s$ .

Määritellään *vuokvantti*  $\Phi_0$  siten, että

$$\Phi_0 = \frac{h}{e}.$$

Nähdään, että pituusyksikön  $\ell_0$  avulla on

$$\Phi_0 = B 2\pi \ell_0^2.$$

Degeneraatio voidaan siis ilmaista myös muodossa

$$N_s = \frac{B L_x L_y}{\Phi_0} = \frac{\Phi}{\Phi_0},$$

missä  $\Phi$  on  $L_x \times L_y$ -suorakaiteen lävistävä magneettivuoto. Olkoon  $\rho_0$  elektronien tiheys tasolla eli

$$\rho_0 = \frac{N}{L_x L_y},$$

missä  $N$  on elektronien lukumäärä

$L_x \times L_y$ -suorakaiteessa. Määritellään *täyttösuhde*  $\nu$  siten, että

$$\nu = 2\pi \ell_0^2 \rho_0.$$

Se voidaan kirjoittaa myös muotoon

$$\nu = 2\pi \ell_0^2 \frac{N}{L_x L_y} = \frac{N}{N_s}.$$

Kokonaislukuinen  $\nu$  vastaa siis täyttä Landau-tasoa.

### Kokonaislukuisesti kvantittunut Hall-ilmio

Asetetaan  $xy$ -tasossa oleva elektronikaasu  $z$ -akselin suuntaiseen magneettikenttään  $B$ . Ajetaan  $x$ -suunnassa virta  $I_x$  systeemin läpi. Kun tarvittava sähkökenttä on  $E_x$ , on vastaava vastus

$$R_{xx} = \frac{E_x}{I_x}.$$

Kuten tunnettua, generoituu (Lorentz-voimien vaikutuksesta) myös kohtisuoraan suuntaan sähkökenttä  $E_y$ . Suuretta

$$R_{xy} = \frac{E_y}{I_x}$$

sanotaan *Hall-vastukseksi*.

Täyttösuhdetta

$$\nu = 2\pi \ell_0^2 \rho_0 = \frac{2\pi \hbar}{e} \frac{\rho_0}{B}$$

voidaan varioida joko muuttamalla elektronitiheyttä  $\rho_0$  tai magneettikentän voimakkuutta  $B$ .

Osoittautuu, että täyttösuhteen  $\nu$  ollessa likimain jonkin pienen kokonaisluvun  $n$  suuruinen

- Hall-vastus saa arvon

$$R_H = R_{xy} = \frac{h}{ne^2}$$

ja pysyy tässä arvossa vaikka täyttösuhdetta hieman muutettaisiin. Hall-vastus  $R_H$  on siis likimain kvantittunut.

- ajavan kentän suuntainen vastus  $R_{xx}$  häviää.

Tämä ilmiö tunnetaan *kokonaislukuisesti kvantittuneena Hall-ilmionä* (*Integer Quantum Hall Effect, IQHE*).

Koska kvantisointiehdon  $R_H = h/ne^2$  on havaittu toteutuvan erittäin tarkasti (suhteellinen virhe  $< 10^{-8}$ ), on sovittu, että IQHE:tä käytetään vastuksen standardina. ISO-standardin mukaan  $R_H = R_K/n$ , missä

$$R_K = 25812.807\Omega$$

on *von Klitzingin vakio*.

Kvalitatiivisesti IQHE voidaan ymmärtää seuraavasti:

- reaalissa materiaalissa on epäpuhtauksia, joiden vaikutuksesta Landau-tasoilla on energian funktiona tietty leveys.

- Landau-tasoilla olevien elektronien tilat ovat *laajennettuja* (*extended*), kuten esim. tasoallot  $e^{iky}$ . Nämä elektronit voivat osallistua virran kuljetukseen.
- elektronit, joiden energia sattuu Landau-tasojen ulkopuolelle, ovat sitoutuneet epäpuhtauksiin. Nämä *lokalisoituneet* elektronit eivät voi kuljettaa virtaa.
- Fermipinnan osuessa Landau-tasolle laajennetut tilat voivat esteettä kuljettaa virtaa. Elektronien lisääminen Landau-tasolle lisää virrankuljettajien lukumäärää. Tämä vastaa  $R_H$ -käyrän tasanteiden välistä aluetta.
- Landau-tason täytyttyä lisätyt elektronit joutuvat lokalisoituihin tiloihin, jotka eivät kuljeta virtaa. Tällöin virran kuljettajien määrä ei lisääny, joten  $R_H$  pysyy vakiona. Ollaan siis  $R_H$ -käyrän tasanteella.

Kvantitatiivinen ymmärtäminen ( $R_H = h/ne^2$ ) edellyttää *kuljetusteorian* tuntemusta.

## Relativistinen elektronikaasu

Elektronien lepoenergia on

$$mc^2 = 0.511 \text{keV}$$

ja relativistinen kokonaisenergia

$$\begin{aligned} \epsilon_p &= \sqrt{(mc^2)^2 + (cp)^2} \\ &= mc^2 + \frac{p^2}{2m} + \dots \end{aligned}$$

Olkoon

$$k_c = \frac{mc}{\hbar} = 2.59 \cdot 10^{12} \text{m}^{-1}$$

elektronin Compton-aaltovektori ja

$$\lambda_c = \frac{2\pi}{k_c} = 2.43 \cdot 10^{-12} \text{m}$$

sen Compton-aallonpituus.

Koska  $p = \hbar k$ , on

$$\epsilon_k = c\hbar \sqrt{k^2 + k_c^2}.$$

Periodiset reunaehtodot ovat samat kuin epärelativistisessa tapauksessa, eli

$$\mathbf{k} = \frac{2\pi}{L} (n_x, n_y, n_z),$$

joten on voimassa

$$\rho = \frac{k_F^3}{3\pi^2}.$$

Kun  $k_F = (3\pi^2\rho)^{1/3}$  on kertalukua  $k_c$ , on relativistiset korjaukset otettava huomioon. Vastaava tiheys on

$$\begin{aligned} \rho_c &= \frac{k_c^3}{3\pi^2} = 5.87 \cdot 10^{35} \frac{1}{\text{m}^3} \\ &\approx 10^6 \times \text{metallin elektronikaasun tiheys.} \end{aligned}$$

*Ultrarelativistinen elektronikaasu* on kyseessä silloin, kun  $k_F \gg k_c$  tai vastaavasti  $\rho \gg \rho_c$ .

Tarkastellaan *kylmää* relativistista ainetta, ts. oletetaan että  $T \ll T_F$ .

Kokonaisenergia on

$$E = N\bar{\epsilon} = N \frac{\int_0^{k_F} dk k^2 c\hbar \sqrt{k^2 + k_c^2}}{\int_0^{k_F} dk k^2},$$

missä

$$\begin{aligned} \bar{\epsilon} &= mc^2 \frac{\int_0^{k_F/k_c} dx x^2 \sqrt{1+x^2}}{\int_0^{k_F/k_c} dx x^2} \\ &= mc^2 + mc^2 \frac{\int_0^{k_F/k_c} dx x^2 [\sqrt{1+x^2} \Leftrightarrow 1]}{\int_0^{k_F/k_c} dx x^2} \end{aligned}$$

on keskimääräinen elektronin energia.

Epärelativistisella rajalla on voimassa

$$\begin{aligned} \bar{\epsilon} &\approx mc^2 \left[ 1 + \frac{\int_0^{k_F/k_c} dx x^2 [\frac{1}{2} x^2 + \dots]}{\int_0^{k_F/k_c} dx x^2} \right] \\ &= mc^2 \left[ 1 + \frac{3}{10} \left( \frac{k_F}{k_c} \right)^2 + \dots \right], \end{aligned}$$

josta edelleen saadaan aikaisemmat tulokset kunhan

otetaan mukaan myös elektronin lepoenergia.

Ultrarelativistisella rajalla  $k_F \gg k_c$  saadaan

$$\bar{\epsilon} \approx mc^2 \frac{\int_0^{k_F/k_c} dx x^3}{\int_0^{k_F/k_c} dx x^2} = \frac{3}{4} c\hbar k_F.$$

Energiatiheys on siis

$$\frac{E}{V} = \frac{3}{4} (3\pi^2)^{1/3} c\hbar \rho^{4/3}$$

ja paine

$$p = \Leftrightarrow \left( \frac{\partial E}{\partial V} \right)_N$$

ultrarelativistisella rajalla

$$p = \frac{1}{3} \frac{E}{V} = \frac{1}{4} (3\pi^2)^{1/3} c \hbar \rho^{4/3}.$$

### Valkoinen kääpiötähti

Toimivassa tähdessä ydinreaktioissa (pääasiassa vedyn fuusioituessa heliumiksi) vapautuva energia ja tähteä kokoonpuristava gravitaatio ovat tasapainossa.

Ydinpolttoaineen loppuessa tähti romahtaa kasaan. Jos tähden massa on riittävä pakkautuu aine niin tiukkaan, että kaikki materia on täysin ionisoitunutta. Edelleen tähden massasta riippuen stabiili lopputila voi olla mm.

- *valkoinen kääpiö*, jos degeneroituneen elektronisen plasman paine estää tähteä romahtamasta edelleen.
- *neutronitähti*, jos elektronikaasun paine ei riitä kumoamaan gravitaatiovoimia, vaan materia tiivistyy edelleen neutroneiksi ja näiden degeneraatiopaine estää enemmän luhistumisen.

Valkoisen kääpiön tyypillisiä ominaisuuksia:

- tähden läpimitta  $2R \approx 10^4 \text{ km}$ .
- nukleonien kokonaismäärä  $N_N \approx 10^{57}$ .
- massa  $M \approx 10^{30} \text{ kg} \approx M_\odot$ , missä  $M_\odot = 1.989 \cdot 10^{30} \text{ kg}$  on auringon massa.
- massatiheys  $\rho_m \approx 10^{10} \text{ kg m}^{-3}$  on noin  $10^6 \times$  maan tai auringon tiheys.
- elektronien lukumäärätiheys  $\rho \approx 10^{36} \text{ m}^{-3}$ . Tällöin  $k_F \approx k_c$ , joten elektronikaasu on vain kohtuullisen relativistinen. Sisäosien kaasu voi kuitenkin olla paljon tiheämpää ja niin ollen ultrarelativistista.
- paine  $p \approx 10^{22} \text{ Pa} \approx 10^{17} \text{ atm}$ .
- sisäosien lämpötila  $T \approx 10^7 \text{ K} \approx T_\odot$ . Koska fermilämpötila on  $T_F \approx 10^{10} \text{ K} \gg T$  on kyseessä kuitenkin kylmä elektronikaasu.

Olkoon  $p(r)$  paine etäisyydellä  $r$  tähden keskipisteestä,  $g(r)$  vastaava gravitaatiokiihtyvyys ja  $\rho_m(r)$  tiheys. Hydrostaattinen mekaanisten voimien tasapainoehto on

$$\frac{dp}{dr} = \Leftrightarrow g(r) \rho_m(r).$$

Nyt

$$g(r) = \frac{GM(r)}{r^2},$$

missä  $M(r)$  on säteen  $r$  sisäpuolella olevan materian massa ja

$$G = 6.673 \cdot 10^{-11} \frac{\text{Nm}^2}{\text{kg}^2}$$

on gravitaatiovakio. Saamme yhtälöparin

$$\begin{aligned} \frac{dp(r)}{dr} &= \Leftrightarrow G \frac{M(r) \rho_m(r)}{r^2} \\ \frac{dM(r)}{dr} &= 4\pi r^2 \rho_m(r). \end{aligned}$$

Koska ytimissä on neutroneja suunnilleen yhtä paljon kuin protoneja, joita puolestaan on yhtä paljon kuin elektroneja, on

$$\rho_m(r) \approx 2m_p \rho(r).$$

Tässä

$$m_p = 1.673 \cdot 10^{-27} \text{ kg}$$

on protonin massa ja  $\rho(r)$  elektronien lukumäärätiheys. Hyvänä aproksimaationa voidaan tähden elektronitiheyttä pitää vakiona  $\rho$ . Silloin

$$M(r) = \frac{8}{3} \pi m_p \rho r^3$$

ja kokonaismassa siten

$$M = \frac{8}{3} \pi m_p \rho R^3,$$

kun  $R$  on tähden säde. Paineen on nyt toteutettava differentiaaliyhtälö

$$\frac{dp}{dr} = \Leftrightarrow \frac{16}{3} \pi m_p^2 \rho^2 G r$$

reunaehdolla, että paine häviää tähden pinnalla, ts.

$$p(R) = 0.$$

Integroimalla differentiaaliyhtälö saadaan keskustan paineeksi

$$p = \frac{8\pi}{3} G m_p^2 \rho^2 R^2.$$

Koska kyseessä ei ole aivan ultrarelativistinen elektronikaasu, lasketaan paine hieman tarkemmin kuin

edellä. Elektronin keskimääräinen energia on

$$\begin{aligned}\bar{\epsilon} &= mc^2 \frac{\int_0^{k_F/k_c} dx x^2 \sqrt{x^2 + 1}}{\int_0^{k_F/k_c} dx x^2} \\ &= mc^2 \frac{\int_0^{k_F/k_c} dx x^3 \left[1 + \frac{1}{2} \frac{1}{x^2} + \dots\right]}{\int_0^{k_F/k_c} dx x^2} \\ &= mc^2 \left[ \frac{3}{4} \frac{k_F}{k_c} + \frac{3}{4} \frac{k_c}{k_F} + \dots \right].\end{aligned}$$

Tästä saadaan edelleen paineeksi

$$\begin{aligned}p &= \frac{\hbar c}{12\pi^2} (k_F^4 \Leftrightarrow k_c^2 k_F^2 + \dots) \\ &= \frac{1}{4} (3\pi^2)^{1/3} \hbar c \rho^{4/3} \left[ 1 \Leftrightarrow \frac{m^2 c^2}{\hbar^2 (3\pi^2 \rho)^{2/3}} + \dots \right].\end{aligned}$$

Tämä on relativistisen elektronikaasun tilanyhtälö. Vaaditaan, että tilanyhtälön ja hydrodynaamisen tasapainehdon antama paine ovat tähden keskustassa yhtäsuuret, ts.

$$\begin{aligned}\frac{8\pi}{3} G m_p \rho^2 R^2 &= \\ \frac{1}{4} (3\pi^2)^{1/3} \hbar c \rho^{4/3} &\left[ 1 \Leftrightarrow \frac{m^2 c^2}{\hbar^2 (3\pi^2 \rho)^{2/3}} + \dots \right].\end{aligned}$$

Sijoittamalla tähän elektronitiheys massan ja säteen funktiona, ts.

$$\rho = \frac{3M}{8\pi m_p R^3}$$

päädytään ehtoon

$$\left(\frac{M}{M_c}\right)^{2/3} = 1 \Leftrightarrow \left(\frac{R}{R_c}\right)^2 \left(\frac{M_c}{M}\right)^{2/3},$$

missä

$$\begin{aligned}M_c &= m_p \left(\frac{9\pi}{512}\right)^{1/2} \left(\frac{\hbar c}{G m_p^2}\right)^{3/2} \approx 0.52 \cdot 10^{57} m_p \\ R_c &= \frac{\hbar}{mc} \left(\frac{9\pi}{8}\right)^{1/3} \left(\frac{M_c}{m_p}\right)^{1/3} \approx 4700 \text{ km}.\end{aligned}$$

Tähden säteeksi saadaan

$$R = R_c \left(\frac{M}{M_c}\right)^{1/3} \left[ 1 \Leftrightarrow \left(\frac{M}{M_c}\right)^{1/3} \right].$$

Nähdään, että valkoisella kääpiöllä on maksimimassa  $M = M_c$ . Tarkempi lasku osoittaa, että valkoisen kääpiön massa ei voi ylittää *Chandrasekharin rajaa*, noin  $1.4M_\odot$ , luhistumatta neutronitähdeksi tai mustaksi aukoksi.

## Muita fermionisysteemejä

### Ydinmateria

Raskaiden ytimien massatiheys on

$$\rho_m \approx 2.8 \cdot 10^{17} \text{ kg m}^{-3}.$$

Kun oletetaan protoni- ja neutronitiheydet samoiksi, ovat kummankin fermikaasun aaltovektorit

$$k_F \approx 1.36 \cdot 10^{15} \text{ m}^{-1}$$

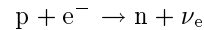
ja fermienergiat

$$\epsilon_F \approx 38 \text{ MeV}.$$

Koska  $m_n c^2 = 938 \text{ MeV}$ , on ydinmateria epärelativistista. Nukleonien väliset atraktiiviset vuorovaikutukset kumoavat kineettisestä energiasta aiheutuvan paineen.

### Neutronitähti

Tähden massan ylittäessä Chandrasekharin rajan elektronien fermikaasun paine ei riitä kumoamaan gravitaatiovoimia vaan tähti jatkaa luhistumistaan. Tällöin tähdessä muodostuu jättiäsydin, jossa useimmat elektronit ja protonit ovat ydinreaktion



kautta muuttuneet neutroneiksi. Tähden säde on

$$R \approx 10 \text{ km},$$

nukleoniluku

$$N_N \approx 10^{57}$$

ja massatiheys

$$\rho_m \approx 10^{18} \text{ kg m}^{-3}.$$

Gravitaatiovoimaa vastusta paine aiheutuu enimmäkseen neutronien fermikaasun paineesta ja vahvoista, lyhyillä etäisyyksillä erittäin repulsiivisista ydinvoimista.

### Kvarkkimateria

Kun ydinainetta puristetaan 2–10 kertaa tiheämmäksi kuin atomiytimissä, alkavat nukleonit mennä ”päällekkäin”, jolloin niiden sisältämät kvarkit muodostavat kvarkkiplasman.



### Nestemäinen ${}^3\text{He}$

Ydin on p+p+n ja ydinspin  $\frac{1}{2}$ .

Matalissa lämpötiloissa ydinspin määrää statistiikan, ts.

${}^3\text{He}$  atomit ovat fermioneja.

Normaalitiheyttä vastaava fermilämpötila on

$$T_F = \frac{\epsilon_F}{k_B} \approx 5\text{K}.$$

Koska  ${}^3\text{He}$ -atomien väliset vuorovaikutukset ovat huomattavia,  ${}^3\text{He}$ -materia muodostaa vuorovaikuttavan *ferminesteen*.  ${}^3\text{He}$ -nesteellä on kaksi suprafaasia (A ja B). Nämä ovat tasapainossa normaalin faasin kanssa kriittisessä pisteessä

$$T_c \approx 2.7\text{mK} < \frac{T_F}{1000}.$$

## Vuorovaikuttava aine

### Klassinen reaalikaasu

Huomioidaan atomien (molekyylien) väliset vuorovaikutukset.

Hamiltonin operaattori

$$H^{(N)} = \sum_{i=1}^N \frac{\mathbf{p}_i^2}{2m} + \sum_{i<j} v(r_{ij}), \quad r_{ij} = |\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|.$$

Esim. jalokaasuille erinomainen vuorovaikutuspotentiaali on *Lennard-Jonesin* 6–12-potentiaali

$$v(r) = 4\epsilon \left[ \left( \frac{\sigma}{r} \right)^{12} - \left( \frac{\sigma}{r} \right)^6 \right].$$

Lasketaan tilasummat klassisessa faasiavaruudessa.

Kanoninen partitiofunktio on

$$Z_N(T, V) = Z(T, V, N) = \text{Tr}_N e^{-\beta H^{(N)}} \\ \Leftrightarrow \frac{1}{N!} \int d\mathbf{r} e^{-\beta H}.$$

klassinen  
raja.  
Maxwell-  
Boltzman

Koska impulssimuuttujat esiintyvät ainoastaan kvadraattisena kineettisen energian termeissä, ne voidaan integroida, jolloin saadaan

$$Z_N = \frac{1}{N!} \frac{1}{h^{3N}} \int \cdots \int d\mathbf{p}_1 \cdots d\mathbf{p}_N d\mathbf{r}_1 \cdots d\mathbf{r}_N \times \\ \exp \left[ -\beta \sum_i \frac{p_i^2}{2m} + \sum_{i<j} v(r_{ij}) \right] \\ = \frac{1}{N!} \frac{1}{\lambda_T^{3N}} Q_N(T, V),$$

missä

$$\lambda_T = \left( \frac{h^2}{2\pi m k_B T} \right)^{1/2}$$

on terminen aallonpituus ja

$$Q_N(T, V) = \int d\mathbf{r}_1 \cdots d\mathbf{r}_N e^{-\beta \sum_{i<j} v(r_{ij})}.$$

Suurkanoninen tilasumma on

$$\begin{aligned} Z(T, V, \mu) &= \sum_N e^{\beta\mu N} Z_N(T, V) \\ &= \sum_N \frac{1}{N!} \left( \frac{z}{\lambda_T^3} \right)^N Q_N(T, V), \end{aligned}$$

kun  $z = e^{\beta\mu}$  on fugasiteetti.

Määritellään intensiivinen funktio

$$\omega(z, T) = \frac{1}{V} \ln Z(T, V, \mu).$$

Suuri potentiaali on tällöin

$$\Omega = \mp k_B T V \omega(z, T)$$

ja

$$\begin{aligned} \frac{p}{k_B T} &= \omega(z, T) \\ \rho &= \frac{N}{V} = z \frac{\partial \omega(z, T)}{\partial z}. \end{aligned}$$

Eliminoimalla näistä  $z$  saadaan tilanyhtälö muodossa

$$p = k_B T \varphi(\rho, T).$$

Kirjoittamalla  $\varphi$  tiheyden  $\rho$  potenssisarjaksi päädytään viriaalikehitelmään.

### Ursell-Mayerin graafit

Kirjoitetaan

$$\begin{aligned} Q_N &= \int d\mathbf{r}_1 \cdots d\mathbf{r}_N \prod_{i<j} e^{-\beta v(r_{ij})} \\ &= \int d\mathbf{r}_1 \cdots d\mathbf{r}_N \prod_{i<j} (1 + f_{ij}), \end{aligned}$$

missä

$$f_{ij} = f(r_{ij}) = e^{-\beta v(r_{ij})} \mp 1$$

on Mayerin funktio.

Funktio  $f$  on rajoitettu kaikkialla ja sen kantama on sama kuin potentiaalilla  $v$ . Yleensä  $f$  on pieni korjaus termiin 1 verrattuna. Jos  $v(r) \equiv 0$ , niin  $f \equiv 0$  ja  $Q_N = Q_N^0 = V^N$  eli päädytään Maxwell-Boltzmannin ideaalikaasuun.

Kirjoitetaan  $Q_N$  Mayerin funktioiden  $f_{ij}$  potenssisarjaksi:

$$Q_N = \int d\mathbf{r}_1 \cdots d\mathbf{r}_N \left[ 1 + \sum_{(ij)} f_{ij} + \sum_{(ij)<(kl)} f_{ij} f_{kl} + \sum_{(ij)<(kl)<(mn)} f_{ij} f_{kl} f_{mn} + \cdots \right].$$

Tässä

$$\begin{aligned} (ij) &\Leftrightarrow \text{pari } 1 \leq i < j \leq N, \quad \frac{1}{2} N(N \mp 1) \text{ kpl} \\ (ij) < (kl) &\Leftrightarrow (ij) \neq (kl) \text{ ja vain toinen} \\ &\text{termeistä } (ij)(kl), (kl)(ij) \text{ otetaan,} \\ &\frac{1}{2} \left[ \frac{1}{2} N(N \mp 1) \right] \left[ \frac{1}{2} N(N \mp 1) \mp 1 \right] \text{ kpl} \\ &\vdots \end{aligned}$$

Graafit rakennetaan elementeistä

$$\begin{aligned} \bullet^i &\Leftrightarrow \int d\mathbf{r}_i \\ \text{---}^i \text{---}^j &\Leftrightarrow f_{ij}. \end{aligned}$$

Hiukkasten permutaatio ei muuta graafien arvoja, esim.

$$\int \int \int d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2 d\mathbf{r}_3 f_{12} f_{23} = \int \int \int d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2 d\mathbf{r}_3 f_{13} f_{23},$$

kuten nähdään vaihtamalla integrointimuuttujat  $\mathbf{r}_2$  ja  $\mathbf{r}_3$  keskenään.

Jaotellaan graafit luokkiin:

- *kytkettyjen graafien eli rypäleiden (clusters)* jokaisesta mustasta pisteestä (•) päästään jokaiseen mustaan pisteeseen seuraamalla viivojen (—) ketjua.
- *kytkemättömissä graafeissa* on osia, joita ei yhdistä toisiinsa viiva (—).

Helposti nähdään, että kytkemätön graafi faktorituu kytkettyjen osiensa tuloksi.

Sanotaan, että  $l$  kytketystä pisteestä muodostuvien graafien summa on  $l$ -rypäle ( $l$ -cluster). Määritellään  $q_l$  siten, että se on kaikkien  $l$ -rypäleiden summa, esim.

$$\begin{aligned} q_1 &= \int d\mathbf{r} = V \\ q_2 &= \int \int d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2 f_{12} \\ q_3 &= \int \int \int d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2 d\mathbf{r}_3 (3f_{12}f_{13} + f_{12}f_{23}f_{13}). \end{aligned}$$

Voidaan osoittaa, että

$$Q_N = \sum_{\{\nu_l\}} \delta\left(N, \sum_l l\nu_l\right) \frac{N!}{\prod_l (l!)^{\nu_l}} \prod_l \frac{q_l^{\nu_l}}{\nu_l!}.$$

Tässä

- $\nu_l$  kertoo  $l$ -rypäleiden lukumäärän.
- $\sum_{\{\nu_l\}} = \sum_{\nu_1=0}^{\infty} \sum_{\nu_2=0}^{\infty} \sum_{\nu_3=0}^{\infty} \dots$
- $\delta\left(N, \sum_l l\nu_l\right)$  rajoittaa integroimismuuttujien määrän (mustien pisteiden •)  $N$ :ksi.
- $\frac{N!}{\prod_l (l!)^{\nu_l}}$  kertoo, monellako tavalla rypäleet voidaan valita  $N$  pisteen joukosta.
- jokainen  $l$ -rypäleiden mahdollisesta  $\nu_l!$  permutaatiosta antaa identtisen kontribuution ja on otettava mukaan vain kerran. Siksi jakaja  $\nu_l!$  tekijässä  $\frac{q_l^{\nu_l}}{\nu_l!}$ .

Merkitään

$$\xi = \frac{z}{\lambda^3 T}.$$

Suurkanoninen tilasumma on nyt

$$\begin{aligned} Z(T, V, \mu) &= \sum_N \frac{1}{N!} \xi^N Q_N \\ &= \sum_{\{\nu_l\}} \prod_l \left[ \frac{q_l^{\nu_l}}{\nu_l! (l!)^{\nu_l}} \right] \times \\ &\quad \sum_N \frac{1}{N!} \xi^N N! \delta\left(N, \sum_l l\nu_l\right) \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} &= \sum_{\{\nu_l\}} \prod_l \left[ \frac{q_l^{\nu_l}}{\nu_l! (l!)^{\nu_l}} \right] \xi^{\sum_l l\nu_l} \\ &= \sum_{\{\nu_l\}} \prod_l \frac{1}{\nu_l!} \left[ \frac{q_l}{l!} \xi^l \right]^{\nu_l} \\ &= \prod_l \sum_{\nu_l=0}^{\infty} \frac{1}{\nu_l!} \left[ \frac{q_l}{l!} \xi^l \right]^{\nu_l} = \prod_l e^{\frac{q_l}{l!} \xi^l}. \end{aligned}$$

Päädymme suurkanonisen tilasumman kumulanttikehitelmään

$$Z(T, V, \mu) = \exp \left[ \sum_{l=0}^{\infty} \frac{1}{l!} \xi^l q_l \right].$$

### Viriaalikehitelmä

Kumulanttikehitelmässä jokainen  $q_l$  on verrannollinen tilavuuteen  $V$ . Määritellään pelkästään lämpötilasta riippuva rypäleintegraali  $b_l$  siten, että

$$\begin{aligned} b_l &= \frac{1}{l!} \frac{1}{V} q_l \\ &= \frac{1}{l!} \frac{1}{V} \int d\mathbf{r}_1 \dots \int d\mathbf{r}_l \left[ \prod_{i<j} (1 + f_{ij}) \right]_{\text{kytketyt graafit}}. \end{aligned}$$

Nyt

$$\omega(z, T) = \frac{1}{V} \ln Z(T, V, \mu) = \sum_{l=1}^{\infty} \xi^l b_l(T).$$

Tiheydeksi saamme

$$\rho = z \frac{\partial \omega}{\partial z} = \sum_{l=1}^{\infty} l \xi^l b_l(T).$$

Ratkaistaan tästä  $\xi$  tiheyden  $\rho$  potenssisarjana, sijoitetaan se funktion  $\omega$  lausekkeeseen ja kerätään samanasteiset  $\rho$ :n potenssit yhteen, jolloin saadaan viriaalikehitelmä

$$p = k_B T \omega(z, T) = k_B T [\rho + B_2(T) \rho^2 + B_3(T) \rho^3 + \dots].$$

Viriaalikertoimet  $B_n(T)$  ovat nyt rypäleintegraalien  $\{b_l(T) | l \leq n\}$  funktioita, esim.

$$\begin{aligned} B_2(T) &= \Leftrightarrow b_2(T) = \frac{1}{2} \int d\mathbf{r} [1 \Leftrightarrow e^{-\beta v(r)}] \\ B_3(T) &= 4b_2^2 \Leftrightarrow 2b_3 \\ B_4(T) &= \Leftrightarrow 20b_2^3 + 18b_2b_3 \Leftrightarrow 3b_4. \end{aligned}$$

### Toinen viriaalikerroin

Oletetaan, että

- vuorovaikutuksella on kova sydän (*hard core*), ts. vuorovaikutus on voimakkaasti repulsiivinen kun  $r \lesssim \sigma$ .
- vuorovaikutus on keskimäärin atraktiivinen kun  $r \gtrsim \sigma$ , mutta lämpötila on niin korkea, että  $\beta v(r) \ll 1$  tällä alueella.

Tällöin

$$e^{-\beta v(r)} \approx \begin{cases} 0, & \text{kun } r \lesssim \sigma \\ 1 \mp \beta v(r), & \text{kun } r \gtrsim \sigma, \end{cases}$$

ja

$$\begin{aligned} B_2 &= 2\pi \int_0^\infty dr r^2 [1 \mp \beta v(r)] \\ &\approx 2\pi \int_0^\sigma dr r^2 + 2\pi \int_\sigma^\infty dr r^2 \beta v(r) \\ &= b \mp \frac{a}{T}. \end{aligned}$$

Tässä

$$\begin{aligned} b &= \frac{2\pi}{3} \sigma^3 \\ a &= \mp 2\pi \int_\sigma^\infty dr r^2 v(r) > 0. \end{aligned}$$

Näin aproksimoiden päädyimme van der Waalsin tilanyhtälöön.

Koville palloille voidaan viriaalikertoimet laskea tarkasti. Merkitsemällä

$$b_0 = \frac{2\pi}{3} \sigma^3$$

saadaan

$n$	$B_n$
2	$b_0$
3	$\frac{5}{8} b_0^2$
4	$0.287 b_0^3$
5	$0.110 b_0^4$
6	$0.039 b_0^5$

### Harva kaasu

Kirjoitetaan

$$Q_N = \int d\mathbf{r}_1 \cdots \int d\mathbf{r}_{N-1} e^{-\beta \sum_{i<j}^{N-1} v_{ij}} \times \int d\mathbf{r}_N e^{-\beta \sum_i^{N-1} v(r_{iN})}.$$

Mayerin funktioiden avulla on

$$\begin{aligned} \exp \left[ \mp \beta \sum_i^{N-1} v_{iN} \right] &= \prod_i^{N-1} [1 + f_{iN}] \\ &= 1 + \sum_i^{N-1} f(r_{iN}) \\ &\quad + \sum_{i<j}^{N-1} f(r_{iN})f(r_{jN}) + \cdots. \end{aligned}$$

Valitaan satunnaisesti kaksi hiukkasta,  $i$  ja  $j$ . Nyt

- funktio  $f(r_{iN})$  poikkeaa nolasta vain vuorovaikutuspotentiaalın kantaman alueella.
- termi  $f(r_{iN})f(r_{jN})$  voi olla nolasta poikkeava vain jos hiukkanen  $j$  on hiukkasen  $i$  kantaman alueella (minkä lisäksi myös hiukkasen  $N$  on oltava tällä alueella).
- todennäköisyys sille, että hiukkanen  $j$  on hiukkasen  $i$  kantaman alueella on  $\propto \frac{1}{V}$ .
- jos hiukkanen  $j$  on hiukkasen  $i$  kantaman alueella, niin integraali yli muuttujan  $\mathbf{r}_N$  on  $\propto 1$ , sillä funktio  $f$  on lyhytkantamainen.

Nähdään, että

$$\int d\mathbf{r}_N \sum_{i<j}^{N-1} f(r_{iN})f(r_{jN}) \propto \sum_{i<j}^{N-1} \frac{1}{V} = \mathcal{O} \left( \frac{N^2}{V} \right).$$

Harvan kaasun rajalla saamme

$$\begin{aligned} \int d\mathbf{r}_N e^{-\beta \sum_i^{N-1} v_{iN}} &= V + (N \mp 1) \int d\mathbf{r} f(r) \\ &\quad + \mathcal{O} \left( \frac{N^2}{V} \right) \\ &\approx V + (N \mp 1) \int d\mathbf{r} f(r). \end{aligned}$$

Iteroiden saadaan

$$Q_N \approx \int d\mathbf{r}_1 \cdots \int d\mathbf{r}_{N-2} e^{-\beta \sum_{i < j}^{N-2} v_{ij}} \times \\ \left[ V + (N \Leftrightarrow 2) \int d\mathbf{r} f(r) \right] \times \\ \left[ V + (N \Leftrightarrow 1) \int d\mathbf{r} f(r) \right] \\ \approx \cdots \approx V^N \prod_{n=0}^{N-1} \left[ 1 + \frac{n}{N} \rho \int d\mathbf{r} f(r) \right],$$

missä  $\rho = N/V$ . Nyt

$$\lim_{x \rightarrow 0} \left( 1 + \frac{j}{N} x \right) \left( 1 + \frac{N \Leftrightarrow j}{N} x \right) \approx \left( 1 + \frac{x}{2} \right)^2$$

joten

$$\lim_{x \rightarrow 0} \prod_{n=0}^{N-1} \left[ 1 + \frac{nx}{N} \right] \approx \left[ 1 + \frac{x}{2} \right]^N \approx e^{\frac{xN}{2}},$$

eli pienen tiheyden rajalla

$$Q_N \approx V^N e^{\frac{1}{2} N \rho \int d\mathbf{r} f(r)} = Q_N^{(0)} e^{\frac{1}{2} N \rho \int d\mathbf{r} f(r)}.$$

Tässä  $Q_N^{(0)} = V^N$  on ideaalikaasun  $Q_N$ . Koska kanoninen tilasumma oli

$$Z_N = \frac{1}{N! \lambda_T^{3N}} Q_N,$$

voidaan vapaa energia kirjoittaa muotoon

$$F(T, V, N) = \Leftrightarrow k_B T \ln Z_N \\ = F_0(T, V, N) \Leftrightarrow \frac{N^2 k_B T}{2V} \int d\mathbf{r} f(r),$$

missä  $F_0(T, V, N)$  on ideaalikaasun vapaa energia. Tilanyhtälöksi saadaan

$$p = \Leftrightarrow \frac{\partial F}{\partial V} = \Leftrightarrow \frac{\partial F_0}{\partial V} \Leftrightarrow \frac{N^2 k_B T}{2V^2} \int d\mathbf{r} f(r) \\ = \frac{N k_B T}{V} \left[ 1 \Leftrightarrow \frac{1}{2} \rho \int d\mathbf{r} f(r) \right].$$

Vertaamalla viriaalikehitelmään nähdään että toinen viriaalikerroin on

$$B_2 = \Leftrightarrow \frac{1}{2} \int d\mathbf{r} f(r) = \frac{1}{2} \int d\mathbf{r} \left[ 1 \Leftrightarrow e^{-\beta v(r)} \right].$$

## Korrelaatiofunktiot

### Staattinen lineaarinen vaste

Olkoon  $\hat{H}_0$  tasapainosysteemin Hamilton ja

$$\hat{\rho}_0 = \frac{1}{Z_0} e^{-\beta \hat{H}_0}$$

vastaava tiheysoperaattori. Häiritään systeemiä ulkoisilla ajasta riippumattomilla kentillä  $a_\alpha$ , jotka kytkeytyvät systeemin observaabeleihin  $\hat{A}_\alpha$ :

$$\hat{H} = \hat{H}_0 \Leftrightarrow \sum_{\alpha} \hat{A}_\alpha a_\alpha.$$

Vastaava stationäärinen tiheysoperaattori on

$$\hat{\rho} = \frac{1}{Z} e^{-\beta \hat{H}},$$

missä

$$Z = \text{Tr} e^{-\beta \hat{H}} = \text{Tr} e^{-\beta(\hat{H}_0 - \sum_{\alpha} \hat{A}_\alpha a_\alpha)}.$$

Nyt

$$\frac{\partial Z}{\partial a_\alpha} = \beta \text{Tr} \hat{A}_\alpha e^{-\beta(\hat{H}_0 - \sum_{\alpha} \hat{A}_\alpha a_\alpha)} \\ = \beta Z \langle \hat{A}_\alpha \rangle$$

ja

$$\frac{\partial^2 Z}{\partial a_\alpha \partial a_\beta} = \beta^2 \text{Tr} \hat{A}_\alpha \hat{A}_\beta e^{-\beta(\hat{H}_0 - \sum_{\alpha} \hat{A}_\alpha a_\alpha)} \\ = \beta^2 Z \langle \hat{A}_\alpha \hat{A}_\beta \rangle,$$

kun oletetaan, että  $\hat{H}_0$ ,  $\hat{A}_\alpha$  ja  $\hat{A}_\beta$  kommutoivat keskenään.

Määritellään *staattinen lineaarinen vastefunktio* (*responsifunktio*)  $\chi_{\alpha\beta}$  siten, että

$$\chi_{\alpha\beta} = \frac{\partial \langle \hat{A}_\alpha \rangle}{\partial a_\beta} = \frac{1}{\beta} \frac{\partial}{\partial a_\beta} \frac{1}{Z} \frac{\partial Z}{\partial a_\alpha} \\ = \frac{1}{\beta Z} \frac{\partial^2 Z}{\partial a_\alpha \partial a_\beta} \Leftrightarrow \frac{1}{\beta Z^2} \frac{\partial Z}{\partial a_\alpha} \frac{\partial Z}{\partial a_\beta} \\ = \beta \langle \hat{A}_\alpha \hat{A}_\beta \rangle \Leftrightarrow \beta \langle \hat{A}_\alpha \rangle \langle \hat{A}_\beta \rangle.$$

Voidaan siis kirjoittaa

$$\delta \langle \hat{A}_\alpha \rangle = \sum_{\beta} \chi_{\alpha\beta} \delta a_\beta,$$

missä

$$\begin{aligned}\chi_{\alpha\beta} &= \beta \left\langle \left( \hat{A}_\alpha \Leftrightarrow \langle \hat{A}_\alpha \rangle \right) \left( \hat{A}_\beta \Leftrightarrow \langle \hat{A}_\beta \rangle \right) \right\rangle \\ &= \left\langle \delta \hat{A}_\alpha \delta \hat{A}_\beta \right\rangle.\end{aligned}$$

Huomioita:

- $\chi_{\alpha\beta}$  ilmoittaa, miten paljon observaabelin  $\hat{A}_\alpha$  odotusarvo muuttuu, kun observaabeliin  $\hat{A}_\beta$  kohdistetaan yksikön suuruinen häiriö.
- Responssfunktiot ovat yhteydessä observaabelien fluktuatioiden *korrelaatioihin*. Observaabelien  $\hat{A}$  ja  $\hat{B}$  korrelaatio  $C_{AB}$  on määritelmän mukaan

$$C_{AB} = \left\langle \delta \hat{A} \delta \hat{B} \right\rangle,$$

missä  $\delta \hat{A} = \hat{A} \Leftrightarrow \langle \hat{A} \rangle$  on observaabelin  $\hat{A}$  fluktuoiva osa.

- *Korrelaatiofunktiot*  $\left\langle \delta \hat{A}_\alpha \delta \hat{A}_\beta \right\rangle$  voidaan laskea rajalla  $\{a_\alpha = 0\}$ . Responsit  $\chi_{\alpha\beta}$  määräytyvät infinitesimaalisten häiriöiden rajalla häiriintymättömästä tiheysmatriisista  $\hat{\rho}_0$ .
- Lineaarisen vasteen teoria on yleistettävissä dynaamisille häiriöille.
- Operaattoreiden  $\hat{A}_\alpha$ ,  $\hat{A}_\beta$  ja  $\hat{H}_0$  mahdollisesta kommutoitavuudesta huolimatta tulokset ovat eksakteja klassisessa mekaniikassa. Kvanttimekaniikassa kommutoitavuus on huomiotava. Voidaan osoittaa, että responssfunktio on kirjoitettavissa muotoon

$$\chi_{\alpha\beta} = \left\langle \delta \tilde{A}_\beta^{(\hat{A}_\alpha)} \delta \hat{A}_\alpha \right\rangle,$$

missä operaattori  $\tilde{A}^{(\hat{B})}$  on

$$\tilde{A}^{(\hat{B})} = \hat{A} + \frac{1}{2!} [\hat{A}, \hat{B}] + \frac{1}{3!} [[\hat{A}, \hat{B}], \hat{B}] + \dots$$

### Hiukkastiheys

Olkoot  $\hat{r}_1, \hat{r}_2, \dots, \hat{r}_N$  paikkaoperaattoreita, ts.

$$\hat{r}_i \psi(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_N) = \mathbf{r}_i \psi(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_N).$$

*Lukumäärätiheysoperaattori* on

$$\hat{\rho}(\mathbf{r}) = \sum_i \delta(\mathbf{r} \Leftrightarrow \hat{r}_i).$$

Esim. puhtaassa tilassa  $\psi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_N)$  saadaan

$$\begin{aligned}\langle \hat{\rho}(\mathbf{r}) \rangle &= \sum_i \int d\mathbf{r}_1 \cdots \int d\mathbf{r}_{i-1} \int d\mathbf{r}_{i+1} \cdots \int d\mathbf{r}_N \\ &\quad |\psi(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_{i-1}, \mathbf{r}, \mathbf{r}_{i+1}, \dots, \mathbf{r}_N)|^2.\end{aligned}$$

Hiukkasten ollessa identtisiä bosoneja tai fermioneja on  $|\psi|^2$  symmetrinen permutaatioiden  $\mathbf{r}_i \leftrightarrow \mathbf{r}_j$ , joten

$$\langle \hat{\rho}(\mathbf{r}) \rangle = N \int d\mathbf{r}_2 \cdots \int d\mathbf{r}_N |\psi(\mathbf{r}, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_N)|^2.$$

Oletetaan systeemi suljetuksi tilavuuteen  $V$  ja  $\psi$  normitetuksi. Silloin

$$\begin{aligned}\int_V \langle \hat{\rho}(\mathbf{r}) \rangle d\mathbf{r} &= N \int d\mathbf{r}_1 \cdots \int d\mathbf{r}_N |\psi(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_N)|^2 \\ &= N.\end{aligned}$$

Yleisesti on voimassa

$$\begin{aligned}\int d\mathbf{r} \hat{\rho}(\mathbf{r}) &= \sum_{i=1}^N \int_V d\mathbf{r} \delta(\mathbf{r} \Leftrightarrow \hat{r}_i) \\ &= \sum_{i=1}^N 1 = N,\end{aligned}$$

joten voidaan kirjoittaa

$$\hat{N} = \int d\mathbf{r} \hat{\rho}(\mathbf{r}).$$

### Tiheys-tiheys-vastefunktio

Jaetaan tilavuus  $V$  alkioihin  $\Delta V_\alpha$ .

Olkoon

$$\hat{N}_\alpha = \int_{\Delta V_\alpha} d\mathbf{r} \hat{\rho}(\mathbf{r}) = N_\alpha$$

tilavuusalkiossa  $\Delta V_\alpha$  olevien hiukkasten lukumäärä. Olkoon  $a_\alpha$  observaabeliin  $\hat{N}_\alpha$  kytkeytyvä kenttä. Systemin Hamilton on

$$\begin{aligned}\hat{H} &= \hat{H}_0 \Leftrightarrow \sum_\alpha \hat{N}_\alpha a_\alpha \\ &= \hat{H}_0 \Leftrightarrow \sum_\alpha \int_{\Delta V_\alpha} d\mathbf{r} \hat{\rho}(\mathbf{r}) a_\alpha.\end{aligned}$$

Jatkumorajalla saadaan

$$\begin{aligned}\hat{H} &= \hat{H}_0 \Leftrightarrow \int_V d\mathbf{r} \hat{\rho}(\mathbf{r}) a(\mathbf{r}) \\ &= \hat{H}_0 \Leftrightarrow \sum_i \int d\mathbf{r} \delta(\mathbf{r} \Leftrightarrow \hat{\mathbf{r}}_i) a(\mathbf{r}) \\ &= \hat{H}_0 \Leftrightarrow \sum_i a(\hat{\mathbf{r}}_i).\end{aligned}$$

Kenttä  $\Leftrightarrow a(\mathbf{r})$  on siis *1-hiukkaspotentiaali*. Tilasumma  $Z$  voidaan ajatella funktioksi muuttujista  $\{a_\alpha\}$  tai funktionaaliksi funktiosta  $a(\mathbf{r})$ :

$$Z = Z(\{a_\alpha\}) \underset{\text{jatkumoro}}{\Leftrightarrow} Z[a(\mathbf{r})].$$

Edellisen kohdan perusteella on

$$\langle \hat{N}_\alpha \rangle = \frac{1}{\beta} \frac{\partial \ln Z}{\partial a_\alpha}$$

ja jatkumorajalla

$$\rho(\mathbf{r}) = \langle \hat{\rho}(\mathbf{r}) \rangle = \frac{1}{\beta} \frac{\delta \ln Z}{\delta a(\mathbf{r})}.$$

Määritellään *tiheys-tiheys-vastefunktio*  $\chi$  siten, että

$$\chi_{\alpha\beta} = \frac{\partial \langle \hat{N}_\alpha \rangle}{\partial a_\beta} \approx \beta \langle \delta \hat{N}_\alpha \delta \hat{N}_\beta \rangle$$

ja jatkumorajalla

$$\begin{aligned}\chi(\mathbf{r}, \mathbf{r}') &= \frac{\delta \langle \hat{\rho}(\mathbf{r}) \rangle}{\delta a(\mathbf{r}')} \\ &\approx \beta \langle \delta \hat{\rho}(\mathbf{r}) \delta \hat{\rho}(\mathbf{r}') \rangle.\end{aligned}$$

Tässä

$$\delta \hat{\rho}(\mathbf{r}) = \hat{\rho}(\mathbf{r}) \Leftrightarrow \langle \hat{\rho}(\mathbf{r}) \rangle = \hat{\rho}(\mathbf{r}) \Leftrightarrow \rho(\mathbf{r})$$

on tiheyden fluktuaatio.

Viimeisten muotojen likimääräisyys johtuu siitä, että Hamiltonin operaattori ei kommutoi operaattorin  $\delta \hat{\rho}(\mathbf{r})$  eikä  $\delta \hat{\rho}(\mathbf{r}')$  kanssa.

### Parikorrelaatiofunktio

Rajoitutaan homogeeniseen materiaan. Tällöin

$$\langle \hat{\rho}(\mathbf{r}) \rangle = \rho(\mathbf{r}) = \rho.$$

Tarkastellaan funktiota

$$\begin{aligned}\langle \hat{\rho}(\mathbf{r}) \hat{\rho}(\mathbf{r}') \rangle &= \sum_i \langle \delta(\mathbf{r} \Leftrightarrow \hat{\mathbf{r}}_i) \delta(\mathbf{r}' \Leftrightarrow \hat{\mathbf{r}}_i) \rangle \\ &\quad + \sum_{i \neq j} \langle \delta(\mathbf{r} \Leftrightarrow \hat{\mathbf{r}}_i) \delta(\mathbf{r}' \Leftrightarrow \hat{\mathbf{r}}_j) \rangle \\ &= \delta(\mathbf{r} \Leftrightarrow \mathbf{r}') \langle \hat{\rho}(\mathbf{r}) \rangle \\ &\quad + \sum_{i \neq j} \langle \delta(\mathbf{r} \Leftrightarrow \hat{\mathbf{r}}_i) \delta(\mathbf{r}' \Leftrightarrow \hat{\mathbf{r}}_j) \rangle.\end{aligned}$$

Määritellään *parikorrelaatiofunktio*  $g(\mathbf{r} \Leftrightarrow \mathbf{r}')$  siten, että

$$\langle \hat{\rho}(\mathbf{r}) \hat{\rho}(\mathbf{r}') \rangle = \rho \delta(\mathbf{r} \Leftrightarrow \mathbf{r}') + \rho^2 g(\mathbf{r} \Leftrightarrow \mathbf{r}')$$

eli

$$\rho^2 g(\mathbf{r} \Leftrightarrow \mathbf{r}') = \sum_{i \neq j} \langle \delta(\mathbf{r} \Leftrightarrow \hat{\mathbf{r}}_i) \delta(\mathbf{r}' \Leftrightarrow \hat{\mathbf{r}}_j) \rangle.$$

Voidaan osoittaa, että homogeeniselle  $N$  hiukkasen puhtaalle tilalle  $\psi(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_N)$  on voimassa

$$\begin{aligned}g(\mathbf{r} \Leftrightarrow \mathbf{r}') &= \frac{N(N \Leftrightarrow 1)}{\rho^2} \times \\ &\quad \int d\mathbf{r}_3 \dots \int d\mathbf{r}_N |\psi(\mathbf{r}, \mathbf{r}', \mathbf{r}_3, \dots, \mathbf{r}_N)|^2.\end{aligned}$$

Nähdään, että

- $g(\mathbf{r} \Leftrightarrow \mathbf{r}')$  on verrannollinen todennäköisyyteen löytää kaksi eri hiukkasta pisteissä  $\mathbf{r}$  ja  $\mathbf{r}'$ .
- koska kaukana toisistaan tapahtuvat samanaikaiset ilmiöt eivät voi olla korreloituneita, on voimassa

$$\lim_{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'| \rightarrow \infty} \langle \hat{A}(\mathbf{r}) \hat{B}(\mathbf{r}') \rangle \Leftrightarrow \langle \hat{A}(\mathbf{r}) \rangle \langle \hat{B}(\mathbf{r}') \rangle$$

joten

$$\lim_{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'| \rightarrow \infty} g(\mathbf{r} \Leftrightarrow \mathbf{r}') = 1.$$

Funktiota

$$G^{(2)}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) = \rho^2 g(\mathbf{r}_1 \Leftrightarrow \mathbf{r}_2)$$

sanotaan *parijakautumafunktioksi*. Korkeamman asteen jakautumafunktiot määritellään analogisesti. Erikoisesti puhtaalle tilalle  $n$  asteen jakautumafunktio on

$$G^{(n)}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_n) = N(N \Leftrightarrow 1)(N \Leftrightarrow 2) \dots (N \Leftrightarrow n + 1) \times \int d\mathbf{r}_{n+1} \dots \int d\mathbf{r}_N |\psi(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_n, \mathbf{r}_{n+1}, \dots, \mathbf{r}_N)|^2.$$

Parikorrelaatiofunktio (samoin kuin korkeamman asteen jakautumafunktiot) voidaan yleistää myös ei-homogeenisille systeemeille, esim. puhtaassa tilassa on

$$\rho(\mathbf{r})\rho(\mathbf{r}')g(\mathbf{r}, \mathbf{r}') = N(N \Leftrightarrow 1) \int d\mathbf{r}_3 \dots \int d\mathbf{r}_N |\psi(\mathbf{r}, \mathbf{r}', \mathbf{r}_3, \dots, \mathbf{r}_N)|^2.$$

### Kokoonpuristuvuus

Klassisella rajalla tiheys-tiheys-vastefunktio on

$$\begin{aligned} \chi(\mathbf{r}, \mathbf{r}') &= \beta \langle \delta \hat{\rho}(\mathbf{r}) \delta \hat{\rho}(\mathbf{r}') \rangle \\ &= \beta \langle (\hat{\rho}(\mathbf{r}) \Leftrightarrow \rho)(\hat{\rho}(\mathbf{r}') \Leftrightarrow \rho) \rangle \\ &= \beta \langle \hat{\rho}(\mathbf{r}) \hat{\rho}(\mathbf{r}') \rangle \Leftrightarrow \beta \rho^2 \\ &= \beta [\rho \delta(\mathbf{r} \Leftrightarrow \mathbf{r}') + \rho^2 g(\mathbf{r} \Leftrightarrow \mathbf{r}')] \Leftrightarrow \beta \rho^2 \end{aligned}$$

eli

$$\chi(\mathbf{r} \Leftrightarrow \mathbf{r}') = \beta \rho \delta(\mathbf{r} \Leftrightarrow \mathbf{r}') + \beta \rho^2 [g(\mathbf{r} \Leftrightarrow \mathbf{r}') \Leftrightarrow 1].$$

Tämän Fourier-muunnos

$$\chi(\mathbf{q}) = \int d\mathbf{r} e^{-i\mathbf{q}\cdot\mathbf{r}} \chi(\mathbf{r})$$

on

$$\chi(\mathbf{q}) = \beta \rho + \beta \rho^2 \int d\mathbf{r} e^{-i\mathbf{q}\cdot\mathbf{r}} [g(\mathbf{r}) \Leftrightarrow 1].$$

*Rakennetekijä (struktuurifunktio)  $S(\mathbf{q})$*  määritellään siten, että

$$\begin{aligned} S(\mathbf{q}) &= \frac{1}{N} \langle \delta \hat{\rho}(\mathbf{q}) \delta \hat{\rho}(\Leftrightarrow \mathbf{q}) \rangle \\ &= 1 + \rho \int d\mathbf{r} e^{-i\mathbf{q}\cdot\mathbf{r}} [g(\mathbf{r}) \Leftrightarrow 1]. \end{aligned}$$

Nyt

$$\begin{aligned} \delta \hat{\rho}(\mathbf{q})^\dagger &= \left[ \int d\mathbf{r} e^{-i\mathbf{q}\cdot\mathbf{r}} \delta \hat{\rho}(\mathbf{r}) \right]^\dagger \\ &= \int d\mathbf{r} e^{i\mathbf{q}\cdot\mathbf{r}} \delta \hat{\rho}(\mathbf{r}) = \delta \hat{\rho}(\Leftrightarrow \mathbf{q}), \end{aligned}$$

joten  $S(\mathbf{q})$  on reaalinen ja ei-negatiivinen muuttujan  $q$  funktio.

Vastefunktion määritelmän mukaan on

$$\delta \langle \hat{\rho}(\mathbf{r}) \rangle = \int d\mathbf{r}' \chi(\mathbf{r} \Leftrightarrow \mathbf{r}') \delta a(\mathbf{r}').$$

Tämän Fourier-muunnos on

$$\delta \rho(\mathbf{q}) = \chi(\mathbf{q}) \delta a(\mathbf{q}).$$

Oletetaan, että  $\delta a(\mathbf{r}')$  on vakio. Tällöin voidaan tulkita, että

$$\delta a(\mathbf{r}') = \delta \mu$$

on kemiallisen potentiaalin muutos, joten

$$\delta \rho(\mathbf{r}) = \frac{\delta N}{V} = \delta \mu \int d\mathbf{r}' \chi(\mathbf{r} \Leftrightarrow \mathbf{r}') = \delta \mu \lim_{q \rightarrow 0} \chi(\mathbf{q}).$$

Näemme, että

$$\lim_{q \rightarrow 0} \chi(\mathbf{q}) = \frac{1}{V} \left( \frac{\partial N}{\partial \mu} \right)_{T,V}.$$

Maxwellin relaatioista seuraa, että

$$\left( \frac{\partial N}{\partial \mu} \right)_{T,V} = \frac{1}{V} N^2 \kappa_T,$$

missä  $\kappa_T$  on kompressibiliteetti

$$\kappa_T = \Leftrightarrow \frac{1}{V} \left( \frac{\partial V}{\partial p} \right)_{T,N}.$$

Saamme siis

$$\lim_{q \rightarrow 0} \chi(\mathbf{q}) = \rho^2 \kappa_T$$

eli

$$1 + \rho \int d\mathbf{r} [g(\mathbf{r}) \Leftrightarrow 1] = \rho k_B T \kappa_T.$$

### Fluktuaatio-dissipaatioteoreema



Oletetaan, että kentät  $a_\alpha(t)$  riippuvat ajasta, jolloin Hamiltonin operaattori

$$\hat{H}(t) = \hat{H}_0 \Leftrightarrow \sum_{\alpha} \hat{A}_{\alpha} a_{\alpha}(t)$$

myös riippuu ajasta. Olkoon

$$\hat{A}(t) = e^{\frac{i}{\hbar} \hat{H}_0 t} \hat{A} e^{-\frac{i}{\hbar} \hat{H}_0 t}$$

operaattorin  $\hat{A}$  Heisenbergin kuva ja käytetään merkintää

$$\langle \dots \rangle^0 = \text{Tr} \hat{\rho}_0 \dots$$

tarkoittamaan odotusarvoa häiritsemättömässä tilassa. Voidaan osoittaa, että lineaarisella rajalla saadaan

$$\begin{aligned} \delta A_{\alpha}(t) &\equiv \text{Tr} \delta \hat{\rho}(t) \hat{A} \\ &= \sum_{\beta} \int_{-\infty}^{\infty} dt' \chi_{\alpha\beta}(t \Leftrightarrow t') a_{\beta}(t'), \end{aligned}$$

missä

$$\chi_{\alpha\beta}(t \Leftrightarrow t') = \frac{i}{\hbar} \theta(t \Leftrightarrow t') \left\langle \left[ \hat{A}_{\alpha}(t), \hat{A}_{\beta}(t') \right] \right\rangle^0.$$

Koska

$$\left[ \delta \hat{A}, \delta \hat{B} \right] = \left[ \hat{A} \Leftrightarrow \langle \hat{A} \rangle, \hat{B} \Leftrightarrow \langle \hat{B} \rangle \right] = \left[ \hat{A}, \hat{B} \right],$$

voimme itseasiassa kirjoittaa

$$\chi_{\alpha\beta}(t \Leftrightarrow t') = \frac{i}{\hbar} \theta(t \Leftrightarrow t') \left\langle \left[ \delta \hat{A}_{\alpha}(t), \delta \hat{A}_{\beta}(t') \right] \right\rangle^0,$$

eli responsifunktio riippuu vain operaattorien fluktuoiivista osista.

Ajan suhteen tehtävä Fourier-muunnos määritellään kaavalla

$$\chi_{\alpha\beta}(\omega) = \int_{-\infty}^{\infty} dt e^{i\omega t} \chi_{\alpha\beta}(t).$$

Käänteismuunnos on silloin

$$\chi_{\alpha\beta}(t) = \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{\infty} d\omega e^{-i\omega t} \chi_{\alpha\beta}(\omega).$$

Kirjoitetaan responsifunktio muotoon

$$\chi_{\alpha\beta}(t \Leftrightarrow t') = 2i\theta(t \Leftrightarrow t') \chi''_{\alpha\beta}(t \Leftrightarrow t'),$$

missä

$$\chi''_{\alpha\beta}(t \Leftrightarrow t') = \frac{1}{2\hbar} \left\langle \left[ \hat{A}_{\alpha}(t), \hat{A}_{\beta}(t') \right] \right\rangle^0.$$

Voidaan osoittaa, että  $\chi_{\alpha\beta}(\omega)$  on analyttinen puolitasossa  $\text{Im}\omega \geq 0$  ja että

$$\chi_{\alpha\beta}(\omega) = \frac{1}{\pi} \int_{-\infty}^{\infty} d\omega' \frac{\chi''_{\alpha\beta}(\omega')}{\omega' \Leftrightarrow \omega \Leftrightarrow i0},$$

missä  $i0$  tarkoittaa infinitesimaalista imaginääristä lukua. Staattinen responsifunktio eli *suskeptiivisyys* on

$$\chi_{\alpha\beta} = \chi_{\alpha\beta}(\omega = 0) = \frac{1}{\pi} \int_{-\infty}^{\infty} d\omega \frac{\chi''_{\alpha\beta}(\omega)}{\omega}.$$

Tämä on termodynaamisten vastefunktioiden mikroskooppinen muoto.

Ajasta riippuva korrelaatiofunktio  $C_{\alpha\beta}(t \Leftrightarrow t')$  määritellään

$$C_{\alpha\beta}(t \Leftrightarrow t') = \left\langle \delta \hat{A}_{\alpha}(t) \delta \hat{A}_{\beta}(t') \right\rangle^0.$$

Responsifunktio voidaan siis kirjoittaa muotoon

$$\chi_{\alpha\beta}(t \Leftrightarrow t') = \frac{i}{\hbar} \theta(t \Leftrightarrow t') [C_{\alpha\beta}(t \Leftrightarrow t') \Leftrightarrow C_{\beta\alpha}(t' \Leftrightarrow t)].$$

Voidaan osoittaa, että frekvenssiavaruudessa on voimassa

$$C_{\alpha\beta}(\omega) = \frac{2\hbar}{1 \Leftrightarrow e^{-\beta\hbar\omega}} \chi''_{\alpha\beta}(\omega).$$

Tätä relaatiota sanotaan

*fluktuatio-dissipaatioteoreemaksi*, sillä

- vasen puoli,  $C_{\alpha\beta}(\omega)$ , kuvaa systeemin spontaaneja fluktuatioita.
- on osoitettavissa, että taajuudella  $\omega$  värähtelevä ulkoinen kenttä menettää systeemiin energiaa teholla  $\omega \chi''_{\alpha\beta}(\omega)$  eli oikeapuoli liittyy dissipaatioihin.

**Parikorrelaatiofunktio ja tilanyhtälö**

Tarkastellaan homogeenista ainetta.

Parikorrelaatiofunktion määritelmän

$$\rho^2 g(\mathbf{r} \Leftrightarrow \mathbf{r}') = \sum_{i \neq j} \langle \delta(\mathbf{r} \Leftrightarrow \hat{\mathbf{r}}_i) \delta(\mathbf{r}' \Leftrightarrow \hat{\mathbf{r}}_j) \rangle$$

mukaan klassisessa systeemissä on

$$\rho^2 g(\mathbf{r} \Leftrightarrow \mathbf{r}') = \frac{1}{Z_N} \sum_{i \neq j} \int d, \delta(\mathbf{r} \Leftrightarrow \mathbf{r}_i) \delta(\mathbf{r}' \Leftrightarrow \mathbf{r}_j) e^{-\beta H}$$

$$\begin{aligned}
&= \frac{1}{Q_N} \sum_{i \neq j} \int d\mathbf{r}_1 \cdots \int d\mathbf{r}_{i-1} \times \\
&\quad \int d\mathbf{r}_{i+1} \cdots \int d\mathbf{r}_{j-1} \times \\
&\quad \int d\mathbf{r}_{j+1} \cdots \int d\mathbf{r}_N e^{-\beta \sum_{k < l} v_{kl}} \\
&= \frac{N(N \Leftrightarrow 1)}{Q_N} \int d\mathbf{r}_3 \cdots d\mathbf{r}_N e^{-\beta \sum_{i < j} v_{ij}}.
\end{aligned}
\approx \sum_i \frac{\mathbf{p}'_i{}^2}{2m} + \sum_{i < j} v(r'_{ij})
+ \epsilon \left[ \Leftrightarrow 2 \sum_i \frac{\mathbf{p}'_i{}^2}{2m} + \sum_{i < j} r'_{ij} v'(r'_{ij}) \right]$$

käyttäen hyväksi relaatiota

$$\mathbf{p}' = \Leftrightarrow \hbar \nabla_{\mathbf{r}'} = (1 + \epsilon) \mathbf{p}.$$

Koska uudet, pilkulliset, koordinaatit käyvät läpi saman alueen kuin alkuperäiset koordinaatit, voidaan uudet koordinaatit korvata alkuperäisillä.

Tällöin

$$\langle H_{L(1+\epsilon)} \Leftrightarrow H_L \rangle_{H_L} = \epsilon \left[ \Leftrightarrow 2 \langle T \rangle + \left\langle \sum_{i < j} r_{ij} v'(r_{ij}) \right\rangle \right],$$

missä  $\langle T \rangle$  on kineettisen energian odotusarvo.

Tilanyhtälöksi saamme

$$3pV = 2 \langle T \rangle \Leftrightarrow \left\langle \sum_{i < j} r_{ij} v'(r_{ij}) \right\rangle.$$

Nyt kineettinen energia on sama kuin ideaalikaasullakin, eli

$$\langle T \rangle = \frac{3}{2} N k_B T.$$

Jälkimmäinen termi lasketaan seuraavasti:

$$\begin{aligned}
\left\langle \sum_{i < j} r_{ij} v'(r_{ij}) \right\rangle &= \frac{N(N \Leftrightarrow 1)}{2} \langle r_{12} v'(r_{12}) \rangle \\
&= \frac{N(N \Leftrightarrow 1)}{2Q_N} \int d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2 r_{12} v'(r_{12}) \times \\
&\quad \int d\mathbf{r}_3 \cdots d\mathbf{r}_N e^{-\beta \sum_{i < j} v(r_{ij})} \\
&= \frac{V}{2} \rho^2 \int d\mathbf{r}_{12} r_{12} v'(r_{12}) g(r_{12}).
\end{aligned}$$

Tilanyhtälö on siis

$$pV = N k_B T \Leftrightarrow \frac{2\pi V}{3} \rho^2 \int dr r^3 v'(r) g(r).$$

Systemin sisäinen energia

$$E = \Leftrightarrow \frac{\partial \ln Z_N}{\partial \beta} = \frac{3}{2} N k_B T \Leftrightarrow \frac{1}{Q_N} \frac{\partial Q_N}{\partial \beta}$$

Paine on

$$p = \Leftrightarrow \frac{\partial E}{\partial V}$$

missä

$$E = \langle H \rangle$$

on energian odotusarvo.

Ajatellaan systeemi suljetuksi  $L$ -särmäiseen kuutioon.

Tällöin

$$p = \Leftrightarrow \frac{\partial E}{\partial V} = \Leftrightarrow \frac{1}{3L^2} \frac{\partial E}{\partial L}$$

ja voimme kirjoittaa

$$\begin{aligned}
3pV &= \Leftrightarrow L \frac{\partial E}{\partial L} = \Leftrightarrow L \lim_{\epsilon \rightarrow 0} \frac{E_{L(1+\epsilon)} \Leftrightarrow E_L}{\epsilon L} \\
&= \Leftrightarrow \frac{1}{\epsilon} \langle H_{L(1+\epsilon)} \Leftrightarrow H_L \rangle,
\end{aligned}$$

missä  $H_{\lambda L}$  tarkoittaa  $\lambda L$ -särmäisessä kuutiossa laskettua Hamiltonin funktiota ja  $E_{\lambda L}$  vastaavaa odotusarvoa. Pitäydyttäessä suureen  $\epsilon$  lineaarisiin termeihin on ilmeisestikin voimassa

$$E_{L(1+\epsilon)} = E_L + \langle H_{L(1+\epsilon)} \Leftrightarrow H_L \rangle_{H_L} + \mathcal{O}(\epsilon^2).$$

Tässä  $\langle \cdots \rangle_{H_L}$  tarkoittaa että odotusarvo lasketaan  $L$ -särmäisessä kuutiossa painofunktion ollessa  $e^{-\beta H_L}$ . Hamilton  $H_{L(1+\epsilon)}$  eroaa Hamiltonista  $H_L$  ainoastaan siinä, että koordinaatit  $x_i$ ,  $y_i$  ja  $z_i$  voivat saadat arvoja väliltä  $[0, L(1 + \epsilon)]$  sen sijaan että ne olisivat rajoitettu välille  $[0, L]$ . Kirjoitetaan Hamilton  $H_{L(1+\epsilon)}$  skaalattujen muuttujien

$$\mathbf{r}'_i = \frac{1}{1 + \epsilon} \mathbf{r}_i$$

avulla muotoon

$$H_{L(1+\epsilon)} = \sum_i \frac{\mathbf{p}'_i{}^2}{2m(1 + \epsilon)^2} + \sum_{i < j} v((1 + \epsilon)r'_{ij})$$

voidaan myös lausua parikorrelaation avulla. Nyt

$$\begin{aligned}\frac{1}{Q_N} \frac{\partial Q_N}{\partial \beta} &= \Leftrightarrow \frac{1}{Q_N} \sum_{k < l} \int d\mathbf{r}_1 \cdots d\mathbf{r}_N v(r_{kl}) \times \\ &\quad e^{-\beta \sum_{i < j} v(r_{ij})} \\ &= \frac{1}{2} \frac{N(N \Leftrightarrow 1)}{Q_N} \int d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2 v(r_{12}) \times \\ &\quad \int d\mathbf{r}_3 \cdots d\mathbf{r}_N e^{-\beta \sum_{i < j} v(r_{ij})} \\ &= \Leftrightarrow \frac{1}{2} \rho^2 \int d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2 v(r_{12}) g(r_{12}),\end{aligned}$$

eli sisäinen energia on

$$E = \frac{3}{2} Nk_B T + 2\pi V \rho^2 \int dr r^2 v(r) g(r).$$

Nähdään, että systeemin termodynaamiset ominaisuudet määräytyvät parikorrelaatiofunktioista.

#### Aproksimaatioita parikorrelaatiolle

Tilasumman  $Z_N$  laskeminen edellyttää  $3N$ -kertaista integrointia. Vastaavasti parikorrelaatiofunktioon, tai parijakautumafunktioon

$$\begin{aligned}G^{(2)}(r_{12}) &= \rho^2 g(r_{12}) \\ &= \frac{N(N \Leftrightarrow 1)}{Q_N} \int d\mathbf{r}_3 \cdots d\mathbf{r}_N e^{-\beta \sum_{i < j} v(r_{ij})},\end{aligned}$$

tarvitaan  $3N \Leftrightarrow 6$  integrointia. Makroskooppisissa systeemeissä  $N$  on kantalukua  $10^{23}$ , joten molempien laskeminen on periaatteessa yhtä vaikeaa. Samoin kuin tilasummalle voidaan parikorrelaatioille kehittää aproksimatiivisia laskumenetelmiä.

Kirjoitetaan  $G^{(2)}$  muotoon

$$G^{(2)}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) = \frac{N(N \Leftrightarrow 1)}{Q_N} \int d\mathbf{r}_3 \cdots d\mathbf{r}_N \times e^{-\beta \sum_{i \neq 1} v(r_{1i})} e^{-\beta \sum_{1 < i < j} v(r_{ij})}.$$

Tämän gradientti muuttujan  $\mathbf{r}_1$  suhteen on

$$\begin{aligned}\nabla_1 G^{(2)}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) &= \Leftrightarrow \frac{\beta N(N \Leftrightarrow 1)}{Q_N} \int d\mathbf{r}_3 \cdots d\mathbf{r}_N \times \\ &\quad \left[ \nabla_1 v(r_{12}) + \sum_{i > 2} \nabla_1 v(r_{1i}) \right] \times \\ &\quad e^{-\beta \sum_{i < j} v(r_{ij})}.\end{aligned}$$

Otetaan käyttöön *kolmihiukkasjakautumafunktio*

$$G^{(3)}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \mathbf{r}_3) = \frac{N(N \Leftrightarrow 1)(N \Leftrightarrow 2)}{Q_N} \times \int d\mathbf{r}_4 \cdots d\mathbf{r}_N e^{-\beta \sum_{i < j} v(r_{ij})}.$$

Nyt voidaan kirjoittaa

$$\begin{aligned}\nabla_1 G^{(2)}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) &= \\ &\quad \Leftrightarrow \beta \nabla_1 v(r_{12}) G^{(2)}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) \\ &\quad \Leftrightarrow \beta \int d\mathbf{r}_3 \nabla_1 v(r_{13}) G^{(3)}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \mathbf{r}_3).\end{aligned}$$

Tätä yhtälöä sanotaan *Born-Greenin yhtälöksi*.

Toistamalla yllä kuvattu menettely

kolmihiukkasjakutumalle voidaan johtaa relaatio, joka lausuu suureen  $\nabla_1 G^{(3)}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \mathbf{r}_3)$  nelihiukkasjakutumana  $G^{(4)}$  funktionaalina. Jatkamalla edelleen saamme rekursiivisen ketjun relaatioita, jotka sitovat toisiinsa  $n$  ja  $n+1$ -hiukkasjakautumat. Jotta tätä relaatioiden hierarkiaa voitaisiin hyödyntää, on ketju katkaistava jossakin.

*Kirkwoodin aproksimaatiossa* oletetaan, että

$$G^{(3)}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \mathbf{r}_3) \Leftrightarrow G^{(2)}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) \rho,$$

pisteen  $\mathbf{r}_3$  etääntyessä kauas pisteistä  $\mathbf{r}_1$  ja  $\mathbf{r}_2$ . Koska  $G^{(3)}$  on symmetrinen argumenttiensa suhteen, voidaan kirjoittaa

$$G^{(3)}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \mathbf{r}_3) = \frac{1}{\rho^3} G^{(2)}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) G^{(2)}(\mathbf{r}_2, \mathbf{r}_3) G^{(2)}(\mathbf{r}_3, \mathbf{r}_1).$$

Tämä tunnetaan *Kirkwoodin aproksimaationa* tai *superpositioaproksimaationa*.

Parikorrelaatiofunktioille voidaan johtaa myös diagrammikehitelmiä. Koska  $g(\mathbf{r})$  on ei-negatiivinen funktio, se voidaan kirjoittaa muotoon

$$g(r) = e^{-\beta v(r) + B(r)}.$$

Määritellään graafielementit:

$$\begin{aligned}\circ^{\mathbf{r}} &\Leftrightarrow \text{vapaa muuttuja } \mathbf{r} \\ \bullet^{\mathbf{r}} &\Leftrightarrow \int d\mathbf{r} \\ \underline{\mathbf{r}} \text{---} \underline{\mathbf{r}'} &\Leftrightarrow h(\mathbf{r}, \mathbf{r}') = g(\mathbf{r} \Leftrightarrow \mathbf{r}') \Leftrightarrow 1.\end{aligned}$$

Tarkasteltavissa graafeissa

- on kaksi valkoista pistettä  $\circ^{\mathbf{r}}$  ja  $\circ^{\mathbf{r}'}$ , sekä yksi tai useampi musta piste,  $\bullet^{\mathbf{r}_i}$ .
- ei ole linkkiä ( $\text{—}$ ) suoraan valkoisesta pisteestä valkoiseen pisteeseen.
- on polku jokaisesta pisteestä jokaiseen pisteeseen, ts. ne ovat kytkettyjä.

Voidaan osoittaa, että  $B(r)$  on kaikkien tällaisten graafien summa.

Tämä funktion  $B(r)$  graafikehitelmä riippuu siis parikorrelaatiofunktiosta  $g(r)$ . Edellyttäen, että osaamme summata graafikehitelmän, voimme ratkaista funktion  $g$  iteratiivisesti:

1. arvataan  $g(r)$ .
2. lasketaan  $B(r)$  graafikehitelmästä.
3. uusi  $g(r)$  on nyt

$$g(r) = e^{-\beta v(r) + B(r)}.$$

4. jos uusi ja vanha korrelaatiofunktio poikkeavat mainittavasti toisistaan, jatketaan kohdasta 2.

Jaetaan funktion  $B(r)$  kehitelmässä esiintyvät graafit kahteen luokkaan:

- *solmu-* eli *nodaaligraafit* ovat sellaisia diagrammeja, jotka hajoavat kahteen tai useampaan kytkemättömään osaan leikkaamalla ne poikki jostakin mustasta pisteestä.
- *silta-* eli *alkeisdiagrammeja* ei voi hajoittaa kytkemättömiin osiin leikkaamalla minkään mustan pisteen kohdalta.

Kirjoitetaan parikorrelaatio nyt muotoon

$$g(r) = e^{-\beta v(r) + N(r) + E(r)},$$

missä  $N(r)$  on solmudiagrammojen ja  $E(r)$  alkeisdiagrammojen summa.

*HNC-* (*HyperNetted Chain-*) approksimaatiossa oletetaan, että  $E(r)$  on mitätön, eli

$$g(r) \approx e^{-\beta v(r) + N(r)}.$$

Osoittautuu, että solmudiagrammat voidaan summata. Ne toteuttavat *Ornstein-Zerniken relation*

$$N(r) = \rho \int d\mathbf{r}' [g(|\mathbf{r} \leftrightarrow \mathbf{r}'|) \leftrightarrow 1 \leftrightarrow N(|\mathbf{r} \leftrightarrow \mathbf{r}'|)] [g(\mathbf{r}') \leftrightarrow 1].$$

Fourier-muuntamalla päädytään algebralliseen yhtälöön

$$\tilde{N}(k) = \frac{(S(k) \leftrightarrow 1)^2}{S(k)},$$

missä  $S(k)$  on struktuurifunktio ja

$$\tilde{N}(k) = \rho \int d\mathbf{r} e^{-i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}} N(r).$$

### Jastrowin teoria

Vaikka edellä esitetyt tilasumman kumulanttikehitelmä ja approksimatiiviset parikorrelaatiofunktion laskumenetelmät ovatkin voimassa vain klassiselle systeemille, osoittautuu, että nämä menetelmät ovat eräissä tapauksissa käyttökelpoisia myös kvanttimekaanisissa systeemeissä.

Tarkastellaan  $N$  identtisen hiukkasen *perustilaa* (lämpötila on  $T = 0$ ), jolloin systeemi on puhtaassa kvantttilassa  $\Psi$ .

Oletetaan, että vuorovaikutuksista johtuen hiukkaset ovat voimakkaasti korreloituneita, ts. riippumattomien hiukkasten malli ei ole sovellettavissa. Hyvä arvaus perustilan aaltofunktion muodoksi on tällöin *Jastrowin yritteenä* tunnettu funktio

$$\Psi(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_N) = \Phi(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_N) \prod_{1 \leq i < j \leq N} f(|\mathbf{r}_i \leftrightarrow \mathbf{r}_j|).$$

Tässä *parikorrelaatio*

$$f_{ij} = f(|\mathbf{r}_i \leftrightarrow \mathbf{r}_j|)$$

kuvaa hiukkasten keskinäisiä korrelaatioita. Koska tekijä

$$F = \prod_{1 \leq i < j \leq N} f_{ij}$$

on symmetrinen hiukkasten vaihdon suhteen, otetaan mahdollinen fermioniluonne huomioon funktiolla  $\Phi$ :

- bosoneille

$$\Phi(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_N) \equiv 1.$$

- fermioneille  $\Phi$  on esimerkiksi vastaavan vuorovaikuttamattoman  $N$  hiukkasen Slaterin determinantti ja niin ollen antisymmetrinen hiukkasten vaihdon suhteen.

Funktion  $\Phi$  kuvatessa statistiikkaa voimme olettaa, että perustilassa funktio  $F$  on reaalinen (itseasiassa voisimme olettaa, että  $F$  on positiivinen, sillä bosonisen perustilan aaltofunktiolla ei ole nollakohtia).

Systemin Hamiltonin operaattori on

$$H = \Leftrightarrow \sum_{i=1}^N \frac{\hbar^2}{2m} \nabla_i^2 + \frac{1}{2} \sum_{i \neq j} v(|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|).$$

Lasketaan tämän odotusarvo tilassa

$$\Psi = F\Phi.$$

Helposti (integroimalla osittain) nähdään, että

$$\begin{aligned} \int d\mathbf{r}_1 \dots d\mathbf{r}_N \Psi^* \nabla_i^2 \Psi &= \\ \frac{1}{4} \int d\mathbf{r}_1 \dots d\mathbf{r}_N |\Phi|^2 \nabla_i^2 \ln F^2 & \\ \Leftrightarrow \frac{1}{4} \int d\mathbf{r}_1 \dots d\mathbf{r}_N F^2 \nabla_i^2 |\Phi|^2 & \\ + \int d\mathbf{r}_1 \dots d\mathbf{r}_N F^2 \Phi^* \nabla_i^2 \Phi. & \end{aligned}$$

Tätä relaatiota sanotaan *Jackson-Feenbergin energiamuodoksi*.

Ottamalla käyttöön parijakautumafunktio

$$g(|\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2|) = \frac{N(N-1)}{\rho^2 \langle \Psi | \Psi \rangle} \int d\mathbf{r}_3 \dots d\mathbf{r}_N |\Psi|^2$$

ja kirjoittamalla

$$f_{ij}^2 = e^{u_{ij}}$$

saadaan kineettisen energian odotusarvo muotoon

$$\begin{aligned} \langle T \rangle &= \left\langle \Leftrightarrow \sum_{i=1}^N \frac{\hbar^2}{2m} \nabla_i^2 \right\rangle \\ &= \Leftrightarrow \frac{1}{\langle \Psi | \Psi \rangle} \frac{\hbar^2}{2m} \sum_{i=1}^N \int d\mathbf{r}_1 \dots d\mathbf{r}_N \Psi^* \nabla_i^2 \Psi \\ &= \Leftrightarrow N \rho \frac{\hbar^2}{8m} \int d\mathbf{r} g(r) \nabla^2 u(r) + T_\Phi, \end{aligned}$$

missä  $T_\Phi$  koostuu fermionisista termeistä  $\int d\mathbf{r}_1 \dots d\mathbf{r}_N F^2 \nabla_i^2 |\Phi|^2$  ja  $\int d\mathbf{r}_1 \dots d\mathbf{r}_N F^2 \Phi^* \nabla_i^2 \Phi$ . Potentiaalienergian odotusarvo saa vastaavasti muodon

$$\begin{aligned} \langle v \rangle &= \left\langle \frac{1}{2} \sum_{i \neq j} v_{ij} \right\rangle \\ &= \frac{1}{\langle \Psi | \Psi \rangle} \frac{1}{2} \sum_{i \neq j} \int d\mathbf{r}_1 \dots d\mathbf{r}_N |\Psi|^2 v_{ij} \\ &= N \rho \frac{1}{2} \int d\mathbf{r} g(r) v(r). \end{aligned}$$

Energia hiukasta kohti on siis

$$\epsilon = \Leftrightarrow \frac{\hbar^2}{2m} \int d\mathbf{r} g(r) \nabla u(r) + \frac{1}{2} \rho \int d\mathbf{r} g(r) v(r) + T_\Phi.$$

Olettaen hiukkasten olevan bosoneja voidaan parijakautumafunktio kirjoittaa muotoon

$$\rho^2 g(r_{12}) = \frac{N(N-1)}{\langle \Psi | \Psi \rangle} \int d\mathbf{r}_3 \dots d\mathbf{r}_N e^{\sum_{i < j} u_{ij}}.$$

Tämä on täsmälleen saman muotoinen kuin klassisen systeemin parijakautuma. Nyt vain potentiaalitermi  $\Leftrightarrow \beta v_{ij}$  on korvattu korrelaatiotekijällä  $u_{ij} = \ln f_{ij}^2$ . Näin ollen voimme soveltaa klassisen systeemin diagrammikehitelmiä. Erikoisesti voimme kirjoittaa

$$g(r) = e^{u(r) + N(r) + E(r)},$$

missä  $N(r)$  on solmudiagrammojen summa ja  $E(r)$  esittää alkeisdiagrammojen kontribuutiota.

HNC-aproksimaatiossa kirjoitamme

$$g(r) \approx e^{u(r) + N(r)}.$$

Vastaavankaltainen aproksimaatio on johdettavissa myös fermionisysteemille, mutta tällöin nodaali- ja

alkeisdiagrammien muodostamiseen tarvitaan muitakin elementtejä kuin mustat ja valkeat pisteet sekä näitä yhdistävät linkit. Kyseistä aproksimaatiota sanotaan FHNC- (*Fermi HyperNetted Chain*-) aproksimaatioksi. Jatkossa tarkastellaan yksinkertaisuuden vuoksi vain bosonisia systeemejä.

Toisin kuin klassisessa systeemissä funktio  $u(r)$  on nyt tuntematon. Käytetään HNC-yhtälöä funktion  $u$  eliminointiin energian lausekkeesta, jolloin saamme yhden hiukkasen energiaksi

$$\begin{aligned} \epsilon &\approx \Leftrightarrow \frac{\hbar^2}{8m} \rho \int d\mathbf{r} g(r) \nabla^2 \ln g(r) \\ &+ \frac{\hbar^2}{8m} \rho \int d\mathbf{r} g(r) \nabla^2 N(r) \\ &+ \frac{1}{2} \rho \int d\mathbf{r} g(r) v(r). \end{aligned}$$

Koska funktioita  $N(r)$  ja  $g(r)$  sitoo toisiinsa Ornstein-Zerniken relaatio

$$N(r) = \rho \int d\mathbf{r}' [g(r') \Leftrightarrow 1 \Leftrightarrow N(r')] [g(|\mathbf{r} \Leftrightarrow \mathbf{r}'|) \Leftrightarrow 1],$$

voidaan energiaa  $\epsilon$  pitää pelkästään parijakautuman  $g(r)$  funktionaalina. Osoittautuu, että itseasiassa kannattaa ottaa  $\sqrt{g(r)}$  muuttujaksi, jolloin

$$\epsilon = \epsilon[\sqrt{g}].$$

Kuten tunnettua, systeemin perustilan aaltofunktio on se  $\Psi$ , jolla odotusarvo

$$\langle H \rangle = \frac{1}{\langle \Psi | \Psi \rangle} \int d\mathbf{r}_1 \cdots d\mathbf{r}_N \Psi^* H \Psi$$

minimoituu. Etsitään nyt Hamiltonin odotusarvon minimiä kaikkien Jastrowin muotoa olevien aaltofunktioiden joukosta. Ekvivalentisti, etsitään sellainen  $\sqrt{g}$ , että energia  $\epsilon[\sqrt{g}]$  on minimissään. Ehto ääriarvon olemassa ololle on, että variaatio

$$\delta\epsilon = \epsilon[\sqrt{g} + \delta\sqrt{g}] \Leftrightarrow \epsilon[\sqrt{g}]$$

häviää muutoksen  $\delta\sqrt{g}$  ensimmäistä kertalukua myöten. Suoraviivainen lasku osoittaa, että

$$\delta\epsilon = \int d\mathbf{r} L[\sqrt{g(r)}] \delta\sqrt{g(r)},$$

missä

$$L[\sqrt{g(r)}] = \Leftrightarrow \frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 \sqrt{g(r)} + v(r) \sqrt{g(r)} + W(r) \sqrt{g(r)}.$$

Jotta  $\delta\epsilon$  olisi nolla riippumatta variaatiosta  $\delta\sqrt{g}$ , täytyy kertoimen  $L$  hävitä, eli

$$\Leftrightarrow \frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 \sqrt{g(r)} + v(r) \sqrt{g(r)} + W(r) \sqrt{g(r)} = 0.$$

Funktio  $W(r)$  on ns. induoitu potentiaali. Sen Fourier-muunnos on

$$\begin{aligned} W(k) &= \rho \int d\mathbf{r} e^{-i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}} W(r) \\ &= \Leftrightarrow \frac{\hbar^2 k^2}{2m} \frac{(S \Leftrightarrow 1)^2 (2S + 1)}{S^2}. \end{aligned}$$

Vaikka ylläoleva funktion  $\sqrt{g}$  Euler-Lagrangen yhtälö formaalisti muituttaakin energian ominaisarvoon 0 liittyvää Schrödingerin yhtälöä, se on

- voimakkaasti epälineaarinen, sillä induoitu potentiaali  $W$  riippuu (epälineaaraisesti) struktuuritekijästä  $S$ , joka puolestaan riippuu (lineaarisen) Fourier-muunnoksen kautta funktiosta  $(\sqrt{g})^2$ .
- ratkaistavissa ainoastaan numeerisesti. Ratkaisumenetelmiä on useitakin, mutta ne kaikki ovat iteratiivisia.
- ainoastaan perustilaa kuvaava yhtälö. Vaikka sille olisikin löydettävissä useampia ratkaisuja, muilla kuin pienimpään energiaan liittyvällä ratkaisulla ei ole fyysikaalista merkitystä.

Jastrowin teoriassa systeemin viritystilat konstruoidaan eksplisiittisesti. Esimerkiksi

- annetaan systeemin *jokaiselle* hiukkaselle impulssi  $\hbar\mathbf{k}$ , eli
- viritetään hiukkanen  $i$  operaattorilla  $e^{i\mathbf{k}\cdot\hat{\mathbf{r}}_i}$ .
- jokaisen hiukkasen viritys tehdään *samassa* vaiheessa, ts.
- perustilan ollessa  $\Psi_0$  on viritystila

$$\begin{aligned} \Psi_{\mathbf{k}} &= \left[ \sum_{i=1}^N e^{i\mathbf{k}\cdot\hat{\mathbf{r}}_i} \right] \Psi_0 \\ &= \hat{\rho}(\mathbf{k}) \Psi_0, \end{aligned}$$

missä  $\hat{\rho}(\mathbf{k})$  on tiheysoperaattorin

$$\hat{\rho}(\mathbf{r}) = \sum_{i=1}^N \delta(\hat{\mathbf{r}}_i \Leftrightarrow \mathbf{r})$$

Fourier-muunnos.

Voidaan osoittaa, että bosonisysteemille tällainen *kollektiivinen viritystila*  $\Psi_k$  on pitkän aallonpituuden (pienen aaltovektorin  $k$ ) rajalla energeettisesti edullisin. Viritysenegia saadaan laskemalla odotusarvo

$$E_k = \langle H \rangle_{\Psi_k} = \frac{\langle \Psi_k | H | \Psi_k \rangle}{\langle \Psi_k | \Psi_k \rangle}.$$

Suoraviivainen lasku osoittaa, että

$$E_k = E_0 + \frac{\hbar^2 k^2}{2mS(k)},$$

kun  $E_0$  on perustilan  $\Psi_0$  energia. Viritysenegia on siis

$$\epsilon_k = E_k \Leftrightarrow E_0 = \frac{\hbar^2 k^2}{2mS(k)}.$$

Tämän tyyppisiä virityksiä ja vastaavia viritysenegioita sanotaan *Bijl-Feynmanin eksitaatioiksi*.

## Tiheysfluktuaatiot ja korrelaatiopituus

Tarkastellaan kanonista tilasummaa

$$Z_N = e^{-\beta F_N} = \text{Tr}_N e^{-\beta \hat{H}},$$

missä  $F_N$  on vapaa energia. Jaetaan tilavuus alkioihin  $V_\alpha$ , joiden hiukkasluvut ovat

$$N_\alpha = 0, 1, 2, \dots$$

Olkoon  $\delta(\hat{N}_\alpha, N_\alpha)$  operaattori, jolle on voimassa

$$\delta(\hat{N}_\alpha, N_\alpha) |N\rangle = \begin{cases} |N\rangle, & \text{jos } \hat{N}_\alpha |N\rangle = N_\alpha |N\rangle \\ 0, & \text{jos } \hat{N}_\alpha |N\rangle \neq N_\alpha |N\rangle, \end{cases}$$

ts.  $\delta(\hat{N}_\alpha, N_\alpha)$  on Kroneckkerin deltafunktio.

Tilavuuselementissä  $\alpha$  operoiva identiteettioperaattori voidaan kirjoittaa muotoon

$$\hat{I}_\alpha = \sum_{N_\alpha=0}^{\infty} \delta(\hat{N}_\alpha, N_\alpha).$$

Koko systeemin identiteettioperaattori voidaan siten kirjoittaa mm. muotoon

$$\begin{aligned} \hat{I} &= \prod_{\alpha} \hat{I}_\alpha = \prod_{\alpha} \left[ \sum_{N_\alpha=0}^{\infty} \delta(\hat{N}_\alpha, N_\alpha) \right] \\ &= \sum_{\{N_\alpha\}} \prod_{\alpha} \delta(\hat{N}_\alpha, N_\alpha). \end{aligned}$$

Tässä  $\sum_{\{N_\alpha\}}$  tarkoittaa summausta yli kaikkien mahdollisten konfiguraatioiden, ts.

$$\sum_{\{N_\alpha\}} [\dots] = \sum_{N_1=0}^{\infty} \sum_{N_2=0}^{\infty} \dots [\dots].$$

Tilasumma on nyt

$$\begin{aligned} Z_N &= \text{Tr}_N e^{-\beta \hat{H}} \\ &= \text{Tr}_N \sum_{\{N_\alpha\}} \prod_{\alpha} \delta(\hat{N}_\alpha, N_\alpha) e^{-\beta \hat{H}} \\ &= \sum_{\{N_\alpha\}} \text{Tr} \prod_{\alpha} \delta(\hat{N}_\alpha, N_\alpha) e^{-\beta \hat{H}} \\ &= \sum_{\{N_\alpha\}} e^{-\beta \tilde{F}_N}. \end{aligned}$$

Tässä

$$\begin{aligned} e^{-\beta \tilde{F}_N} &= \text{Tr} \prod_{\alpha} \delta(\hat{N}_\alpha, N_\alpha) e^{-\beta \hat{H}} \\ &= \text{Tr}_{\{N_\alpha\}} e^{-\beta \hat{H}}, \end{aligned}$$

missä  $\text{Tr}_{\{N_\alpha\}}$  tarkoittaa, että jälkeä laskettaessa summataan yli kaikkien mikroskooppisten vapausasteiden pitämällä kuitenkin alkioiden hiukkasluvut vakioina  $N_\alpha$  ja kiinnittämällä koko systeemin hiukkasluvuksi

$$N = \sum_{\alpha} N_\alpha.$$

Funktio

$$\tilde{F}_N = \tilde{F}_N(T, V, \{N_\alpha\})$$

on konfiguraation  $\{N_\alpha\}$  vapaa energia eli *reduoitu vapaa energia*.

Suure  $e^{-\beta \tilde{F}_N}$  on verrannollinen konfiguraation  $\{N_\alpha\}$  esiintymistodennäköisyyteen. Todennäköisin konfiguraatio on siten sellainen, missä reduoitu vapaa energia  $\tilde{F}_N(T, V, \{N_\alpha\})$  on minimissään.

### Tiheysfunktionaaliteoria

Jatkumorajalla konfiguraatiota  $\{N_\alpha\}$  esittää tiheys  $\rho(\mathbf{r})$  ja redusoitu vapaa energia tulee olemaan tiheyden funktionaali

$$\tilde{F}_N = \tilde{F}_N[\rho].$$

Tällöin systeemin mikroskooppiset vapausasteet on redusoitu pelkäksi tiheysjakutumaksi. Tälläistä mallia sanotaan *tiheysfunktionaaliteoriaksi*.

Redusoitua vapaata energiaa ei yleensä voida laskea tarkasti. Eräs fenomenologinen menetelmä on *lokaalisen tiheyden aproksimaatio* (*Local Density Approximation, LDA*):

- redusoitu vapaa energia on *vapaan energian tiheyden*  $f_N$  tilavuusintegraali.
- vapaan energian tiheys tietyssä avaruuden pisteessä riippuu ainoastaan hiukkastiheydestä sekä sen alhaisista derivaatoista kyseisessä pisteessä.

Systeemin energiafunktionaali on siis

$$\tilde{F}_N[\rho] = \int d\mathbf{r} f_N[\rho(\mathbf{r}), \nabla\rho(\mathbf{r}), \nabla\nabla\rho(\mathbf{r}), \dots].$$

Jos systeemiin vaikuttaa ulkoinen potentiaali  $u(\mathbf{r})$ , energiafunktionaaliin tulee lisätermi  $\int d\mathbf{r} u(\mathbf{r})\rho(\mathbf{r})$ . Kuten edellä todettiin, systeemin todennäköisin konfiguraatio vastaa redusoidun vapaan energian minimiä. Rajoitutaan tarkastelemaan homogeenisia systeemejä, jolloin siis vakiotiheys  $\rho_0$  minimoi funktionaalin  $\tilde{F}_N[\rho]$ . Olkoon

$$\delta\rho(\mathbf{r}) = \rho(\mathbf{r}) - \rho_0$$

pieni poikkeama vakiotiheydestä. Yksinkertaisin malli energiafunktionaalin muutokselle on

$$\tilde{F}_N[\delta\rho] = \int d\mathbf{r} \left[ f_0 + \frac{1}{2} f_1 (\delta\rho(\mathbf{r}))^2 + \frac{1}{2} f_2 (\nabla\delta\rho(\mathbf{r}))^2 \right],$$

missä  $f_0$ ,  $f_1$  ja  $f_2$  ovat paikasta  $\mathbf{r}$  riippumattomia vakioita (mutta voivat riippua lämpötilasta ja vakiotiheydestä  $\rho_0$ ). Kehitelmässä

- ei ole poikkeaman  $\delta\rho$  lineaarista termiä, sillä oletuksen mukaan  $\rho_0$  minimoi energian.
- minimiehdosta johtuen kertoimien  $f_1$  ja  $f_2$  täytyy olla positiivisia.

- gradienttitermi  $(\nabla\rho)^2$  suosii hitaasti vaihtelevia tiheyden muutoksia, joten tiheyden flukтуаatiot eivät voi olla mielivaltaisen lyhytaaltoisia. Lähekkäisissä pisteissä  $\mathbf{r}$  ja  $\mathbf{r}'$  poikkeamat  $\delta\rho(\mathbf{r})$  ja  $\delta\rho(\mathbf{r}')$  ovat suunnilleen samat.

- fysikaalisesti gradienttitermiä voidaan motivoida stokastisen lämpöliikkeen pyrkimyksellä tasoittaa tiheyseroja lähekkäisissä tilavuusalkioissa. Kerroin  $f_2$  riippuu niin ollen lähekkäisissä alkiossa olevien hiukkasten välisistä korrelaatioista.

Koska hiukkasluku on vakio, on

$$\delta N = \int d\mathbf{r} \delta\rho(\mathbf{r}) = \delta\rho(\mathbf{q} = 0) = 0,$$

ja vapaa energia on kirjoitettavissa Fourier-muunnosten avulla muotoon

$$\tilde{F}_N = \tilde{F}_N^0 + \frac{1}{2V} \sum_{\mathbf{q}}' (f_1 + f_2 q^2) \delta\rho(\mathbf{q}) \delta\rho(\Leftrightarrow\mathbf{q}),$$

missä  $\sum_{\mathbf{q}}'$  tarkoittaa, että termi  $\mathbf{q} = 0$  jätetään summaamatta.

Koska muutos  $\delta\rho(\mathbf{r})$  on reaalinen, toteuttaa sen Fourier-muunnos relaation

$$\delta\rho(\Leftrightarrow\mathbf{q}) = \delta\rho(\mathbf{q})^*,$$

joten

$$\delta\rho(\mathbf{q}) \delta\rho(\Leftrightarrow\mathbf{q}) = |\delta\rho(\mathbf{q})|^2.$$

Tämän termin fysikaalinen merkitys on siinä, että  $\langle \delta\rho(\mathbf{q}) \delta\rho(\Leftrightarrow\mathbf{q}) \rangle$ , kuten aikaisemmasta muistetaan, kuvaa tiheyskorrelaatioita.

Flukтуаation  $\delta\rho$  todennäköisyys on nyt

$$P[\delta\rho] \propto e^{-\beta\tilde{F}_N} \propto \exp \left[ \Leftrightarrow \frac{1}{2k_B T V} \sum_{\mathbf{q}}' (f_1 + f_2 q^2) |\delta\rho(\mathbf{q})|^2 \right].$$

### Korrelaatiopituus

Koska edellä saatu jakautuma  $P[\delta\rho]$  on Gaussin muotoa, voidaan siitä suoraan lukea korrelaatiofunktioksi

$$\begin{aligned} \langle \delta\rho(\mathbf{q}) \delta\rho(\Leftrightarrow\mathbf{q}) \rangle &= \frac{k_B T V}{f_1 + f_2 q^2} \\ &= \frac{k_B T V}{f_2} \frac{1}{q^2 + q_c^2}, \end{aligned}$$



missä

$$q_c^2 = \frac{f_1}{f_2}.$$

Tiheys-tiheysvastefunktio  $\chi(\mathbf{q})$  määriteltiin siten, että

$$\chi(\mathbf{q}) = \beta \rho S(\mathbf{q}) = \frac{\beta}{V} \langle \delta \rho(\mathbf{q}) \delta \rho(\Leftrightarrow \mathbf{q}) \rangle,$$

kun  $S(\mathbf{q})$  on rakennetekijä. Saamme siis

$$\chi(\mathbf{q}) = \frac{1}{f_2} \frac{1}{q^2 + q_c^2}.$$

Tämän Fourier-käänteismuunnos on

$$\chi(r) = \frac{1}{f_2} \frac{1}{4\pi r} e^{-r/\xi}.$$

Parametri

$$\xi = \frac{1}{q_c} = \sqrt{\frac{f_2}{f_1}}$$

on korrelaatiopituus.

Koska oli voimassa  $\lim_{\mathbf{q} \rightarrow 0} \chi(\mathbf{q}) = \rho^2 \kappa_T$  täytyy olla

$$f_1 = \frac{1}{\rho^2 \kappa_T},$$

joten

$$f_2 = \frac{\xi^2}{\rho^2 \kappa_T}.$$

Parikorrelaatiotietofunktio  $h(r) = g(r) \Leftrightarrow 1$  on tiheys-tiheysvastefunktion avulla (lukuunottamatta  $\delta$ -funktioon verrannollista autokorrelaatiota) kirjoitettavissa muotoon

$$h(r) = \frac{1}{\beta \rho^2} \chi(r).$$

Näemme, että

$$h(r) = \frac{k_B T \kappa_T}{\xi^2} \frac{1}{4\pi r} e^{-r/\xi}.$$

**Huom.** Tulokset ovat luonteeltaan kvalitatiivisia, sillä niiden johdossa on käytetty mallia, joka ei ole mikroskooppinen.

### Sironta väliaineessa

Tarkastellaan fotonien tai massallisten hiukkasten sirontaa väliaineessa. Voidaan osoittaa, että elastisen

sironnan intensiteetti on verrannollinen rakennetekijään, ts.

$$I(\mathbf{k}, \mathbf{q}) \propto S(\mathbf{q}) = \frac{1}{N} \langle \delta \hat{\rho}(\mathbf{q}) \delta \hat{\rho}(\Leftrightarrow \mathbf{q}) \rangle.$$

Tässä  $\mathbf{k}$  on tulevan hiukkasen aaltovektori ja  $\mathbf{q}$  sironnan siihen aiheuttama muutos, ts. sironneen hiukkasen aaltovektori on

$$\mathbf{k}' = \mathbf{k} \Leftrightarrow \mathbf{q}.$$

Koska sironta on elastinen, on

$$|\mathbf{k}'| = |\mathbf{k}|.$$

Epäelastisen sironnan intensiteetti on puolestaan verrannollinen dynaamiseen rakennetekijään:

$$I(\mathbf{k}; \mathbf{q}, \omega) \propto S(\mathbf{q}, \omega),$$

missä  $\mathbf{q}$  on siroavan hiukkasen aaltovektorin ja  $\hbar\omega$  sen energian muutos.

Lämpötilan lähestyessä yläpuolelta kriittistä pistettä isoterminen kompressibiliteetti  $\kappa_T$  divergoi, ts. infinitesimaalinen paineen muutos saa aikaan äärellisen tilavuuden muutoksen. Tällöin

$$f_1 = \frac{1}{\rho^2 \kappa_T} \xrightarrow[\text{piste}]{\Leftrightarrow} 0.$$

Toisaalta ei ole mitään syytä olettaa, että esim. korrelaatiot tulisivat kriittisessä pisteessä riippumattomiksi aaltovektorista, kuten kävisi, jos

$$f_2 = \frac{\xi^2}{\rho^2 \kappa_T} \xrightarrow[\text{piste}]{\Leftrightarrow} 0.$$

Siksi voimme olettaa, että myös korrelaatiopituus  $\xi$  divergoi kriittisessä pisteessä. Tarkastellaan valon elastista sirontaa. Sirontakulman ollessa  $\theta$  on aaltovektorin muutos

$$q = 2k \sin \frac{\theta}{2},$$

kun aallonpituus on

$$\lambda = \frac{2\pi}{k}.$$

Nähdään, että intensiteetti on

$$I(\theta) \propto \frac{1}{f_1 + f_2 q^2} \propto \frac{1}{\sin^2 \frac{\theta}{2} + \left(\frac{\lambda}{4\pi\xi}\right)^2}.$$

Kriittisessä pisteessä on silloin

$$I(\theta) \propto \frac{1}{\sin^2 \frac{\theta}{2}},$$

eli sironnan intensiteetillä on voimakas piikki etusuunnassa ja kokonaisvaikutusala ( $\propto \int d\Omega I(\theta)$ ) divergoi. Säteily ei siis pysty läpäisemään väliainetta: kriittisen pisteen läheisyydessä muutoin läpinäkyvä aine muuttuu läpinäkymättömäksi. Ilmiötä sanotaan *kriittiseksi opalenssiksi*.

## Diskreettejä vuorovaikutusmalleja

Tarkastellaan aluksi atomien spinien välisiä vuorovaikutuksia kiinteässä aineessa. Olettaen, että atomit ovat sitoutuneet hilapisteisiinsä, ovat spin-vapausasteet riippumattomia muista vapausasteista, eli

$$H \approx H_{\text{spin}} + H_{\text{muu}}.$$

Tällöin tilasumma faktoroiuu:

$$Z = \text{Tr} e^{-\beta H} \approx Z_{\text{spin}} Z_{\text{muu}}.$$

Siinä tapauksessa, että faktorointuminen ei ole täydellistä, voidaan määrittellä spin-Hamilton

$$\begin{aligned} H_{\text{spin}} &= H(\mathbf{s}_1, \mathbf{s}_2, \dots, \mathbf{s}_N) = H(\{\mathbf{s}_i\}) \\ &= \frac{1}{\beta} \ln \text{Tr}_{\{\mathbf{s}_i\}} e^{-\beta H}. \end{aligned}$$

Tässä  $\text{Tr}_{\{\mathbf{s}_i\}}$  tarkoittaa, että jälkeä laskettaessa pidetään spinkonfiguraatio kiinnitettynä. Koko tilasumma on

$$Z = \text{Tr}^{\text{spin}} e^{-\beta H(\{\mathbf{s}_i\})},$$

jossa jälki lasketaan nyt spinien yli.

Spinmallissa

- tärkeimmät vuorovaikutukset ovat lähinaapureiden välisiä.
- vuorovaikutukset liitetään hilapisteitä yhdistäviin *linkkeihin*.
- dynaamisia muuttujia ovat *hilapisteisiin* liittyvät spinit.

Joissakin tapauksissa voidaan myös jatkuville systeemeille konstruoida spinmalleja diskretisoimalla jatkuvat kenttämullit.

Merkitään hilapisteitä symboleilla  $i, j, \dots$ . Jos mallin hiukkasten spinkvanttiluku on  $s$ , on tilasumma

$$\begin{aligned} Z &= \sum_{\{\sigma_i\}} e^{-\beta H(\{\mathbf{s}_i\})} \\ &= \sum_{\sigma_1=-s}^s \dots \sum_{\sigma_N=-s}^s e^{-\beta H(\{\mathbf{s}_i\})}. \end{aligned}$$

## Heisenbergin malli

Ulkoisessa magneettikentässä  $\mathbf{B}_0$  on Heisenbergin mallin mukainen Hamilton

$$H = \frac{1}{2} \sum_{ij} J_{ij} \mathbf{s}_i \cdot \mathbf{s}_j \Leftrightarrow \gamma \mathbf{B}_0 \cdot \sum_i \mathbf{s}_i$$

hiukkasten magneettisten momenttien ollessa

$$\boldsymbol{\mu}_i = \gamma \mathbf{s}_i.$$

Käytetään merkintää  $\langle ij \rangle$  tarkoittamaan sellaista spinejä  $i$  ja  $j$ , jotka ovat toistensa lähinaapureita, ja että tällainen pari otetaan mukaan vain kerran. Oletetaan edelleen, että vuorovaikutukset ovat hilapisteistä riippumattomia, ts.  $J_{ij} = J$ . Tällöin

$$H = \frac{1}{2} \sum_{\langle ij \rangle} \mathbf{s}_i \cdot \mathbf{s}_j,$$

kun ulkoinen kenttä on  $\mathbf{B}_0 = 0$ .

*Ferromagneettinen kytkentä*  $J > 0$

Vuorovaikutus suosii samansuuntaisia spinejä. Helposti nähdään, että tila

$$\bigotimes_i |\sigma_i = s\rangle = |s, s, \dots, s\rangle,$$

jossa spinit kaikissa hilapisteissä ovat samansuuntaiset, on systeemin perustila.

Olkoon  $z$  hilan *koordinaatioluku* eli kunkin hilapisteen lähinaapureiden lukumäärä. Esim. kuutiohilalla on  $z = 6$  ja kaksiulotteisella neliöhilalla  $z = 4$ . On helppo nähdä, että perustilan energia on

$$E_0 = \frac{z}{2} N J s^2.$$

Koska skalaaritulo  $\mathbf{s}_i \cdot \mathbf{s}_j$  on invariantti rotaatioissa on myös systeemin Hamilton rotaatioinvariantti. Perustila

- ei noudata Hamiltonin symmetriaa. Sanotaan, että on tapahtunut *spontaani symmetriarikko*.

- on hyvin degeneroitunut. Kiertämällä kaikkia spinejä samalla tavalla päädytään samaenergiseseen perustilaan.

*Antiferromagneettinen kytkentä*  $J < 0$

Vuorovaikutus suosii vastakkaisuuntaisia lähinaapureita. Edellyttäen, että vastakkaisuuntaiset konfiguraatiot ovat mahdollisia kaikille lähinaapureille olisi perustilan energia klassisesti

$$E_0 = N \frac{z}{2} J s^2.$$

Tällainen vuorottelevien spinien tila

$$\bigotimes_i |\sigma_i = \pm s\rangle = |s, \Leftrightarrow s, s, \dots\rangle$$

ei kuitenkaan ole kvanttimekaanisesti operaattorin

$$\begin{aligned} H &= \Leftrightarrow J \sum_{\langle ij \rangle} \mathbf{s}_i \cdot \mathbf{s}_j \\ &= \Leftrightarrow \frac{J}{2} \sum_{\langle ij \rangle} [(s_i + s_j)^2 \Leftrightarrow s_i^2 \Leftrightarrow s_j^2] \end{aligned}$$

ominaistila, sillä siinä ei spin-pareja ole kytketty operaattorin

$$s_{ij}^2 = (s_i + s_j)^2$$

ominaistilaksi. Korrekti ominaistila osataan ratkaista eksaktisti vain yksiulotteisissa systeemeissä (ns. *Bethen Ansatz*-menetelmällä).

### Isingin malli

Yksinkertaistetaan Heisenbergin mallia rajoittamalla spinkvanttiluku tapaukseen  $s_i = \frac{1}{2}$  ja huomioimalla vain spinin  $z$ -komponentit. Tällöin

$$H = \Leftrightarrow J \sum_{\langle ij \rangle} \sigma_i \sigma_j \Leftrightarrow h \sum_i \sigma_i,$$

missä  $\sigma_i = \pm 1$  ja  $h$  on verrannollinen ulkoiseen magneettikenttään.

Isingin malli osataan ratkaista (eli laskea tilasumma) eksaktisti yksi- ja kaksiulotteisille systeemeille.

Isingin mallin kanssa analogisia ovat mm.

- kahden tyyppisistä atomeista,  $A$  ja  $B$ , muodostuva *binääriseos*, jossa kutakin hilapistettä miehittää joko  $A$ - tai  $B$ -tyyppinen atomi.

- hilakaasu, jossa kussakin hilapisteessä joko on atomi tai ei ole mitään.

### Pottsien malli

Sallitaan spinille  $q$  eri arvoa,

$$\sigma_i = 1, 2, \dots, q,$$

mutta annetaan vain samassa tilassa olevien naapurispinien vuorovaikuttaa, ts.

$$H = \Leftrightarrow J \sum_{\langle ij \rangle} \delta(\sigma_i, \sigma_j).$$

Nähdään, että tämä *Pottsien malli* palautuu Isingin malliin kun  $q = 2$ .

Kytkenän ollessa ferromagneettinen ( $J > 0$ ) perustila on sellainen, missä jokainen spin on samassa tilassa. Perustila on siis  $q$ -kertaisesti degeneroitunut. Tietyissä alhaisessa lämpötilassa systeemi siis siirtyy sellaiseen faasiin, jossa jokin muuttujan arvoista on hallitseva. Näitä järjestyneitä faaseja on  $q$  kappaletta.

### Spinlasi

Spinlasissa joko atomien sijainnit tai atomien väliset vuorovaikutukset (tai molemmat) vaihtelevat satunnaisesti. Yksinkertaisuuden vuoksi oletetaan, että spinlasi Hamilton on muotoa

$$H = \Leftrightarrow \sum_{\langle ij \rangle} J_{ij} \sigma_i \sigma_j,$$

missä kytkennät  $J_{ij}$  ovat satunnaissuureita.

Yksinkertaisimmillaan voidaan valita

$$J_{ij} = \pm J$$

etumerkin ollessa stokastinen. Tämä malli tunnetaan *Isingin spinlasina*. Tällaisessa systeemissä esiintyy *frustraatioita* eli kuljettaessa suljettu kierros pitkin linkkejä asettaen samalla spinit siten, että kunkin linkin energia minimoituu, viimeinen spinsuunta ei tulekaan samaksi kuin kierrokselle lähdeittäessä. Tästä johtuen ei kaikkia vuorovaikutuksia voida minimoida yhtäaikaaisesti eikä systeemin perustila ole niin ollen määrättävissä.

### XY-malli

Rajoitetaan Heisenbergin mallin spinin kaksiulotteiseen tasoon, ts.

$$\mathbf{s}_i = s_{ix} \mathbf{i} + s_{iy} \mathbf{j}.$$

Kun käsitellään spinejä klassisesti, voidaan *XY-mallin* Hamilton kirjoittaa muotoon

$$H = \sum_{\langle ij \rangle} J \cos \theta_{ij},$$

missä  $\theta_{ij} = \theta_i \leftrightarrow \theta_j$  on naapurispiniin välinen kulma. Jos kytkentä on ferromagneettinen,  $J > 0$ , ovat klassisessa perustilassa kaikki spinit samansuuntaisia. Tällöin voidaan olettaa, että matalissa lämpötiloissa kulmat  $\theta_i$  vaihtelevat hitaasti paikan funktiona. Voidaan siis kirjoittaa

$$\theta(\mathbf{r}_i + a\hat{i}) \leftrightarrow \theta(\mathbf{r}_i) \approx a \frac{\partial \theta(x, y)}{\partial x}$$

ja

$$\cos \theta_{ij} \approx 1 \leftrightarrow \frac{1}{2} \theta_{ij}^2 \approx 1 \leftrightarrow \frac{1}{2} a^2 \left( \frac{\partial \theta}{\partial x} \right)^2.$$

Jatkumorajalla saadaan kenttäteoreettinen malli

$$H \approx E_0 + \frac{1}{2} K \int \int dx dy |\nabla \theta|^2.$$

### Verteksimalleja

Verteksimalleissa dynaamiset muuttujat liittyvät linkeihin ja vuorovaikutukset linkkien yhteisiin hilapisteisiin. Tarkastellaan esimerkkinä veden ( $\text{H}_2\text{O}$ ) kiteisten olomuotojen kuvaamiseen tarkoitettuja *jäämalleja*:

- jäässä hilapisteitä vastaavat happiatomit.
- happiatomeja pareittain toisiinsa sitovat linkit ovat *vety siltoja*.
- vetysilta on epäsymmetrinen: vetyioni on aina lähempänä jompaa kumpaa happiatomia.
- vetysillan tilaa kuvaamaan riittää kaksiarvoinen spinmuuttuja  $\sigma_{ij} = \pm 1$ .
- vetyionien paikkojen on toteutettava ns. *jääehdot*: kullakin happiatomilla on naapurina täsmälleen kaksi lähivetyä. Jäässä siis vesimolekyylejä sitovat toisiinsa löyhät vetysidokset.

Aproksimoidaan jäärakennetta kaksikulotteisella neliöllisellä kiteellä. Kuhunkin hilapisteeseen liittyviä sallittuja linkkien konfiguraatioita on 6 kappaletta. Sanotaan, että kyseessä on *6-verteksimalli*.

Olkoon  $\theta_i$  hilapisteeseen  $i$  liittyvä jääehto:

$$\theta_i = \begin{cases} 1, & \text{jos ehto toteutuu} \\ 0, & \text{jos ehto ei toteudu.} \end{cases}$$

Systeemille sopiva Hamilton on sellainen, jossa kielletty konfiguraatioon liittyvä energia on ääretön, esim.

$$H = \lim_{U \rightarrow \infty} \sum_i U(1 \leftrightarrow \theta_i).$$

Tällöin sallitun konfiguraation energia on nolla. Kullekin verteksityypille  $k$  voidaan myös antaa eri energia  $\epsilon_k$ , jolloin sallitussa konfiguraatioissa olevan hilan kokonaisenergia on

$$E = \sum_{k=1}^6 N_k \epsilon_k.$$

Tässä  $N_k$  on  $k$ -tyyppisten verteksin kokonaislukumäärä. Helposti nähdään, että tilasumma on

$$Z = \sum_{\{\sigma_{ij}\}} e^{-\beta \sum_{k=1}^6 N_k \epsilon_k} \prod_i \theta_i.$$

## Faasimuutoksista

### Lee-Yangin teoria

Faasitransitio tapahtuu tarkasti määrättyssä lämpötilassa, joka riippuu tiheydestä, paineesta ja muista systeemin intensiivisistä ominaisuuksista. Koska systeemin tilamuuttujat käyttäytyvät analyyttisesti eri tavoin transitiopisteen eri puolilla, täytyy tilasumman olla ei-analyyttinen transitiopisteessä. Äärelliseen tilavuuteen suljetun äärellisen hiukkasmäärän energiaspektri  $\{E_n\}$  on diskreetti, joten kanoninen tilasumma

$$Z_N = \sum_n e^{-\beta E_n}$$

on argumenttinsa  $\beta$  positiivinen ja positiivisella reaaliakselilla  $\beta > 0$  sekä sen ympäristössä analyyttinen funktio. Tällaisessa systeemissä ei niin ollen voi olla tarkkaa faasitransitiopistettä. Faasitransitio voi siis esiintyä vain *termodynaamisella rajalla*, missä

$$V \rightarrow \infty \text{ ja } N \rightarrow \infty \text{ mutta } \frac{N}{V} \rightarrow \rho = \text{vakio.}$$

Leen ja Yangin malli selittää, miten analyyttisen tilasumman lauseke kehittyi kohti ei-analyyttistä muotoa lähestyttäessä termodynaamista rajaa. Tarkastellaan tilavuuteen  $V$  suljettujen kovien pallojen systeemiä. Olkoon  $V_0$  yksittäisen pallon tilavuus. Silloin

$$N_m \approx \frac{V}{V_0}$$

on pallojen maksimimäärä. Suurkanoninen tilasumma

$$Z_G(T, V, \mu) = \sum_{N=0}^{N_m} z^N Z(T, V, N)$$

on nyt fugasiteetin

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

$N_m$ -asteinen polynomi. Merkitään lyhyden vuoksi

$$Z(z) = Z_G(T, V, \mu).$$

Olkoot  $\xi_1, \xi_2, \dots, \xi_{N_m}$  polynomien  $Z(z)$  nollakohdat. Koska  $Z(0) = 1$ , on algebran peruslauseen nojalla

$$Z(z) = \prod_{n=1}^{N_m} \left(1 \leftrightarrow \frac{z}{\xi_n}\right).$$

Koska  $Z(z)$  on reaalin kun  $z$  on reaalin, täytyy nollakohtien esiintyä konjugaattipareittain, ts. jokaista juurta  $\xi_n$  kohti on olemassa juuri  $\xi_n^*$ .

Termodynaamista rajaa lähestyttäessä tilasumman  $Z(z)$  nollakohtien lukumäärä lähestyy ääretöntä. On oletettavissa, että reaaliakseli lähiympäristöineen pysyy nollakohdista puhtaana lukuunottamatta joitakin erillisiä pisteitä. Tällaisissa pisteissä saattavat nollakohdat kerääntyä reaaliakselille saakka. Nollakohtien tiheästi peittämällä alueella tai käyrällä funktio  $Z(z)$  on epäanalyyttinen.

Oletetaan, että tilasumman  $Z(z)$  reaaliakselin läheisyydessä olevat nollakohdat tiivistyvät käyrälle  $C$ . Funktio  $Z(z)$  on analyyttinen käyrän molemmin puolin, mutta sen analyyttiset ominaisuudet ovat erilaiset käyrän eri puolilla.

Kun käyrällä  $C$  olevat nollakohdat tihentyvät jatkumoksi, voidaan kirjoittaa

$$\begin{aligned} \ln Z(z) &= \sum_n \ln \left(1 \leftrightarrow \frac{z}{\xi_n}\right) \\ &\rightarrow \int_C d\xi w(\xi) \ln \left(1 \leftrightarrow \frac{z}{\xi}\right). \end{aligned}$$

Tässä

$$dn = d\xi w(\xi)$$

on nollakohtien lukumäärä käyrän osalla  $d\xi$ . Tiheys  $w(\xi)$  on  $\propto N_m \propto V$  ja siten ekstensiivinen suure. Tästä partiofunktion muodosta nähdään selvästi, että  $Z(z)$  ei ole analyyttinen, jos  $z$  sattuu nollakohtien muodostamalle käyrälle.

Tarkastellaan esimerkkinä tilasummaa, joka pisteen  $z_0$  läheisyydessä käyttäytyy kuten

$$Z(z) \approx e^{\Phi(z)} \cosh \left[ \frac{\pi}{b} (z \leftrightarrow z_0) \right],$$

kun  $\Phi(z)$  on analyyttinen. Tilasumman nollakohdat ovat silloin pisteissä

$$\xi_n = z_0 + ib \left( n + \frac{1}{2} \right), \quad n = 0, \pm 1, \pm 2, \dots$$

Koska

$$\ln Z(z) = \Phi(z) + \ln \cosh \left[ \frac{\pi}{b} (z \leftrightarrow z_0) \right]$$

on ekstensiivinen, täytyy argumentin  $\pi/b(z \leftrightarrow z_0)$  olla ekstensiivinen. Ainoa mahdollisuus on silloin, että

$1/b \propto V$ . Merkitään

$$b = \frac{v_0}{V},$$

jolloin termodynaamisella rajalla

$$V \rightarrow \infty \text{ eli } b \rightarrow 0 \text{ mutta } v_0 = \text{vakio}$$

saadaan

$$\begin{aligned} \frac{1}{V} \ln Z &= \frac{1}{V} \Phi(z) + \frac{1}{V} \ln \cosh \left[ \frac{\pi V}{v_0} (z \leftrightarrow z_0) \right] \\ &\rightarrow \begin{cases} \frac{1}{V} \Phi(z) + \frac{1}{V} \ln \frac{1}{2} + \frac{\pi}{v_0} (z_0 \leftrightarrow z), & z < z_0 \\ \frac{1}{V} \Phi(z) + \frac{1}{V} \ln \frac{1}{2} + \frac{\pi}{v_0} (z \leftrightarrow z_0), & z > z_0. \end{cases} \end{aligned}$$

Koska suurkanoniselle tilasummalle on voimassa

$$\begin{aligned} pV &= k_B T \ln Z \\ N &= z \frac{\partial \ln Z}{\partial z}, \end{aligned}$$

nähdään, että nyt

$$\begin{aligned} pV &= k_B T \Phi(z) + \frac{\pi}{v_0} k_B T V |z \leftrightarrow z_0|_{z \rightarrow z_0} \rightarrow k_B T \Phi(z_0) \\ N &= z \frac{\partial \Phi(z)}{\partial z} + \pi \frac{V}{v_0} z \operatorname{sgn}(z \leftrightarrow z_0). \end{aligned}$$

Kyseessä on siis tyypillinen ensimmäisen kertaluvun faasitransitio, jossa tiheys hyppää määrällä

$$\Delta \rho = \frac{2\pi z_0}{v_0}.$$

## Isingin malli

Likipitän ainoat tarkasti ratkaistavat systeemit ovat Isingin yksi- ja kaksiulotteiset mallit. Tarkastellaan yksiulotteista spinketjua

$$\begin{array}{ccccccc} \uparrow & \uparrow & \uparrow & \uparrow & & & \downarrow \\ 1 & 2 & 3 & 4 & \cdots & & N \end{array}$$

johon sovelletaan periodisia reunaehtoja, ts. asetetaan

$$\sigma_{N+1} = \sigma_1.$$

Systeemin Hamiltonin operaattori on silloin

$$\begin{aligned} H &= \leftrightarrow J \sum_{i=1}^N \sigma_i \sigma_{i+1} \leftrightarrow h \sum_{i=1}^N \sigma_i \\ &= \leftrightarrow J \sum_{i=1}^{N-1} \sigma_i \sigma_{i+1} \leftrightarrow J \sigma_N \sigma_1 \leftrightarrow h \sum_{i=1}^N \sigma_i, \end{aligned}$$

missä kukin spinmuuttuja voi saada arvot

$$\sigma_i = \pm 1.$$

Tilasumma on

$$\begin{aligned} Z &= \sum_{\sigma_1} \sum_{\sigma_2} \cdots \sum_{\sigma_N} e^{\beta J \sum_{i=1}^N \sigma_i \sigma_{i+1} + \beta h \sum_{i=1}^N \sigma_i} \\ &= \sum_{\sigma_1} \sum_{\sigma_2} \cdots \sum_{\sigma_N} \prod_{i=1}^N e^{\beta J \sigma_i \sigma_{i+1} + \frac{1}{2} \beta h (\sigma_i + \sigma_{i+1})}. \end{aligned}$$

Määritellään  $2 \times 2$ -siirtomatriisi  $T$  siten, että

$$T_{\sigma\sigma'} = e^{\beta J \sigma\sigma' + \frac{1}{2} \beta h (\sigma + \sigma')},$$

missä  $\sigma, \sigma' = \pm 1$ . Tilasumma saadaan nyt muotoon

$$\begin{aligned} Z &= \sum_{\sigma_1} \sum_{\sigma_2} \cdots \sum_{\sigma_N} T_{\sigma_1 \sigma_2} T_{\sigma_2 \sigma_3} \cdots T_{\sigma_N \sigma_1} \\ &= \sum_{\sigma_1} \left( \mathcal{T}^N \right)_{\sigma_1 \sigma_1} = \operatorname{Tr} T^N. \end{aligned}$$

Matriisimuodosta

$$T = \begin{pmatrix} e^{\beta J + \beta h} & e^{-\beta J} \\ e^{-\beta J} & e^{\beta J - \beta h} \end{pmatrix}$$

nähdään siirtomatriisin olevan symmetrinen. Siten sen ominaisarvot, joiksi helposti saadaan

$$\lambda^{\pm} = e^{\beta J} \left[ \cosh(\beta J) \pm \sqrt{\sinh^2(\beta h) + e^{-4\beta J}} \right],$$

ovat reaaliset. Olkoon  $S$  siirtomatriisin  $T$  diagonalisoiva ortogonaalimatriisi (muodostetaan  $T$ :n ominaisvektoreista), ts.

$$T = S^{-1} \begin{pmatrix} \lambda^+ & 0 \\ 0 & \lambda^- \end{pmatrix} S.$$

Nyt

$$T^N = S^{-1} \begin{pmatrix} (\lambda^+)^N & 0 \\ 0 & (\lambda^-)^N \end{pmatrix} S$$

ja jäljen syklistyysominaisuudesta seuraa, että

$$\begin{aligned} Z &= \operatorname{Tr} T^N = \operatorname{Tr} S S^{-1} \begin{pmatrix} (\lambda^+)^N & 0 \\ 0 & (\lambda^-)^N \end{pmatrix} \\ &= \cancel{\lambda^+}^N + \cancel{\lambda^-}^N. \end{aligned}$$

Tilasumman logaritmi on

$$\begin{aligned}\ln Z &= \ln \left[ \lambda^+)^N + \lambda^-)^N \right] \\ &= N \ln \lambda^+ + \ln \left[ 1 + \left( \frac{\lambda^-}{\lambda^+} \right)^N \right].\end{aligned}$$

Koska termodynaamisella rajalla,  $N \rightarrow \infty$ , on voimassa

$$\left( \frac{\lambda^-}{\lambda^+} \right)^N \rightarrow 0,$$

saadaan siis

$$\lim_{N \rightarrow \infty} \ln Z \rightarrow N \left[ \ln \lambda^+ + \frac{1}{N} \left( \frac{\lambda^-}{\lambda^+} \right)^N \right] \xrightarrow{N \rightarrow \infty} N \ln \lambda^+.$$

Samoin kuin vapaassa spinsysteemissä vapaa energia tulkitaan tässäkin magneettiseksi Gibbsin funktioksi. Spiniä kohti se on

$$\begin{aligned}\frac{G}{N} &= \Leftrightarrow \frac{k_B T}{N} \ln Z \\ &= \Leftrightarrow J \\ &\Leftrightarrow k_B T \ln \left[ \cosh(\beta h) + \sqrt{\sinh^2(\beta h) + e^{-4\beta J}} \right].\end{aligned}$$

Muiden termodynaamisten muuttujien tasapainoarvot on laskettavissa Gibbsin funktiosta. Erikoisesti spinmuuttujan keskiarvo on

$$\begin{aligned}\sigma &\equiv \langle \sigma_i \rangle = \frac{1}{N\beta} \frac{\partial \ln Z}{\partial h} = \Leftrightarrow \frac{\partial G/N}{\partial h} \\ &= \frac{\sinh(\beta h)}{\sqrt{\sinh^2(\beta h) + e^{-4\beta J}}}.\end{aligned}$$

Odotusarvo  $\sigma$  on systeemin *järjestysparametri*:  $\sigma = 0$  vastaa spinien täysin stokastista orientoitumista kun taas  $|\sigma| = 1$  vastaa tilannetta, missä kaikki spinit ovat järjestäytyneet yhdensuuntaisiksi.

Järjestysparametri  $\sigma$  vastaa vapaan spinsysteemin magnetisaatiota  $M$  kun  $h$  vastaa magneettikenttää  $H$ . Suskeptiivisyys on silloin analogisesti

$$\chi = \frac{\partial M}{\partial H} \Leftrightarrow \frac{\partial \sigma}{\partial h}.$$

Pienen kentän rajalla  $h \rightarrow 0$  saadaan silloin

$$\chi = \left. \frac{\partial \sigma}{\partial h} \right|_{h=0} = \frac{1}{k_B T} e^{\frac{2J}{k_B T}}.$$

Kytkenän ollessa ferromagneettinen ( $J > 0$ ) systeemi magnetoituu matalissa lämpötiloissa voimakkaasti. Ulkoisen kentän poistuessa systeemi palaa epäjärjestyneeseen tilaan  $\sigma = 0$ : siinä ei esiinny *spontaanialsymmetriarikkoo*.

Jos kytkentä on antiferromagneettinen ( $J < 0$ ), on polarisoituminen vaimennettu eksponentiaalisesti. Yksiulotteinen Isingin ketju on siis paramagneettinen systeemi, jossa ei esiinny faasimuutosta. Koska se ei kuitenkaan noudata Curien lakia, se ei ole Curien paramagneetti.

*Kaksiulotteinen Isingin malli* voidaan ratkaista tarkasti yleistämällä siirtomatriisimenetelmä (Onsager, 1944). Osoittautuu, että tässä tapauksessa systeemissä tapahtuu faasimuutos lämpötilassa

$$T_c = \frac{2J}{\ln(1 + \sqrt{2})} \approx 2.269 J.$$

Ominaislämpö divergoi kriittisessä pisteessä  $T = T_c$  logaritmisesti ja faasimuutos on jatkuva.

### Monte Carlo-menetelmät

Koska vuorovaikuttavia systeemejä ei yleensä osata ratkaista analyttisesti ovat numeeriset menetelmät ensiarvoisia näiden käsittelyssä. Eräs tärkeä numeeristen menetelmien luokka, *Monte Carlo-menetelmät*, käsittelee vuorovaikuttavia järjestelmiä stokastisilla simuloineilla. Jatkuvien systeemien, kuten  $^3\text{He}$ - $^4\text{He}$ -nesteiden ja elektronikaasun, simulointiin sopivat kentäteoriaan pohjautuvat *Greenin funktio-Monte Carlo-menetelmät*. Diskretisoitujen systeemien käsittelyyn soveltuu usein *Metropolisin Monte Carlo-menetelmä*:

- Olkoot systeemin mahdolliset konfiguraatiot

$$j \in J = \{1, 2, \dots, K\}$$

ja niitä vastaavat energiat  $E(j)$ .

- Muodostetaan konfiguraatioiden ketju  $j_1, j_2, \dots, j_n$ .

- Valitaan ketjun seuraava,  $(n+1)$ :s, konfiguraatio arpomalla mahdollisten konfiguraatioiden joukosta  $J$ . Arvonnan tulos,  $j'$ , kelpuutetaan, mikäli

–  $\Delta E = E(j') \Leftrightarrow E(j_n) < 0$ , niin ilman muuta.

–  $\Delta E > 0$ , niin vain todennäköisyydellä  $\propto e^{-\beta \Delta E}$ .

- Ketjun  $\{j_n\}$  pituuden  $N$  kasvaessa ( $N \rightarrow \infty$ ) kunkin konfiguraation  $j$  esiintymistodennäköisyys tulee olemaan

$$P(j) \propto e^{-\beta E(j)}.$$

- Ketju on siten kanoninen ensemble, jota voidaan käyttää odotusarvojen laskemiseen.

**Huom.** Menetelmässä edellytetään, että systeemin energian ominaistilat tunnetaan. Se soveltuu niin ollen esim. Isingin mallien ja kaikkien klassisten systeemien käsittelyyn. Jos energiatiloja ei tunneta, on kvantitus sisällytettävä simulointiin.

## Kriittiset ilmiöt

Toisen kertaluvun faasitransitiossa systeemi yleensä siirtyy ylempää lämpötilaa vastaavasta faasista alempaa lämpötilaa vastaavaan vähemmän symmetriseen faasiin. Sanotaan, että kyseessä on jonkin *symmetrian spontaani rikkoutuminen*. Esimerkiksi ferromagneettinen materia polaroituu tietyn kriittisen lämpötilan alapuolella. Tällöin rikkoutuu spinrotaatio-symmetria. Symmetrian rikkoutumisastetta kuvataan *järjestysparametrilla*, joka yleensä liitetään systeemin jonkin observaabelin odotusarvoon. Ferromagneettisen systeemin tapauksessa sopiva järjestysparametri on magnetoituma  $m$ . Symmetrisessä faasissa  $m = 0$  ja järjestäytyneessä eli symmetrian rikkovassa faasissa  $m \neq 0$ .

Olkoon nyt järjestysparametri  $m$  ja  $h$  vastaavaan observaabeliin kytkeytyvä ulkoinen kenttä. Tarkastellaan systeemiä kriittisen pisteen  $T = T_c$  lähistöllä. Kun merkitään

$$\tau = T \Leftrightarrow T_c,$$

on kriittinen piste  $(\tau, h)$ -tason origossa.

Koska kriittinen piste on termodynaamisten potentiaalien singulaarisuus piste, jaetaan nämä säännöllisiin ja singulaarisiin osiin. Esimerkiksi kirjoitetaan

$$\begin{aligned} F(T, m) &= F_0(T, m) + F_s(T, m) \\ G(T, h) &= G_0(T, h) + G_s(T, h) = F \Leftrightarrow hm, \end{aligned}$$

missä funktiot  $F_0$  ja  $G_0$  ovat säännöllisiä pisteen  $(\tau = 0, h = 0)$  ympäristössä funktioiden  $F_s$  ja  $G_s$  ollessa singulaarsia. Näiden differentiaalit ovat

$$\begin{aligned} dF(T, m) &= \Leftrightarrow S dT + h dm \\ dG(T, h) &= \Leftrightarrow S dT \Leftrightarrow m dh. \end{aligned}$$

## Kriittiset eksponentit

Kriittisen pisteen läheisyydessä termodynaamisten muuttujien singulaariset osat ovat (suurella tarkkudella) verrannollisia suureiden  $\tau$  ja  $h$  tiettyihin potensseihin. *Kriittiset eksponentit* eli *kriittiset indeksit* määritellään seuraavasti:

- $\alpha, \alpha'$  määräävät ominaislämmön singulaarisen osan siten, että

$$\begin{aligned} C_h &= \Leftrightarrow T \left( \frac{\partial^2 G}{\partial T^2} \right)_h \\ &= \begin{cases} K \tau^{-\alpha}, & \text{kun } T > T_c \\ K' (\Leftrightarrow \tau)^{-\alpha'}, & \text{kun } T < T_c. \end{cases} \end{aligned}$$



Käytännössä on  $\alpha' = \alpha$ .

- $\beta$  määrää järjestysparametrin käyttäytymisen,

$$m(T) = \begin{cases} 0, & \text{kun } T > T_c \\ K (\Leftrightarrow \tau)^\beta, & \text{kun } T < T_c. \end{cases}$$

- $\gamma, \gamma'$  liittyvät susceptiivisuuteen,

$$\begin{aligned} \chi &= \left( \frac{\partial m}{\partial h} \right)_T = \Leftrightarrow \left( \frac{\partial^2 G}{\partial h^2} \right)_T \\ &= \begin{cases} K \tau^{-\gamma}, & \text{kun } T > T_c \\ K' (\Leftrightarrow \tau)^{-\gamma'}, & \text{kun } T < T_c. \end{cases} \end{aligned}$$

Mitaustarkkuuden rajoissa on  $\gamma' = \gamma$ .

- $\delta$  kertoo, miten järjestysparametri riippuu kentästä  $h$  kriittisessä lämpötilassa  $T = T_c$ :

$$m(T_c, h) = K h^{1/\delta}.$$

- $\nu$  määrää korrelaatiopituuden riippuvuuden lämpötilasta,

$$\xi = K |\tau|^{-\nu}.$$

Indeksi  $\nu$  ei itseasiassa ole termodynaaminen suure, sillä se liittyy mikroskooppiseen parametriin  $\xi$ .

## Skaalausteoriaa

*Skaalautuva* yhtälö on sellainen, joka säilyy invarianttina mittakaavan muutoksissa kun mittayksiköt valitaan toistensa suhteen sopivasti skaalaten. Tarkastellaan esimerkkinä *Navier-Stokesin* virtausyhtälöä

$$\frac{\partial \mathbf{v}}{\partial t} + (\mathbf{v} \cdot \nabla) \mathbf{v} = \mathbf{f} \Leftrightarrow \frac{1}{m\rho} \nabla p + \nu \nabla^2 \mathbf{v},$$

missä  $\mathbf{v}$  on nopeus,  $\rho$  tiheys,  $p$  paine ja  $\mathbf{f}$  voima. Kerroin

$$\nu = \frac{\eta}{m\rho}$$

on kinemaattinen viskositeetti ja  $\eta$  viskositeetti. Olkoot  $T, L, V$  ja  $M$  ajan, pituuden, nopeuden ja massan dimensiolliset yksiköt. Vastaavien mittalukujen  $t', \mathbf{r}', \mathbf{v}'$  ja  $m'$  (esim. massa on  $m = m'M$ ) avulla Navier-Stokesin yhtälö saa muodon

$$\frac{\partial \mathbf{v}'}{\partial t'} + (\mathbf{v}' \cdot \nabla') \mathbf{v}' = \mathbf{f}' \Leftrightarrow \frac{1}{m'\rho'} \nabla' p' + \frac{1}{R} \nabla'^2 \mathbf{v}'.$$

Parametri  $R$  on dimensioton *Reynoldsin luku*

$$R = \frac{L^2}{T\nu} = \frac{VL}{\nu} = \frac{m\rho VL}{\eta},$$

joka karakterisoi virtausta: jos  $R \lesssim 10 \dots 100$ , virtaus on yleensä laminaarinen ja jos  $R \gtrsim 10 \dots 100$ , se on turbulentti.

Mittalukujen avulla kirjoitetusta Navier-Stokesin yhtälöstä nähdään, että systeemien käyttäytymisen määrää Reynoldsin luku. Jos systeemistä  $S$  päästään systeemiin  $S_1$  skaalaamalla mittayksiköt siten, että Reynoldsin luku säilyy muuttumattomana, säilyy myös systeemiä kuvaava yhtälö, samoin kuin vastaava ratkaisu, muuttumattomana. Sanotaan, että systeemit  $S$  ja  $S_1$  ovat *similaariset*.

Konkreettisenä esimerkkinä tarkastellaan kahta systeemiä, jotka ovat samaa ainetta, ts.

$$\rho = \rho_1 \text{ ja } \nu = \nu_1.$$

Skaalataan lineaarinen mitta tekijällä  $s$  eli

$$L_1 = sL.$$

Jos halutaan systeemien olevan similaarisia, täytyy Reynoldsin luvun säilyä invarianattina. Esim.

$$R = \frac{L^2}{T\nu} = \frac{L_1^2}{T_1\nu_1} = \frac{s^2 L^2}{s_T T \nu},$$

joten ajan skaalaustekijän  $s_T$  täytyy olla

$$s_T = s^2.$$

Olkoot  $A$  ja  $A_1$  jotkin similaarisiin systeemeihin  $S$  ja  $S_1$  liittyvät dimensiolliset mittayksiköt. Osoittautuu, että kaikki skaalalulait ovat muotoa

$$A_1 = s^{-d_a} A,$$

missä  $d_a$  on rationaaliluku.

### Skaalaushypoteesi

Tiiviissä aineessa (nesteessä, kiteessä, ...)

- mikroskooppisen pituuskaalan määrää aineen atomien tai molekyylien välinen etäisyys
- makroskooppisia suureita tarkasteltaessa aineen mikroskooppinen rakenne ei näy.

- ainoa makroskooppisestikin oleellinen materian mikroskooppisiin ominaisuuksiin liittyvä pituusmitta on korrelaatiopituus  $\xi$ , sillä kriittisen pisteen läheisyydessä se kasvaa makroskooppisen suureksi.

On siis syytä olettaa, että lähestyttäessä kriittistä pistettä klassinen similaarisuus alkaa olla voimassa:

- Tarkastellaan kahta sama-aineista kappaletta, joissa korrelaatiopituudet ovat  $\xi$  ja  $\xi_1$ .
- Korrelaatiopituus ilmoittaa fluktuaatioiden mittakaavan, ts. aineen rakenteen mittakaavan (edellyttäen, että havainnot eivät pysty erottamaan atomaarisia rakenteita).
- Kun kappaleita tarkastellessa käytetään sellaisia suurennoksia, että  $\xi$  ja  $\xi_1$  näyttävät saman mittaisilta (ja sen lisäksi mahdollisesti valitaan sopivat seurantaajuudet), ei kappaleiden välillä voida havaita mitään eroavuuksia.

Koska korrelaatiopituus kriittisessä pisteessä on ääretön, esiintyy järjestysparametriin liittyvissä suureissa fluktuaatioita kaikissa mittakaavoissa, ts. atomaarista mittakaavaa lukuunottamatta systeemissä ei ole luonnollista pituusmittaa. Systeemi siis näyttää samanlaiselta, *itsesimilaariselta*, katsottiinpa sitä missä mittakaavassa tahansa. Olettamus itsesimilaarisuudesta matematisoidaan *skaalauhypoteesiksi*:

- Kaikkien termodynaamisten suureiden singulaariset osat skaalautuvat yksinomaan korrelaatiopituuden  $\xi$  potenssifunktioina.
- Suure  $A$  käyttäytyy kriittisen pisteen läheisyydessä kuten

$$A \propto \xi^{-d_A},$$

missä  $d_A$  on suureen  $A$  skaalausdimensio.

Korrelaatiopituuden skaalausdimensio on siten  $d_\xi = \Leftrightarrow 1$ . Edelleen nähdään, että suureen  $A^x B^y \dots$  skaalausdimensio on

$$d_{(A^x B^y \dots)} = x d_A + y d_B + \dots$$

Koska kriittinen indeksi  $\nu$  määriteltiin siten, että

$$\xi \propto |\tau|^{-\nu},$$

on lämpötilan skaalausdimensio

$$d_\tau = \nu^{-1}.$$

Tärkeimpien suureiden dimensiot ovat

- *Korrelaatiopituus*  $\xi$ : Aiemmin todettiin, että

$$d_\xi = \Leftrightarrow 1.$$

- *Lämpötila*  $\tau$ : Saatiin

$$d_\tau = \frac{1}{\nu}.$$

- *Pituus*  $\ell$ : Koska korrelaatiopituus määrää systeemin pituuskaalan, skaalautuu  $\ell$  samoin kuin  $\xi$  eli

$$d_\ell = \Leftrightarrow 1.$$

- *Aaltovektori*  $q$ : Aaltovektori on oleellisesti kääntäen verrannollinen pituuteen, joten

$$d_q = 1.$$

- *Järjestysparametri*  $m$ : Indeksi  $\beta$  määriteltiin siten, että  $m \propto (\Leftrightarrow \tau)^\beta$ , joten

$$d_m = \beta d_\tau = \frac{\beta}{\nu}.$$

- *Vapaa energia*  $G$ : Skaalamuunnokset eivät vaikuta systeemin vapaaseen energiaan, joten

$$d_G = 0.$$

- *Tilavuusyksikköä kohti laskettu vapaa energia*  $g$ : Koska  $g = G/V$ , on

$$d_g = d_G \Leftrightarrow d_V = \Leftrightarrow d d_\ell = d,$$

kun  $d$  on avaruuden dimensio.

- *Ominaislämpö*  $c$ : Koska ominaislämpö (tiheys) on

$$c \approx \Leftrightarrow T_c \frac{\partial^2 g}{\partial \tau^2},$$

toteuttaa skaalausdimensio  $d_c$  ehdon

$$d_c = d_g \Leftrightarrow 2 d_\tau = d \Leftrightarrow \frac{2}{\nu}.$$

Ominaislämmölle on siis voimassa

$$c \propto \xi^{(2/\nu)-d} \propto |\tau|^{d\nu-2}$$

ja kriittisen indeksin  $\alpha$  määritelmän mukaan

$$c \propto |\tau|^{-\alpha}.$$

Kriittisiä indeksejä sitoo niin ollen *skaalauslaki*

$$\alpha = 2 \Leftrightarrow \nu d.$$

- *Kenttä  $h$* : Tasapainossa järjestysparametri  $m$  on

$$m = \Leftrightarrow \frac{\partial g}{\partial h},$$

joten

$$d_m = d \Leftrightarrow d_h.$$

Kentälle  $h$  on siis voimassa

$$d_h = d \Leftrightarrow d_m = d \Leftrightarrow \frac{\beta}{\nu}.$$

Suskeptiivisuus noudattaa indeksin  $\gamma$  määritelmän mukaan relaatiota

$$\chi = \frac{\partial m}{\partial h} \propto |\tau|^{-\gamma},$$

joten

$$d_m \Leftrightarrow d_h = \Leftrightarrow \gamma d_\tau.$$

Vertaamalla tästä saatavaa dimensiota  $d_h$  aikaisempaan tulokseen saamme skaalauslain

$$\gamma = \nu d \Leftrightarrow 2\beta.$$

Edelleen indeksi  $\delta$  määriteltiin siten, että kriittisessä lämpötilassa on

$$m \propto h^{1/\delta}.$$

Tällöin on

$$d_m = \frac{d_h}{\delta},$$

josta aikaisemman tuloksen perusteella saadaan skaalauslaki

$$\delta = \frac{\nu d}{\beta} \Leftrightarrow 1.$$

Edellä johdetuista kolmesta skaalauslaista voidaan mikroskooppiseen korrelaatiopituuteen liittyvä vaikeasti

mittava indeksi  $\nu$  eliminoida, jolloin jäljelle jäävät termodynaamisia indeksejä sitovat skaalauslait

$$\alpha + 2\beta + \gamma = 2$$

$$\beta(\delta \Leftrightarrow 1) = \gamma.$$

**Huom.** Vaikka edellä johdetut skaalauslait perustuvat fenomenologiseen argumentointiin, pitävät ne paikkansa mittaustarkkuuden rajoissa.

## Widomin skaalaus

Tarkastellaan alkeiskoppia (tai hiukkasta) kohti laskettua Gibbsin funktiota

$$g(\tau, h) = g_0(\tau, h) + g_s(\tau, h),$$

missä on jälleen erotettu säännöllinen osa ja kriittisessä pisteessä ( $\tau = 0, h = 0$ ) singulaarinen osa toisistaan. Tämän differentiaali on

$$dg = \Leftrightarrow d\tau \Leftrightarrow m dh,$$

kun  $s = S/N$  on entropia alkeiskoppia (hiukkasta) kohti. Koska järjestysparametri  $m$  on nolla kriittistä pistettä korkeammassa lämpötiloissa, täytyy siihen liittyvien kriittisten eksponenttien määräytyä yksinomaan singulaarisesta funktiosta  $g_s$ .

Funktio  $f$  on *yleistetty homogeeninen funktio*, jos se toteuttaa ehdon

$$f(\lambda^{\alpha_1} x_1, \lambda^{\alpha_2} x_2, \dots) = \lambda f(x_1, x_2, \dots).$$

*Widomin hypoteesin* mukaan funktio  $g_s$  käyttäytyy kriittisen pisteen läheisyydessä, kuten yleistetty homogeeninen funktio eli *skaalautuu* kuten

$$g_s(\lambda^p \tau, \lambda^q h) = \lambda g_s(\tau, h),$$

kun  $\lambda > 0$  ja  $p$  ja  $q$  ovat jotkin, systeemistä riippuvat, eksponentit.

Koska skaalausyhtälö on voimassa kaikilla positiivisilla suureen  $\lambda$  arvoilla, on se voimassa kun  $\lambda = h^{1/q}$ , jolloin  $\lambda^q h = 1$ . Skaalauhypoteesi voidaan siis kirjoittaa muotoon

$$\begin{aligned} g_s(\tau, h) &= h^{1/q} g_s\left(\frac{\tau}{h^{p/q}}, 1\right) \\ &= h^{1/q} \phi\left(\frac{\tau}{h^{p/q}}\right). \end{aligned}$$

Tässä on määritelty

$$\phi(x) = g_s(x, 1).$$

Kriittiset indeksit saadaan seuraavasti:

- $\beta$ . Derivoidaan skaalausyhtälö

$$g_s(\lambda^p \tau, \lambda^q h) = \lambda g_s(\tau, h),$$

kentän  $h$  suhteen ja muistetaan, että järjestysparametri on

$$m(\tau, h) = \Leftrightarrow \frac{\partial g_s(\tau, h)}{\partial h},$$

joten on voimassa skaalausehto

$$\lambda^q m(\lambda^p \tau, \lambda^q h) = \lambda m(\tau, h). \quad (*)$$

Koska järjestysparametrin oletetaan olevan  $m \neq 0$ , on  $\tau < 0$ . Silloin voidaan valita  $\lambda$  siten, että  $\lambda^p \tau = \Leftrightarrow 1$ . Asettamalla  $h = 0$  saadaan

$$m(\tau, 0) = (\Leftrightarrow \tau)^{(1-q)/p} m(\Leftrightarrow 1, 0).$$

Määritelmän mukaan on

$$m(\tau, 0) \propto (\Leftrightarrow \tau)^\beta,$$

joten

$$\beta = \frac{1 \Leftrightarrow q}{p}.$$

- $\delta$ . Asetetaan yhtälössä (\*)  $\tau = 0$  ja  $\lambda^q = 1/h$ , jolloin

$$m(0, h) = h^{1/q-1} m(0, 1).$$

Määritelmän mukaan  $m(0, h) \propto h^{1/\delta}$ , joten

$$\delta = \frac{q}{1 \Leftrightarrow q}.$$

- $\gamma, \gamma'$ . Määritelmän mukaan susceptiivisuus on

$$\chi(\tau, h) = \frac{\partial m(\tau, h)}{\partial h},$$

joka kriittisen pisteen läheisyydessä käyttäytyy kuten

$$\chi \propto \begin{cases} \tau^{-\gamma}, & \text{kun } \tau > 0 \\ (\Leftrightarrow \tau)^{-\gamma'}, & \text{kun } \tau < 0. \end{cases}$$

Derivoimalla (\*) kentän  $h$  suhteen saadaan

$$\lambda^{2q} \chi(\lambda^p \tau, \lambda^q h) = \lambda \chi(\tau, h).$$

Asetetaan  $h = 0$  ja  $\lambda^p \tau = \pm 1$ , jolloin

$$\chi(\tau, 0) = |\tau|^{-(2q-1)/p} \chi(\pm 1, 0).$$

Tästä voidaan lukea eksponenttien  $\gamma$  ja  $\gamma'$  arvoiksi

$$\gamma = \gamma' = \frac{2q \Leftrightarrow 1}{p}.$$

- $\alpha, \alpha'$ . Ominaislämpö on

$$c_h \propto \frac{\partial^2 g}{\partial \tau^2}.$$

Derivoidaan skaalausyhtälö

$$g_s(\lambda^p \tau, \lambda^q h) = \lambda g_s(\tau, h)$$

kahdesti muuttujan  $\tau$  suhteen. Saadaan

$$\lambda^{2p} c_h(\lambda^p \tau, \lambda^q h) = \lambda c_h(\tau, h).$$

Asetetaan  $h = 0$  ja  $\lambda^p \tau = \pm 1$  ja verrataan tulosta indeksien  $\alpha$  ja  $\alpha'$  määritelmään

$$c_h \propto \begin{cases} \tau^{-\alpha}, & \text{kun } \tau > 0 \\ (\Leftrightarrow \tau)^{-\alpha'}, & \text{kun } \tau < 0. \end{cases}$$

Nähdään, että

$$\alpha = \alpha' = 2 \Leftrightarrow \frac{1}{p}.$$

Helposti todetaan, että Widomin skaalaushypoteesi johtaa skaalau lakeihin

$$\begin{aligned} \alpha + 2\beta + \gamma &= 2 \\ \beta(\delta \Leftrightarrow 1) &= \gamma. \end{aligned}$$

## Kadanoffin skaalausteoria

Toisin kuin edellä kuvattu Widomin skaalaushypoteesi, Kadanoffin kehittämä menetelmä (1966) perustuu aineen mikroskooppisiin ominaisuuksiin.

Kadanoffin menetelmä pääpiirteittäin:

- Yhdistetään alkuperäiset mikroskooppiset tilamuuttujat blokeittain *blokkimuuttujiksi*.
- Määrätään blokkien väliset efektiiviset vuorovaikutukset. Tätä mikroskooppisen systeemin systeemin karkeistusta sanotaan *blokkimuunnokseksi*.
- Blokkimuunnokset muodostavat kommutatiivisen puoliryhmän, ns. *renormalisaatioryhmän*. Muunnoksia voidaan tehdä toistuvasti peräkkäin.
- Koska kriittiseen pisteeseen ajautuneessa systeemissä ei ole luonnollista mittakaavaa, näyttävät muunnetut systeemit toistensa kopioilta. Kriittinen piste vastaa niin ollen muunnosten *kiintopistettä*.

Sovelletaan menetelmää  $d$ -ulotteiseen Isingin spinsysteemiin.

### Blokkimuunnos

Merkitään alkuperäisiä hilapisteitä indekseillä  $i, j, \dots$  ja näistä yhdistämällä saatuja blokkeja indekseillä  $I, J, \dots$ . Blokin  $I$  blokkispin  $\sigma'_I$  määritellään siten, että

$$\sigma'_I = \sum_{i \in I} \sigma_i.$$

Jos blokkeihin  $I$  päädytään skaalaamalla pituusmitta tekijällä  $L$ , on kussakin blokissa  $L^d$  spiniä. Koska kukin spin voi Isingin mallissa saada arvot  $\sigma_i = \pm 1$ , voi blokkispin saada arvot

$$\sigma'_I = \Leftrightarrow L^d, \Leftrightarrow L^d + 2, \dots, L^d$$

eli kaikkiaan  $L^d + 1$  eri arvoa.

Olkoon  $H$  alkuperäinen Hamilton. Merkitään

$$\mathcal{H}[\sigma_i] = \beta H = \Leftrightarrow K \sum_{\langle ij \rangle} \sigma_i \sigma_j \Leftrightarrow h \sum_i \sigma_i.$$

Tilasumma on

$$Z = e^{-\mathcal{G}} = \text{Tr} e^{-\mathcal{H}[\sigma_i]} = \sum_{\{\sigma_i\}} e^{-\mathcal{H}[\sigma_i]},$$

missä  $\mathcal{G} = \beta G$ ,  $G$  on Gibbsin funktio. Jaetaan summaukset jälkeä laskettaessa kahteen osaan

$$\begin{aligned} Z &= \sum_{\{\sigma_i\}} e^{-\mathcal{H}[\sigma_i]} \\ &= \sum_{\{\sigma'_I\}} \sum_{\{\sigma_i\}} e^{-\mathcal{H}[\sigma_i]} \prod_I \delta \left( \sigma'_I, \sum_{i \in I} \sigma_i \right) \\ &= \sum_{\{\sigma'_I\}} e^{-\mathcal{H}[\sigma'_I]}. \end{aligned}$$

Tässä on määritelty

$$\begin{aligned} e^{-\mathcal{H}[\sigma'_I]} &= \text{Tr}_{\{\sigma'_I\}} e^{-\mathcal{H}[\sigma_i]} \\ &= \sum_{\{\sigma_i\}} e^{-\mathcal{H}[\sigma_i]} \prod_I \delta \left( \sigma'_I, \sum_{i \in I} \sigma_i \right). \end{aligned}$$

Kuten määritelmästä

$$\mathcal{H}[\sigma'_I] = \ln \text{Tr}_{\{\sigma'_I\}} e^{-\mathcal{H}[\sigma_i]}$$

nähdään, on *Hamiltonin blokkifunktio*  $\mathcal{H}[\sigma'_I]$  itseasiassa *reduoitu vapaa energia*. Se voidaan siis kirjoittaa muotoon

$$\mathcal{H}[\sigma'_I] = \overline{\mathcal{H}[\sigma_i]} \Big|_{\{\sigma'_I\}} \Leftrightarrow TS \Big|_{\{\sigma'_I\}},$$

missä  $\overline{\mathcal{H}[\sigma_i]} \Big|_{\{\sigma'_I\}}$  on blokkikonfiguraatioissa  $\{\sigma'_I\}$  laskettu energian odotusarvo (sisäinen energia). Hamiltonin blokkifunktio sisältää niin ollen blokkien sisäisiin muuttujiin liittyvän sisäisen entropian. Kriittisen pisteen läheisyydessä, skaalainvarianssista johtuen, oletetaan redusoidun vapaan energian olevan likimain samaa muotoa kuin alkuperäinen Hamiltonin funktio. Jotta tähän päästäisiin, skaalataan blokkispinien arvoalue siten, että

$$\sigma'_I = z \sigma_I,$$

missä  $\sigma_I = \pm 1$ . Koska blokkispinin maksimiarvo on  $L^d$ , täytyy olla  $z \leq L^d$ .

### Kriittiset eksponentit

Kadanoffin mukaan blokkimuuttujan efektiivisesti tärkeimmät arvot ovat  $\pm z$ . Merkitään

$$\mathcal{H}_L[\sigma_I] = \mathcal{H}[z \sigma_I].$$

Kirjoitetaan uusi Hamilton  $\mathcal{H}_L$  samanmuotoiseksi kuin alkuperäinen  $\mathcal{H}$ :

$$\mathcal{H}_L[\sigma_I] = \Leftrightarrow K_L \sum_{\langle IJ \rangle} \sigma_I \sigma_J \Leftrightarrow h_L \sum_I \sigma_I.$$

Parametrit  $K_L$  ja  $h_L$  riippuvat nyt skaalasta  $L$ . Olkoot parametrien arvot kriittisessä pisteessä

$$\begin{aligned} K &= K_c \\ h &= h_c = 0. \end{aligned}$$

Koska kriittisessä pisteessä skaalattaessa mikään ei muutu, täytyy siinä myös olla voimassa

$$\begin{aligned} K_L &= K_c \\ h_L &= h_c = 0. \end{aligned}$$

Tarkastellaan kriittisen pisteen ympäristöä. Oletetaan, että  $h \neq 0$ , jolloin myös sitä vastaavalle skaalatulle kentälle on voimassa  $h_L \neq 0$ . Kirjoitetaan alkuperäinen kytkinvakio muotoon

$$K = K_c + \Delta K$$

ja vastaava skaalattu kytkinvakio muotoon

$$K_L = K_c + \Delta K_L.$$

Muutetaan nyt skaalaussuhdetta  $L$  (pienellä) määrällä  $\delta L$ , jolloin skaalauksen suhteellinen muutos on  $\delta L/L$ . Voidaan olettaa (hyvänä aproksimaationa), että skaalattujen parametrien suhteelliset muutokset ovat verrannollisia skaalauksen suhteelliseen muutokseen, ts.

$$\frac{\delta \Delta K_L}{\Delta K_L} = x \frac{\delta L}{L}$$

$$\frac{\delta h_L}{h_L} = y \frac{\delta L}{L},$$

missä  $x$  ja  $y$  ovat vakioita.

Suhteen muutoksen ollessa infinitesimaalinen saadaan differentiaaliyhtälöt

$$x = \frac{\partial \ln \Delta K_L}{\partial \ln L}$$

$$y = \frac{\partial \ln h_L}{\partial \ln L},$$

jotka integroituina antavat

$$K_L = K_c + L^x (K \Leftrightarrow K_c)$$

$$h_L = L^y h.$$

Jotta alkuperäinen ja skaalattu Hamilton johtaisivat samaan kokonaisenergiaan, täytyy mm. kytkennän ulkoiseen kenttään toteuttaa ehto

$$h \sum_{i \in I} \sigma_i = h \sigma'_I = h z \sigma_I = h_L \sigma_I,$$

joten kenttä skaalautuu kuten  $h_L = z h$ . Nähdään, että

$$z = L^y \text{ ja } y \leq d.$$

Samalla perusteella voidaan olettaa, että lämpötilan suhteellinen poikkeama kriittisestä pisteestä,

$$\tau = \frac{T \Leftrightarrow T_c}{T_c}$$

käyttäytyy kuten kytkinvakion  $K$  suhteellinen poikkeama kriittisestä arvosta, eli

$$\tau_L = L^x \tau.$$

Spinyksikköä kohti laskettu Gibbsin funktio skaalautuu silloin, kuten

$$g(\tau_L, h_L) = g(L^x \tau, L^y h) = L^d g(\tau, h),$$

missä tekijä  $L^d$  johtuu siitä, että uusi blokki sisältää  $L^d$  vanhaa spiniä. Kirjoittamalla

$$x = pd$$

$$y = qd$$

päädytään Widomin skaalaukseen.

### Renormalisaatioryhmä

Oletetaan, että Hamilton  $\mathcal{H}$  riippuu parametreista

$$\mu = (\mu_1, \mu_2, \dots),$$

Esim.  $\mu = (K, h)$ , kuten edellä. Blokkimuunnokset ovat nyt kuvauksia parametriavaruudessa

$$\mu \Leftrightarrow \mu_L.$$

Olkoon  $\mathbf{R}_L$  blokkimuunnosta vastaava operaattori, ts.

$$\mu \Leftrightarrow \mu_L = \mathbf{R}_L \mu.$$

Koska blokkimuunnos on mittakaavan muutos, täytyy olla voimassa

$$\mathbf{R}_L \mathbf{R}_{L'} = \mathbf{R}_{L L'}.$$

Edelleen on samantekevää, missä järjestyksessä mittakaavamuunnokset tehdään:

$$\mathbf{R}_L \mathbf{R}_{L'} = \mathbf{R}_{L'} \mathbf{R}_L.$$

Blokkimuunnoksessa häviää informaatiota, esim. detaljoitu tieto alkuperäisten spinmuuttujien arvoista. Skaalaamalla ei siis ole mahdollista päästä takaisin lähtötilanteeseen: operaatiolla  $\mathbf{R}_{L'}$  ei ole käänteismuunnosta operaatioiden  $\{\mathbf{R}_L\}^*$  joukossa. Nähdään että operaatiot

$$\mathcal{R} = \{\mathbf{R}_L\}$$

muodostavat *kommutatiivisen puoliryhmän*, jota sanotaan *renormalisaatioryhmäksi*.

Pistettä  $\mu^*$ , joka toteuttaa ehdon

$$\mu^* = \mathbf{R} \mu^* \quad \forall \mathbf{R} \in \mathcal{R},$$

sanotaan *kiintopisteeksi*. Parametrien  $\mu^*$  arvoja vastaava systeemi on kriittisessä pisteessä, sillä siinä tehty

muunnos johtaa täsmälleen identtiseen systeemiin. Niiden pisteiden joukkoa, jotka peräkkäisissä blokkimuunnoksissa ajautuvat kiintopisteeseen  $\mu^*$ , sanotaan *kriittiseksi pinnaksi*. Jos systeemi on kriittisellä pinnalla joskaan ei kriittisessä pisteessä, on se faasimuutoksen kriittisessä pisteessä, mutta sitä tarkastellaan vielä mikroskooppisia detaljeja paljastavassa mittakaavassa.

## Klassinen harmoninen kide

Annetaan nyt kiteen ionien värähdellä tasapainoasemiensa lähistöllä olettaen, että

1. Keskimääräisessä tasapainoasemassa kide muodostaa Bravais'n hilan. Voimme siis liittää jokaiseen hilapisteeseen  $\mathbf{R}$  kiteen atomin, mutta nyt  $\mathbf{R}$  esittää ainoastaan ionin keskimääräistä paikkaa.
2. Ionien tyypilliset poikkeamat tasapainoasemistaan ovat pieniä verrattuna atomien väliin matkoihin.

Oletuksen 1 mukaan kiteen atomit voidaan yksilöidä Bravais'n hilan pisteiden  $\mathbf{R}$  perusteella; esim.  $\mathbf{r}(\mathbf{R})$  tarkoittaa hilapisteeseen  $\mathbf{R}$  liittyvän ionin kulloistakin sijaintia. Jos  $\mathbf{u}(\mathbf{R})$  on ionin  $\mathbf{R}$  poikkeama tasapainoasemasta, niin

$$\mathbf{r}(\mathbf{R}) = \mathbf{R} + \mathbf{u}(\mathbf{R}).$$

Olkoon  $\phi(\mathbf{r})$  kahden toisistaan etäisyydellä  $\mathbf{r}$  olevan ionin potentiaalienergia. Koko kiteen potentiaalienergia on silloin

$$\begin{aligned} U &= \frac{1}{2} \sum_{\mathbf{R}\mathbf{R}'} \phi(\mathbf{r}(\mathbf{R}) \Leftrightarrow \mathbf{r}(\mathbf{R}')) \\ &= \frac{1}{2} \sum_{\mathbf{R}\mathbf{R}'} \phi(\mathbf{R} \Leftrightarrow \mathbf{R} + \mathbf{u}(\mathbf{R}) \Leftrightarrow \mathbf{u}(\mathbf{R}')). \end{aligned}$$

Kun käytetään ionin  $\mathbf{R}$  impulssista merkintää  $\mathbf{P}(\mathbf{R})$ , on ionien kokonais-Hamilton

$$H = \sum_{\mathbf{R}} + U.$$

## Harmoninen aproksimaatio

Koska kokonaispotentiaalin  $U$  laskeminen konkreettisista parivuorovaikutuksista lähtien on toivoton tehtävä, aproksimoidaan sitä käyttäen hyväksi oletusta 2 ( $\mathbf{u}(\mathbf{R})$  on pieni). Potentiaalin  $U$  Taylorin sarjan ensimmäiset termit ovat

$$\begin{aligned} U &= \frac{N}{2} \sum_{\mathbf{R}} + \frac{1}{2} \sum_{\mathbf{R}\mathbf{R}'} (\mathbf{u}(\mathbf{R}) \Leftrightarrow \mathbf{u}(\mathbf{R}')) \cdot \nabla \phi(\mathbf{R} \Leftrightarrow \mathbf{R}') \\ &\quad + \frac{1}{4} \sum_{\mathbf{R}\mathbf{R}'} [(\mathbf{u}(\mathbf{R}) \Leftrightarrow \mathbf{u}(\mathbf{R}')) \cdot \nabla]^2 \phi(\mathbf{R} \Leftrightarrow \mathbf{R}') \\ &\quad + \mathcal{O}(u^3). \end{aligned}$$

Tasapainotilassa ioniin  $\mathbf{R}$  vaikuttaa muiden ionien aiheuttama kokonaisvoima

$$\mathbf{F} = \Leftrightarrow \sum_{\mathbf{R}'} \nabla \phi(\mathbf{R} \Leftrightarrow \mathbf{R}').$$

Koska kyseessä on tasapaino, täytyy tämän voiman olla täsmälleen nolla. Lineaarinen termi potentiaalin  $U$  sarjakehitelmässä siis häviää.

Toiseen kertalukuun saakka jäljelle jää

$$U = U^{\text{eq}} + U^{\text{harm}},$$

missä  $U^{\text{eq}}$  on tasapainoaseman potentiaalienergia ja

$$U^{\text{harm}} = \frac{1}{4} \sum_{\substack{\mathbf{R}\mathbf{R}' \\ \mu, \nu = x, y, z}} [u_\mu(\mathbf{R}) \Leftrightarrow u_\mu(\mathbf{R}')] \phi_{\mu\nu}(\mathbf{R} \Leftrightarrow \mathbf{R}') \\ \times [u_\nu(\mathbf{R}) \Leftrightarrow u_\nu(\mathbf{R}')]$$

$$\phi_{\mu\mu}(\mathbf{r}) = \frac{\partial^2 \phi(\mathbf{r})}{\partial r_\mu \partial r_\nu}.$$

Mikäli emme ole kiinnostuneita kiteen tasapainotilaan liittyvistä suureista (kokonaisenergia, kokonaistilavuus, kokonaiskompressibiliteetti, . . .), voidaan vakio  $U^{\text{eq}}$  jättää pois. Tapana on kirjoittaa harmoninen potentiaali yleisempään muotoon

$$U^{\text{harm}} = \frac{1}{2} \sum_{\substack{\mathbf{R}\mathbf{R}' \\ \mu\nu}} u_\mu(\mathbf{R}) D_{\mu\nu}(\mathbf{R} \Leftrightarrow \mathbf{R}') u_\nu(\mathbf{R}').$$

Aikaisempi lauseke saadaan, kun asetetaan

$$D_{\mu\nu}(\mathbf{R} \Leftrightarrow \mathbf{R}') = \delta_{\mathbf{R}\mathbf{R}'} \sum_{\mathbf{R}''} \phi_{\mu\nu}(\mathbf{R} \Leftrightarrow \mathbf{R}'') \Leftrightarrow \phi_{\mu\nu}(\mathbf{R} \Leftrightarrow \mathbf{R}').$$

### Klassisen kiteen ominaislämpö

Kiteen  $N$  ionin muodostaman  $3N$ -ulotteisen klassisen faasiavaruuden tilavuuselementti on

$$d, = \prod_{\mathbf{R}} du(\mathbf{R}) d\mathbf{P}(\mathbf{R}) = \prod_{\mathbf{R}, \mu} du_\mu(\mathbf{R}) dP_\mu(\mathbf{R})$$

ja kanoninen tilasumma

$$Z = \int d, e^{-\beta H}.$$

Energiatiheys  $u$  on silloin

$$u = \frac{1}{V} \frac{1}{Z} \int d, e^{-\beta H} H = \Leftrightarrow \frac{1}{V} \frac{\partial}{\partial \beta} \ln Z.$$

Kun tehdään muuttujan vaihdokset

$$\mathbf{u}(\mathbf{R}) = \beta^{-1/2} \bar{\mathbf{u}}(\mathbf{R}) \\ \mathbf{P}(\mathbf{R}) = \beta^{-1/2} \bar{\mathbf{P}}(\mathbf{R})$$

voidaan tilasumma kirjoittaa muotoon

$$Z = \int d, \exp \left[ \Leftrightarrow \beta \left( \sum \frac{\mathbf{P}(\mathbf{R})^2}{2M} + U^{\text{eq}} + U^{\text{harm}} \right) \right] \\ = e^{-\beta U^{\text{eq}}} \beta^{-3N} \int \prod_{\mathbf{R}} d\bar{\mathbf{u}}(\mathbf{R}) d\bar{\mathbf{P}}(\mathbf{R}) \times \\ \exp \left[ \Leftrightarrow \sum \frac{\bar{\mathbf{P}}(\mathbf{R})^2}{2M} \Leftrightarrow \frac{1}{2} \sum \bar{u}_\mu(\mathbf{R}) D_{\mu\nu}(\mathbf{R} \Leftrightarrow \mathbf{R}') \bar{u}_\nu(\mathbf{R}') \right].$$

Koska kaikki lämpötilariippuvuus on integraalin ulkopuolella, voidaan energiatiheys laskea helposti

$$u = \Leftrightarrow \frac{1}{V} \frac{\partial}{\partial \beta} \ln(e^{-\beta U^{\text{eq}}} \beta^{-3N} \times \text{vakio}) \\ = \frac{U^{\text{eq}}}{V} + \frac{3N}{V} k_B T \\ = u^{\text{eq}} + 3nk_B T.$$

Ominaislämpö on

$$c_v = \frac{\partial u}{\partial T} = 3nk_B.$$

Tämä kidevärähtelyistä aiheutuva ominaislämmön lauseke tunnetaan *Dulong-Petit'n lakina*. Kokeellisesti

- matalissa lämpötiloissa kiinteän aineen ominaiskämpö on pienempi kuin Dulong-Petit'n lain antama ominaislämpö. Lähestyttäessä lämpötilaa  $T = 0$  ominaislämpö lähestyy nollaa.
- suuremmillakaan lämpötiloilla mitatut ominaislämmöt eivät lähesty tarkasti Dulong-Petit'n rajaa.

### Harmonisen kiteen normaalimoodit

#### Yksiulotteinen yksiatominen Bravais'n hila

Jos yksiulotteisen Bravais'n hilan pisteiden välimatka on  $a$ , niin hilapisteet ovat  $na$ ,  $n$  kokonaisluku. Kuhunkin hilapisteeseen  $na$  liittyy yksi atomi.

Oletetaan, että tässä yksiulotteisessa ketjussa vain lähimmät naapurit vuorovaikuttavat keskenään. Jos merkitään

$$K = \phi''(x),$$



niin kiteen harmoninen potentiaali on silloin

$$U^{\text{harm}} = \frac{1}{2}K \sum_n [u(na) \Leftrightarrow u((n+1)a)]^2.$$

Klassiset liikeyhtälöt ovat

$$\begin{aligned} M\ddot{u}(na) &= \Leftrightarrow \frac{\partial U^{\text{harm}}}{\partial u(na)} \\ &= \Leftrightarrow K[2u(na) \Leftrightarrow u((n \Leftrightarrow 1)a) \Leftrightarrow u((n+1)a)]. \end{aligned}$$

Oletetaan, että hilan  $N$  pistettä muodostavat renkaan, t.s. siirtymät toteuttavat reunaehdot

$$u((N+1)a) = u(a); \quad u(0) = u(Na).$$

Etsitään muotoa

$$u(na, t) \propto e^{i(kna - \omega t)}$$

olevia ratkaisuja. Jotta reunaehdot olisivat voimassa, täytyy olla

$$e^{ikNa} = 1.$$

Tästä nähdään, että sallitut suureen  $k$  arvot ovat

$$k = \frac{2\pi}{a} \frac{n}{N}, \quad n \text{ kokonaisluku.}$$

Sijoittamalla eksponenttiyrite liikeyhtälöihin nähdään, että kulmanopeuden  $\omega$  on toteutettava relaatio

$$\omega(k) = \sqrt{\frac{2K(1 \Leftrightarrow \cos ka)}{M}} = 2\sqrt{\frac{K}{M}} \left| \sin \frac{1}{2}ka \right|.$$

Ratkaisut esittävät renkaassa vaihenopeydella  $c = \omega/k$  ja ryhmänopeudella  $v = \partial\omega/\partial k$  etenevää aaltoa. Jos aallonpituus on suuri eli aaltovektori  $k$  pieni, niin dispersiirelaatio

$$\omega = \left( a \sqrt{\frac{K}{M}} \right) k$$

on lineaarinen. Tällöin vaihe- ja ryhmänopeus ovat yhtä suuria.

Jos sallitaan muidenkin kuin lähimpien naapurien vuorovaikuttaa keskenään, tulee kulmanopeuden  $\omega$  riippuvuus aaltovektorista  $k$  monimutkaisemmaksi, mutta kvalitatiivisesti edellä esitetty tarkastelu pitää edelleen paikkansa.

### Yksiulotteinen kannallinen hila

Oletetaan että alkeiskopissa on kaksi atomia. Olkoot ionien tasapainoasemat  $na$  ja  $na+d$ , missä  $d \leq a/2$ . Merkitään ionien poikkeamia näistä tasapainoasemista vastaavasti symboleilla  $u_1(na)$  ja  $u_2(na)$ . Kun yksinkertaisuuden vuoksi oletetaan, että atomien massat ovat samat, on lähinaapurien aiheuttama harmoninen vuorovaikutus

$$\begin{aligned} U^{\text{harm}} &= \frac{K}{2} \sum_n [u_1(na) \Leftrightarrow u_2(na)]^2 \\ &\quad + \frac{G}{2} \sum_n [u_2(na) \Leftrightarrow u_1((n+1)a)]^2, \end{aligned}$$

missä  $K$  kuvaa ionien  $na$  ja  $na+d$  sekä  $G$  ionien  $na+d$  ja  $(n+1)a$  välistä vuorovaikutusta.

Klassiset liikeyhtälöt ovat

$$\begin{aligned} M\ddot{u}_1(na) &= \Leftrightarrow \frac{\partial U^{\text{harm}}}{\partial u_1(na)} \\ &= \Leftrightarrow K[u_1(na) \Leftrightarrow u_2(na)] \\ &\quad \Leftrightarrow G[u_1(na) \Leftrightarrow u_2((n \Leftrightarrow 1)a)] \\ M\ddot{u}_2(na) &= \Leftrightarrow \frac{\partial U^{\text{harm}}}{\partial u_2(na)} \\ &= \Leftrightarrow K[u_2(na) \Leftrightarrow u_1(na)] \\ &\quad \Leftrightarrow G[u_2(na) \Leftrightarrow u_1((n+1)a)]. \end{aligned}$$

Etsitään jälleen muotoa

$$\begin{aligned} u_1(na) &= \epsilon_1 e^{i(kna - \omega t)} \\ u_2(na) &= \epsilon_2 e^{i(kna - \omega t)} \end{aligned}$$

olevia ratkaisuja. Sijoittamalla nämä liikeyhtälöihin saadaan lineaarinen homogeeninen yhtälöryhmä

$$\begin{aligned} [M\omega^2 \Leftrightarrow (K+G)]\epsilon_1 + (K+Ge^{-ika})\epsilon_2 &= 0 \\ (K+Ge^{ika})\epsilon_1 + [M\omega^2 \Leftrightarrow (K+G)]\epsilon_2 &= 0. \end{aligned}$$

Ryhmällä on ei-triviaali ratkaisu vain, jos sen kerroindeterminatti on nolla. Tästä ehdosta saadaan kulmanopeudeksi

$$\omega^2 = \frac{K+G}{M} \pm \frac{1}{M} \sqrt{K^2 + G^2 + 2KG \cos ka}.$$

Tällöin amplitudien suhde on

$$\frac{\epsilon_1}{\epsilon_2} = \mp \frac{K + Ge^{ika}}{K + Ge^{-ika}}.$$

Jokaista sallittua aaltovektorin  $k$  arvoa ( $N$  kpl) kohti saadaan siis *kaksi* ratkaisua. Kaiken kaikkiaan normaalimoodeja on nyt  $2N$  kappaletta. Tarkastellaan erilaisia rajatapauksia.

*Tapaus 1.*  $k \ll \pi/a$

Moodien kulmanopeudet ovat nyt

$$\begin{aligned}\omega &= \sqrt{\frac{2(K+G)}{M}} \Leftrightarrow \mathcal{O}((ka)^2) \\ \omega &= \sqrt{\frac{KG}{2M(K+G)}}(ka).\end{aligned}$$

Koska jälkimmäinen dispersiorelaatio on lineaarinen, sanotaan vastaavaa moodia *akustiseksi*. Edellisessä moodissa  $\omega = \sqrt{2(K+G)/M}$ , kun  $k = 0$ . Koska tämä moodi voi pitkän aallonpituuden rajalla kytkeytyä sähkömagneettiseen säteilyyn, sanotaan sitä *optiseksi haaraksi*.

Pitkän aallonpituuden rajalla, kun  $k \approx 0$ , amplitudit toteuttavat relaation

$$\epsilon_1 = \mp \epsilon_2$$

ylemmän merkin vastatessa optista moodia ja alemman akustista moodia.

*Tapaus 2.*  $k = \pi/a$

Brillouinin vyöhykkeen rajalla moodit ovat

$$\begin{aligned}\omega &= \sqrt{\frac{2K}{M}}, \text{ optinen haara} \\ \omega &= \sqrt{\frac{2G}{M}}, \text{ akustinen haara.}\end{aligned}$$

Amplitudeille on vastaavasti voimassa

$$\epsilon_1 = \mp \epsilon_2.$$

*Tapaus 3.*  $K \gg G$

Dispersiorelaatiot ovat nyt

$$\begin{aligned}\omega &= \sqrt{\frac{2K}{M}} \left[ 1 + \mathcal{O}\left(\frac{G}{K}\right) \right] \\ \omega &= \sqrt{\frac{2G}{M}} \sin \frac{1}{2}ka \left[ 1 + \mathcal{O}\left(\frac{G}{K}\right) \right],\end{aligned}$$

ja amplitudit toteuttavat relaatiot

$$\epsilon_1 \approx \mp \epsilon_2.$$

Optisen haaran frekvenssi on nyt riippumaton aaltovektorista. Suuruudeltaan se vastaa jousivakiolla  $K$  toisiinsa kytketyn kahden samamassaisen atomin muodostaman molekyylin vibraatiofrekvenssiä. Akustinen haara puolestaan on sama kuin lineaarisen ketjun tapauksessakin.

*Tapaus 4.*  $K = G$

Nyt kyseessä on yksiatominen Bravais'n hila, jonka alkeiskopin pituus on  $a/2$ .

**Kolmiulotteinen yksiatominen Bravais'n hila**  
Matriisimerkintää käyttäen voidaan harmoninen potentiaali kirjoittaa kompaktimpaan muotoon

$$U^{\text{harm}} = \frac{1}{2} \sum_{\mathbf{R}\mathbf{R}'} \mathbf{u}(\mathbf{R}) \mathbf{D}(\mathbf{R} \Leftrightarrow \mathbf{R}') \mathbf{u}(\mathbf{R}').$$

Riippumatta ionien välisistä voimista matriisi  $\mathbf{D}(\mathbf{R} \Leftrightarrow \mathbf{R}')$  noudattaa tiettyjä symmetrioita:

1.  $D_{\mu\nu}(\mathbf{R} \Leftrightarrow \mathbf{R}') = D_{\nu\mu}(\mathbf{R}' \Leftrightarrow \mathbf{R})$

Tämä ominaisuus nähdään vaihtamalla

derivointijärjestystä matriisiin  $\mathbf{D}$  alkioiden määritelmässä

$$D_{\mu\nu}(\mathbf{R} \Leftrightarrow \mathbf{R}') = \left. \frac{\partial^2 U}{\partial u_\mu(\mathbf{R}) \partial u_\nu(\mathbf{R}')} \right|_{\mathbf{u}=\mathbf{0}}.$$

2.  $\mathbf{D}(\mathbf{R}) = \mathbf{D}(\Leftrightarrow \mathbf{R})$

Tarkastellaan hilaa, jossa ionien poikkeamat tasapainoasemasta ovat  $\mathbf{u}(\mathbf{R})$ . Vastaavassa invertoidussa hilassa poikkeamat ovat  $\Leftrightarrow \mathbf{u}(\Leftrightarrow \mathbf{R})$ . Koska jokainen Bravais'n hila on inversiosymmetrinen, täytyy molempien hilojen energioiden olla samoja olivatpa poikkeamat  $\mathbf{u}(\mathbf{R})$  mitä tahansa, t.s.

$$\begin{aligned}U^{\text{harm}} &= \frac{1}{2} \sum_{\mathbf{R}\mathbf{R}'} \mathbf{u}(\mathbf{R}) \mathbf{D}(\mathbf{R} \Leftrightarrow \mathbf{R}') \mathbf{u}(\mathbf{R}') \\ &= \frac{1}{2} \sum_{\mathbf{R}\mathbf{R}'} (\Leftrightarrow \mathbf{u}(\Leftrightarrow \mathbf{R})) \mathbf{D}(\mathbf{R} \Leftrightarrow \mathbf{R}') (\Leftrightarrow \mathbf{u}(\Leftrightarrow \mathbf{R}')) \\ &= \frac{1}{2} \sum_{\mathbf{R}\mathbf{R}'} \mathbf{u}(\mathbf{R}) \mathbf{D}(\mathbf{R}' \Leftrightarrow \mathbf{R}) \mathbf{u}(\mathbf{R}'),\end{aligned}$$

missä  $\mathbf{u}(\mathbf{R})$  on mielivaltainen. Tämä on voimassa vain, jos

$$\mathbf{D}(\mathbf{R} \Leftrightarrow \mathbf{R}') = \mathbf{D}(\mathbf{R}' \Leftrightarrow \mathbf{R}).$$

Symmetrian 1 perusteella on lisäksi voimassa

$$D_{\mu\nu}(\mathbf{R} \Leftrightarrow \mathbf{R}') = D_{\nu\mu}(\mathbf{R} \Leftrightarrow \mathbf{R}'),$$

eli matriisi  $\mathbf{D}$  on symmetrinen.

$$3. \sum_{\mathbf{R}} \mathbf{D}(\mathbf{R}) = \mathbf{o}$$

Siirretään jokainen ioni  $\mathbf{R}$  paikkaan  $\mathbf{R} + \mathbf{d}$ . Tämä on täsmälleen sama kuin koko hilaa siirrettäisiin vektorin  $\mathbf{d}$  verran. Siirretyn hilan ja alkuperäisen tasapainoasemassa olevan hilan potentiaalienergiat ovat samoja (0), eli

$$0 = \sum_{\mathbf{R}\mathbf{R}'} d_\mu D_{\mu\nu}(\mathbf{R} \leftrightarrow \mathbf{R}') d_\nu = \sum_{\mu\nu} N d_\mu d_\nu \left( \sum_{\mathbf{R}} D_{\mu\nu}(\mathbf{R}) \right).$$

Koska vektori  $\mathbf{d}$  on mielivaltainen, täytyy olla voimassa

$$\sum_{\mathbf{R}} \mathbf{D}(\mathbf{R}) = \mathbf{o}.$$

Klassiset liikeyhtälöt

$$M \ddot{u}_\mu(\mathbf{R}) = \Leftrightarrow \frac{\partial U^{\text{harm}}}{\partial u_\mu(\mathbf{R})} = \Leftrightarrow \sum_{\mathbf{R}'\nu} D_{\mu\nu}(\mathbf{R} \leftrightarrow \mathbf{R}') u_\nu(\mathbf{R}'),$$

tai matriisimuodossa

$$M \ddot{\mathbf{u}}(\mathbf{R}) = \Leftrightarrow \sum_{\mathbf{R}'} \mathbf{D}(\mathbf{R} \leftrightarrow \mathbf{R}') \mathbf{u}(\mathbf{R}')$$

muodostavat  $3N$  yhtälön ryhmän. Etsitään jälleen muotoa

$$\mathbf{u}(\mathbf{R}, t) = \boldsymbol{\epsilon} e^{i(\mathbf{k} \cdot \mathbf{R} - \omega t)}$$

olevia ratkaisuja. Tässä *polarisaatiovektori*  $\boldsymbol{\epsilon}$  ilmoittaa ionien liikkeen suunnan. Vaaditaan edelleen, että ratkaisut toteuttavat jokaista primitiivivektoria  $\mathbf{a}_i$  kohti Born-von Karmanin reunaehdot

$$\mathbf{u}(\mathbf{R} + N_i \mathbf{a}_i) = \mathbf{u}(\mathbf{R}),$$

alkeiskoppien kokonaismäärän ollessa  $N = N_1 N_2 N_3$ . Nämä ehdot toteutuvat vain jos aaltovektori  $\mathbf{k}$  on muotoa

$$\mathbf{k} = \frac{n_1}{N_1} \mathbf{b}_1 + \frac{n_2}{N_2} \mathbf{b}_2 + \frac{n_3}{N_3} \mathbf{b}_3.$$

Tässä vektorit  $\mathbf{b}_i$  ovat käänteishilan primitiivivektoreita ja suureet  $n_i$  kokonaislukuja.

Nähdään, että erillisiä ratkaisuja saadaan vain, jos  $\mathbf{k}$  on rajoitettu 1. Brillouinin vyöhykkeeseen, t.s. sallittuja aaltovektorin arvoja on täsmälleen  $N$  kappaletta.

Sijoitetaan yrite liikeyhtälöihin, jolloin saadaan

$$M \omega^2 \boldsymbol{\epsilon} = \mathbf{D}(\mathbf{k}) \boldsymbol{\epsilon}, \quad (*)$$

missä

$$\mathbf{D}(\mathbf{k}) = \sum_{\mathbf{R}} \mathbf{D}(\mathbf{R}) e^{-i\mathbf{k} \cdot \mathbf{R}}$$

on n.s. *dynaaminen matriisi*. Jokaista sallittua arvoa  $\mathbf{k}$  kohti saadaan yhtälön (\*) ratkaisuna kolme omina-arvoa ja ominaisvektoria. Normaalimoodoja on siis kaikkiaan  $3N$  kappaletta.

Matriisin  $\mathbf{D}(\mathbf{R})$  symmetriaominaisuuksia hyväksikäyttäen voidaan dynaaminen matriisi kirjoittaa muotoon

$$\begin{aligned} \mathbf{D}(\mathbf{k}) &= \frac{1}{2} \sum_{\mathbf{R}} \mathbf{D}(\mathbf{R}) [e^{-i\mathbf{k} \cdot \mathbf{R}} + e^{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{R}} \Leftrightarrow 2] \\ &= \sum_{\mathbf{R}} \mathbf{D}(\mathbf{R}) [\cos(\mathbf{k} \cdot \mathbf{R}) \Leftrightarrow 1] \\ &= \Leftrightarrow 2 \sum_{\mathbf{R}} \mathbf{D}(\mathbf{R}) \sin^2\left(\frac{1}{2} \mathbf{k} \cdot \mathbf{R}\right). \end{aligned}$$

Nähdään, että  $\mathbf{D}(\mathbf{k})$  on reaalinen ja parillinen aaltovektorin  $\mathbf{k}$  funktio. Koska  $\mathbf{D}(\mathbf{R})$  on symmetrinen, on myös  $\mathbf{D}(\mathbf{k})$  symmetrinen. Kirjoitetaan yhtälö (\*) muotoon

$$\mathbf{D}(\mathbf{k}) \boldsymbol{\epsilon}_s(\mathbf{k}) = \lambda_s(\mathbf{k}) \boldsymbol{\epsilon}_s(\mathbf{k}).$$

Reaalisen symmetrisen matriisin ominaisarvoina suureet  $\lambda_s(\mathbf{k})$  ovat reaalisia ja ominaisvektorit  $\boldsymbol{\epsilon}_s(\mathbf{k})$  voidaan ortonormittaa, t.s.

$$\boldsymbol{\epsilon}_s(\mathbf{k}) \cdot \boldsymbol{\epsilon}_{s'}(\mathbf{k}) = \delta_{ss'}, \quad s, s' = 1, 2, 3.$$

Kolmen normaalimoodin polarisaatiot ovat  $\boldsymbol{\epsilon}_s(\mathbf{k})$  ja kulmanopeudet vastaavasti

$$\omega_s(\mathbf{k}) = \sqrt{\frac{\lambda_s(\mathbf{k})}{M}}.$$

Oletetaan nyt, että ionien välinen vuorovaikutus pienenee nopeasti etäisyyden kasvaessa. Tarkasti ottaen oletetaan, että

$$\lim_{\mathbf{R} \rightarrow \infty} \mathbf{D}(\mathbf{R}) = \mathcal{O}(R^{-5}).$$

Tällöin pitkällä aallonpituuksilla, t.s. kun  $\mathbf{k} \approx \mathbf{o}$ , on voimassa

$$\sin^2\left(\frac{1}{2} \mathbf{k} \cdot \mathbf{R}\right) \approx \left(\frac{1}{2} \mathbf{k} \cdot \mathbf{R}\right)^2$$

ja

$$\mathbf{D}(\mathbf{k}) \approx \Leftrightarrow \frac{k^2}{2} \sum_{\mathbf{R}} (\hat{\mathbf{k}} \cdot \mathbf{R})^2 \mathbf{D}(\mathbf{R}).$$

Olkoot  $c_s(\hat{\mathbf{k}})^2$  matriisiin

$$\Leftrightarrow \frac{1}{2M} \sum_{\mathbf{R}} (\hat{\mathbf{k}} \cdot \mathbf{R})^2 D(\mathbf{R})$$

ominaisarvot. Nähdään, että pienillä aaltovektorin arvoilla frekvenssi on

$$\omega_s(\mathbf{k}) = c_s(\hat{\mathbf{k}})k.$$

Kaikkien kolmen moodin dispersio on siis lineaarinen aaltovektorin  $k$  funktio eli kaikki kolme moodia ovat akustisia. Yleensä  $c_s(\hat{\mathbf{k}})$  ja siten myös  $\omega_s(\mathbf{k})$  riippuvat moodin  $s$  lisäksi myös aallon etenemissuunnasta  $\hat{\mathbf{k}}$ .

### Kolmiulotteinen kannallinen hila

Menetellään täsmälleen samoin kuin yksiulotteisen kannallisen hilan tapauksessa. Oletetaan, että alkeiskopissa olevien ionien määrä on  $p$ . Jokainen alkeiskopin ioni lisää yhden vapausasteen, joten tietyllä aaltovektorin  $\mathbf{k}$  arvolla moodien kokonaislukumäärä on  $3p$ . Vastaavat frekvenssit ovat  $\omega_s^i(\mathbf{k})$ , missä nyt  $s = 1, 2, 3$  ja  $i = 1, 2, \dots, p$ . Vastaavat poikkeamat ovat

$$\mathbf{u}_s^i(\mathbf{R}, t) = \boldsymbol{\epsilon}_s^i(\mathbf{k}) e^{i(\mathbf{k} \cdot \mathbf{R} - \omega_s^i(\mathbf{k})t)}.$$

Polarisaatiot eivät enää ole ortogonaalisia vaan toteuttavat relaation

$$\sum_{i=1}^p \boldsymbol{\epsilon}_s^{i*}(\mathbf{k}) \cdot \boldsymbol{\epsilon}_{s'}^i(\mathbf{k}) = \delta_{ss'}.$$

Analogisesti yksiulotteisen hilan kanssa nyt kolme moodeista on akustista ja loput  $3(p \Leftrightarrow 1)$  moodia optista.

### Kvanttimekaaninen käsittely

Tarkastellaan kidehilaa kuvaavaa harmonista Hamiltonin operaattoria

$$H^{\text{harm}} = \sum_{\mathbf{R}} \frac{1}{2M} P(\mathbf{R})^2 + \frac{1}{2} \sum_{\mathbf{R}\mathbf{R}'} \mathbf{u}(\mathbf{R}) D(\mathbf{R} \Leftrightarrow \mathbf{R}') \mathbf{u}(\mathbf{R}').$$

Olkoot  $\omega_s(\mathbf{k})$  ja  $\boldsymbol{\epsilon}_s(\mathbf{k})$  vastaavan klassisen hilan normaalimoodien taajuudet ja polarisaatiot. Määritellään operaattori  $a_{\mathbf{k}_s}$  siten, että

$$a_{\mathbf{k}_s} = \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_{\mathbf{R}} e^{-i\mathbf{k} \cdot \mathbf{R}} \boldsymbol{\epsilon}_s(\mathbf{k}) \cdot \left[ \sqrt{\frac{M\omega_s(\mathbf{k})}{2\hbar}} \mathbf{u}(\mathbf{R}) + i \sqrt{\frac{1}{2\hbar M\omega_s(\mathbf{k})}} \mathbf{P}(\mathbf{R}) \right].$$

Operaattorin  $a_{\mathbf{k}_s}$  Hermiten konjugaatti  $a_{\mathbf{k}_s}^\dagger$  on

$$a_{\mathbf{k}_s}^\dagger = \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_{\mathbf{R}} e^{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{R}} \boldsymbol{\epsilon}_s(\mathbf{k}) \cdot \left[ \sqrt{\frac{M\omega_s(\mathbf{k})}{2\hbar}} \mathbf{u}(\mathbf{R}) \Leftrightarrow i \sqrt{\frac{1}{2\hbar M\omega_s(\mathbf{k})}} \mathbf{P}(\mathbf{R}) \right].$$

Operaattoria  $a_{\mathbf{k}_s}^\dagger$  sanotaan fononin luomisoperaattoriksi ja operaattoria  $a_{\mathbf{k}_s}$  fononin hävittämisoperaattoriksi. Lähtien paikan ja impulssin kanonisista kommutaatiorelaatioista

$$\begin{aligned} [u_\mu(\mathbf{R}), P_\nu(\mathbf{R}')] &= i\hbar \delta_{\mu\nu} \delta_{\mathbf{R}\mathbf{R}'} \\ [u_\mu(\mathbf{R}), u_\nu(\mathbf{R}')] &= [P_\mu(\mathbf{R}), P_\nu(\mathbf{R}')] = 0, \end{aligned}$$

käyttäen hyväksi identiteettejä

$$\sum_{\mathbf{R}} e^{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{R}} = \begin{cases} 0, & \mathbf{k} \text{ ei ole käänteishilavektori} \\ N, & \mathbf{k} \text{ on käänteishilavektori} \end{cases}$$

ja

$$\sum_{\mathbf{k}} e^{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{R}} = 0, \quad \mathbf{R} \neq 0$$

sekä täydellisen ortogonaalisen vektorijoukon ominaisuutta

$$\sum_{s=1}^3 [\boldsymbol{\epsilon}_s(\mathbf{k})]_\mu [\boldsymbol{\epsilon}_s(\mathbf{k})]_\nu = \delta_{\mu\nu}$$

on suoraviivainen tehtävä osoittaa, että luomis- ja hävittämisoperaattorit noudattavat kommutaatiorelaatiota

$$\begin{aligned} [a_{\mathbf{k}_s}, a_{\mathbf{k}'_{s'}}^\dagger] &= \delta_{\mathbf{k}\mathbf{k}'} \delta_{ss'} \\ [a_{\mathbf{k}_s}, a_{\mathbf{k}'_{s'}}] &= [a_{\mathbf{k}_s}^\dagger, a_{\mathbf{k}'_{s'}}^\dagger] = 0. \end{aligned}$$

Operaattorit  $\mathbf{u}(\mathbf{R})$  ja  $\mathbf{P}(\mathbf{R})$  voidaan kirjoittaa luomis- ja hävittämisoperaattoreiden avulla muotoon

$$\begin{aligned} \mathbf{u}(\mathbf{R}) &= \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_{\mathbf{k}_s} \sqrt{\frac{\hbar}{2M\omega_s(\mathbf{k})}} (a_{\mathbf{k}_s} + a_{-\mathbf{k}_s}^\dagger) \boldsymbol{\epsilon}_s(\mathbf{k}) e^{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{R}} \\ \mathbf{P}(\mathbf{R}) &= \frac{\Leftrightarrow i}{\sqrt{N}} \sum_{\mathbf{k}_s} \sqrt{\frac{\hbar M\omega_s(\mathbf{k})}{2}} (a_{\mathbf{k}_s} \Leftrightarrow a_{-\mathbf{k}_s}^\dagger) \boldsymbol{\epsilon}_s(\mathbf{k}) e^{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{R}}. \end{aligned}$$

Hamiltonin operaattoriksi saadaan nyt

$$H = \sum_{\mathbf{k}_s} \hbar\omega_s(\mathbf{k}) \left( a_{\mathbf{k}_s}^\dagger a_{\mathbf{k}_s} + \frac{1}{2} \right).$$

Tämä on yksinkertaisesti  $3N$  riippumattoman harmonisen oskillaattorin Hamiltonin operaattori, joten energiat ovat vastaavasti

$$E = \sum_{\mathbf{k}_s} \left( n_{\mathbf{k}_s} + \frac{1}{2} \right) \hbar\omega_s(\mathbf{k}).$$

Tässä suureet  $n_{\mathbf{k}_s}$  ovat miehityslukuoperaattorin  $\hat{n}_{\mathbf{k}_s} = a_{\mathbf{k}_s}^\dagger a_{\mathbf{k}_s}$  ominaisarvot, t.s.  $n_{\mathbf{k}_s} = 0, 1, 2, \dots$