3. PARTITIOFUNKTIO

KANONINEN PARTITIOFUNKTIO $Z = \sum_i e^{-\beta E_i}$

KUTEN YLEISESTI, VOIMME ILMOITTAA ENERGIAN ARVOT E_i MIELIVALTAISEEN VERTAILUPISTEESEEN (NOLLA-ARVO) NÄHDEN. TÄLLÖIN SIIS VAIHTAMALLA $E_i \to E_i + C$ (C JOKIN VAKIO) YLLÄ OLEVASSA PARTITIOFUNKTIOSSA

$$Z = \sum_i e^{-\beta(E_i + C)} = e^{-\beta C} \sum_i e^{-\beta E_i}$$

VASTAAVASTI

$$\ln Z = -\beta C + \ln\left(\sum_i e^{-\beta E_i}\right)$$

PARTITIOFUNKTIO VOIDAAN MÄÄRITTÄÄ VAKIOTEKIJÄN TARKKUUDELLA, PARTITIOFUNKTION LOGARITMI VAKION (ADDITIIVISEN SELLAISEN) TARKKUUDELLA.

DEGENERAATIO

YLEISESTI KIRJOITAMME $P_r = \dfrac{e^{-\beta E_r}}{\sum_i e^{-\beta E_i}}$; $E_0 \le E_1 \le E_2 \le E_3 \ldots$

SUMMA ON SIIS TILOJEN YLI, YKSI TILA TOISENSA JÄLKEEN.

MIKÄLI LÖYTYY TILOJA, JOILLA ON SAMA ENERGIA E_r (TS. ENERGIATILA E_r ON DEGENEROITUNUT), VOIDAAN TILAN E_r TODENNÄKÖISYYS (SIIS: TODENNÄKÖISYYS SILLE, ETTÄ SYSTEEMIN ENERGIA ON E_r) JA PARTITIOFUNKTIO KIRJOITTAA VAIHTOEHTOISESSA MUODOSSA.

OLKOON $\underbrace{g(E_r)}_{\text{DEGENERAATIOLUKU}}$ NIIDEN TILOJEN LUKUMÄÄRÄ, JOIDEN ENERGIA ON E_r. TÄLLÖIN

$$P(E = E_r) = \frac{g(E_r)\, e^{-\beta E_r}}{\sum_i g(E_i)\, e^{-\beta E_i}}.$$

DISKREETTI JAKAUMA VS. JATKUMO

MIKÄLI SYSTEEMIN ENERGIATILOJA ON HYVIN SUURI MÄÄRÄ, VOIDAAN DISKREETTI SUMMA TILOJEN YLI HYVÄLLÄ TARKKUUDELLA KORVATA INTEGRAALILLA.

TÄLLÖIN TODENNÄKÖISYYS SILLE, ETTÄ SYSTEEMIN ENERGIA ON VÄLILLÄ $E_r,\ E_r + dE$:

$$P(E_r)\,dE = \frac{g(E_r)\,e^{-\beta E_r}\,dE}{\int_0^\infty e^{-\beta E_i} g(E_i)\,dE}$$

NYT TODENNÄKÖISYYSTIHEYS, JOLLOIN TERMI $P(E_r)dE$ ON HALUTTU TODENNÄKÖISYYS

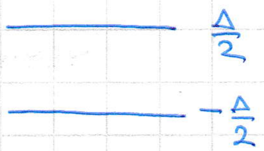
TILATIHEYS, JOLLOIN $g(E_i)dE$ ON TILOJEN LUKUMÄÄRÄ VÄLILLÄ $E_i,\ E_i + dE$

TS. $$g(E_i) = \left(\frac{dN(E)}{dE}\right)_{E=E_i}$$

JOSSA $N(E)$ ON TILOJEN LUKUMÄÄRÄFUNKTIO.

PARTITIOFUNKTION KIRJOITTAMINEN

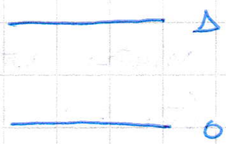
1. KAKSITILASYSTEEMI: $E_i = -\frac{\Delta}{2}$ TAI $E_i = \frac{\Delta}{2}$



$$Z = \sum_i e^{-\beta E_i} = e^{\beta \frac{\Delta}{2}} + e^{-\beta \frac{\Delta}{2}}$$

$$= \boxed{2\cosh\left(\tfrac{1}{2}\beta\Delta\right)}$$

TOISAALTA JOS $E_i = 0$ TAI $E_i = \Delta$
(TS. SIIRRETÄÄN ENERGIAN NOLLAKOHTAA)



$$Z = \boxed{1 + e^{-\beta\Delta}}$$

VALITUSTA ENERGIAN NOLLAKOHDASTA HUOLIMATTA MITATTAVIEN SYSTEEMIN OMINAISUUKSIEN (ESIM. C_V) TULEE OLLA SAMAT KUMMALLEKIN PARTITIOFUNKTIOLLE.

2. HARMONINEN VÄRÄHTELIJÄ

$$E_n = \hbar\omega\left(\tfrac{1}{2}+n\right) \quad ; \quad n = 0, 1, 2, \ldots \quad \text{VIRITYSTILA}$$

$$Z = \sum_i e^{-\beta E_i} = \sum_{n=0}^{\infty} e^{-\beta(n+\frac{1}{2})\hbar\omega} = e^{-\frac{1}{2}\beta\hbar\omega} \sum_{n=0}^{\infty}\left(e^{-\beta\hbar\omega}\right)^n$$

$$\Leftrightarrow \quad Z = \frac{e^{-\frac{1}{2}\beta\hbar\omega}}{1 - e^{-\beta\hbar\omega}}$$

$$\Leftrightarrow \quad Z = \frac{1}{e^{\frac{1}{2}\beta\hbar\omega} - e^{-\frac{1}{2}\beta\hbar\omega}} = \left(2\sinh\left(\tfrac{1}{2}\beta\hbar\omega\right)\right)^{-1}$$

---

3. PYÖRIMISENERGIATILAT (VRT. ESIM. LIBOFF, LUKU 9)

IMPULSSIMOMENTTIOPERAATTORI $\hat{J} = \hat{r} \times \hat{p}$

KVANTTIMEKAANISET ROTAATIOENERGIAT OVAT (ANALOGISESTI KLASSISEN TAPAUKSEN KANSSA) LASKETTAVISSA OPERAATTORIN $\dfrac{\hat{J}^2}{2I}$ AVULLA. OPERAATTORIN OMINAISARVOT OVAT $\hbar^2 J(J+1)$, JOSTA PYÖRIMISENERGIAN ARVOIKSI SAADAAN

I ↑ HITAUSMOMENTTI

$$E_I = \frac{\hbar^2}{2I}\left[J(J+1)\right] \quad ; \quad J = 0, 1, 2, \ldots$$

PARTITIOFUNKTIO

TILOJEN DEGENERAATIO

$$Z_{ROT} = \sum_i e^{-\beta E_i} = \sum_{J=0}^{\infty} (2J+1)\, e^{-\beta\frac{\hbar^2}{2I}J(J+1)}$$

TILANSUUREIDEN MÄÄRITTÄMINEN

SISÄENERGIA $\quad U = \bar{E} = \sum_i p_i E_i \quad ; \quad p_i = \frac{1}{Z} e^{-\beta E_i}$

$$\Leftrightarrow \quad U = \frac{\sum_i E_i e^{-\beta E_i}}{\underbrace{\sum_i e^{-\beta E_i}}_{Z}} \leftarrow -\frac{\partial Z}{\partial \beta} \quad = -\frac{1}{Z}\frac{\partial Z}{\partial \beta}$$

$$\Leftrightarrow \quad \boxed{U = -\left(\frac{\partial \ln Z}{\partial \beta}\right)_{V,N}}$$

NÄMÄ VAKIOINA PIDETTÄVÄT SUUREET ON SYYTÄ PITÄÄ MIELESSÄ

HUOM! $\quad \boxed{\frac{d}{d\beta} = -k_B T^2 \frac{d}{dT}}$

VÄLINÄYTÖS: ENERGIAN FLUKTUAATIO KANONISESSA JOUKOSSA.

LÄMPÖVARANNON KANSSA TERMISESSÄ TASAPAINOSSA OLEVAN NVT-SYSTEEMIN ENERGIA FLUKTUOI. MUTTA KUINKA PALJON?

TARKASTELLAAN ENERGIAN KESKIHAJONTAA ΔE VARIANSSIN KAUTTA:

$$(\Delta E)^2 \equiv \overline{(E-\bar{E})^2} = \overline{E^2 - 2E\bar{E} + \bar{E}^2} = \overline{E^2} - \bar{E}^2 \quad (\geq 0)$$

NYT SIIS $\quad \bar{E} = -\frac{\partial \ln Z}{\partial \beta} = \frac{\sum_i E_i e^{-\beta E_i}}{Z}$

TÄLLÖIN
$$-\frac{\partial \bar{E}}{\partial \beta} = \underbrace{\frac{1}{Z}\sum_i E_i^2 \exp(-\beta E_i)}_{\overline{E^2}} - \underbrace{\frac{1}{Z^2}\left(\sum_i E_i e^{-\beta E_i}\right)\left(\sum_j E_j e^{-\beta E_j}\right)}_{-\bar{E}\cdot\bar{E}}$$
$$= (\Delta E)^2$$

TOISAALTA $\quad -\frac{\partial \bar{E}}{\partial \beta} = -\frac{dT}{d\beta}\cdot\frac{\partial \bar{E}}{\partial T} = k_B T^2 C_V$

LÄMPÖKAPASITEETTI $\propto N$

ENERGIAN SUHTEELLINEN KESKIHAJONTA

$$\frac{\Delta E}{\bar{E}} = \frac{\overbrace{(k_B T^2 C_V)^{1/2}}^{\propto N^{1/2}}}{\underbrace{\bar{E}}_{\propto N}} \propto \frac{1}{\sqrt{N}}$$

KUN N ON HYVIN SUURI (MIETI ESIM $N \sim 10^{23}$), $\bar{E}$ ON KÄYTÄNNÖSSÄ VAKIO! PIENEMMILLÄ SYSTEEMEILLÄ FLUKTUAATIOIDEN MERKITYS KOROSTUU.

JATKETAAN SITTEN TILANSUUREIDEN PARISSA...

ENTROPIA $S = -k_B \sum_i p_i \ln p_i$

$$p_i = \frac{1}{Z} e^{-\beta E_i} \Leftrightarrow \ln p_i = -\beta E_i - \ln Z$$

$$\Rightarrow S = k_B \sum_i p_i (\beta E_i + \ln Z)$$

$$= \frac{1}{T} \underbrace{\sum_i p_i E_i}_{\bar{E}} + k_B \ln Z \underbrace{\sum_i p_i}_{=1} = \frac{\bar{E}}{T} + k_B \ln Z$$

TAI: $\boxed{S = \frac{U}{T} + k_B \ln Z}$

HELMHOLTZIN FUNKTIO $F = U - TS$

EDELLISEN PERUSTEELLA $TS = U + k_B \ln Z$

$$\Leftrightarrow U - TS = \boxed{-k_B T \ln Z = F} \quad (\Leftrightarrow Z = e^{-\beta F})$$

HUOM!

$$U = F + TS = F - T\left(\frac{\partial F}{\partial T}\right)_{V,N} = -T^2\left(\frac{\partial}{\partial T}\left(\frac{F}{T}\right)\right)_{V,N}$$

TUNTEMALLA EKSPLISIITTISESTI U:N (TAI F:N), VOIMME LASKEA TÄMÄN AVULLA F:N (TAI U:N).

TOISAALTA $S = -\left(\frac{\partial F}{\partial T}\right)_{N,N} = k_B \ln Z + k_B T \left(\frac{\partial \ln Z}{\partial T}\right)_{V,N}$

LÄMPÖKAPASITEETTI C_V

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

$$\Leftrightarrow C_V = k_B T\left(\frac{\partial \ln Z}{\partial T}\right)_{V,N} + k_B T\left(\frac{\partial \ln Z}{\partial T}\right)_{V,N} + k_B T^2\left(\frac{\partial^2 \ln Z}{\partial T^2}\right)_{V,N}$$

$$= k_B T\left[2\left(\frac{\partial \ln Z}{\partial T}\right)_{V,N} + T\left(\frac{\partial^2 \ln Z}{\partial T^2}\right)_{V,N}\right]$$

PAINE

$$p = -\left(\frac{\partial F}{\partial V}\right)_{T,N} = k_B T \left(\frac{\partial \ln Z}{\partial V}\right)_{T,N}$$

TÄSSÄ IMPLISIITTISESTI ENERGIATASOJEN E_i RIIPPUVUUS TILAVUUDESTA! (VRT. ESIMERKKINÄ IDEAALIKAASU KVANTTIMEKAANISINA "HIUKKASINA LAATIKOSSA": ENERGIAN OMINAISARVOT RIIPPUVAT LAATIKON TILAVUUDESTA.)

VÄLINÄYTÖS #2: $\bar{E} = \sum_i p_i E_i$

DIFFERENTIAALI
$$\underbrace{dE}_{dU} = \sum_i E_i\, dp_i + \sum_i p_i\, dE_i$$

MUUTOS TILOJEN TODENNÄKÖISYYKSISSÄ ILMAN, ETTÄ E_i MUUTTUVAT $\sim$ LÄMPÖ dQ

ENERGIATILOJEN MUUTOS ILMAN ETTÄ TILOJEN TODENNÄKÖISYYDET MUUTTUVAT

MIETITÄÄN TUOTA JÄLKIMMÄISTÄ TERMIÄ. MIKÄLI E_i RIIPPUVAT TILAVUUDESTA (KUTEN IDEAALIKAASUN TAPAUKSESSA), VOIMME KIRJOITTAA

$$dE_i = \underbrace{\left(\frac{\partial E_i}{\partial V}\right)}_{-P_i} dV$$

~~[illegible]~~ ENERGIAA E_i VASTAAVA PAINE

SYSTEEMIN HAVAITTAVA PAINE $P = \sum_i p_i \left(-\frac{\partial E_i}{\partial V}\right)$

TÄLLÖIN $\sum_i p_i\, dE_i = -P\,dV$

$$\Rightarrow \quad dE = \underbrace{\sum_i E_i\, dp_i}_{\text{LÄMPÖ}} + \underbrace{\sum_i p_i\, dE_i}_{\text{TYÖ (TÄSSÄ } -P\,dV)}$$

TERMODYNAMIIKAN I PÄÄSÄÄNTÖ!

TÄSSÄ TULEE KUITENKIN OLLA TARKKANA. OLETIMME, ETTÄ p_i EIVÄT MUUTU dE_i:N MYÖTÄ. ONKO TÄMÄ OK?

VOIDAAN OSOITTAA, ETTÄ KUN MUUTOS dE_i TEHDÄÄN <u>HYVIN</u> HITAASTI, TILOJEN TODENNÄKÖISYYDET EIVÄT MUUTU

ÄÄRETTÖMÄN HIDAS MUUTOS → KVASISTAATTINEN PROSESSI! (JOTA TYÖTERMIMME $-P\,dV$ ITSE ASIASSA VASTAA.)

TAKAISIN TILANSUUREIDEN PARIIN...

GIBBSIN FUNKTIO

$$G = U - TS + pV = F + pV$$

$$\Leftrightarrow \quad G = -k_B T \ln Z + V k_B T \left(\frac{\partial \ln Z}{\partial V}\right)_{T,N}$$

Huom!
TOISAALTA

$$G = F + pV = F - V\left(\frac{\partial F}{\partial V}\right)_{T,N} = -V^2\left(\frac{\partial}{\partial V}\left(\frac{F}{V}\right)\right)_{T,N}$$

ENTALPIA

$$H = U + pV$$

$$\Leftrightarrow \quad H = \underbrace{k_B T^2 \left(\frac{\partial \ln Z}{\partial T}\right)_{V,N}}_{U = -\left(\frac{\partial \ln Z}{\partial \beta}\right)_{V,N}} + \underbrace{k_B T V \left(\frac{\partial \ln Z}{\partial V}\right)_{T,N}}_{+pV}$$

EIKÖHÄN YHTEYS PARTITIOFUNKTION JA SYSTEEMIN TERMODYNAAMISTEN OMINAISUUKSIEN VÄLILLÄ TULLUT TÄSSÄ SELVÄKSI.
TARKASTELLAAN ESIMERKKISYSTEEMIÄ (KIRJASSA NÄITÄ LISÄÄ...).

ESIMERKKI

HARMONINEN VÄRÄHTELIJÄ

$$Z = \frac{e^{-\frac{1}{2}\beta\hbar\omega}}{1 - e^{-\beta\hbar\omega}} \quad \Rightarrow \quad \ln Z = -\frac{1}{2}\beta\hbar\omega - \ln\left(1 - e^{-\beta\hbar\omega}\right)$$

SISÄENERGIA

$$U = -\left(\frac{\partial \ln Z}{\partial \beta}\right)_{V,N} = \frac{1}{2}\hbar\omega + \hbar\omega \frac{e^{-\beta\hbar\omega}}{1 - e^{-\beta\hbar\omega}}$$

$$= \hbar\omega\left(\frac{1}{2} + \frac{1}{e^{\beta\hbar\omega} - 1}\right) \quad (= \bar{E})$$

VERTAA $E = \hbar\omega\left(\frac{1}{2} + n\right) \Rightarrow \bar{E} = \hbar\omega\left(\frac{1}{2} + \bar{n}\right)$

KESKIMÄÄRÄINEN VIRITYSLUKU

JOSSA

$$\bar{n} = \frac{1}{e^{\beta\hbar\omega} - 1}$$

KUN $T \to 0 \quad (\beta \to \infty) \Rightarrow \bar{n} = 0$ JA $\bar{E} = \frac{1}{2}\hbar\omega$ VAIN NOLLAPISTE-VÄRÄHTELY-TERMI

$T \to \infty \quad (\beta \to 0), \quad e^{\beta\hbar\omega} \simeq 1 + \beta\hbar\omega$

$$\Rightarrow \quad \bar{n} = \frac{k_B T}{\hbar\omega} \quad \text{JA} \quad \bar{E} = \frac{1}{2}\hbar\omega + k_B T$$

EI RIIPU OMINAISTAAJUUDESTA ω

LÄMPÖKAPASITEETTI C_V

$$C_V = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V = -k_B\beta^2\left(\frac{\partial U}{\partial \beta}\right)_V \quad \text{JA} \quad U = \hbar\omega\left(\frac{1}{2} + \frac{1}{e^{\beta\hbar\omega}-1}\right)$$

$$\Leftrightarrow \quad C_V = k_B(\beta\hbar\omega)^2 \frac{e^{\beta\hbar\omega}}{(e^{\beta\hbar\omega}-1)^2}$$

KUN $T \to 0$ $(\beta \to \infty)$, $C_V \to 0$

$T \to \infty$ $(\beta \to 0)$, $e^{\beta\hbar\omega} - 1 \approx \beta\hbar\omega$

JA $C_V \to k_B$

↑ EKVIPARTITIOTEOREEMAN MUKAINEN TULOS

(3D-TAPAUKSESSA $C_V \to 3k_B$ DULONGIN JA PETITIN LAIN MUKAISESTI)

HELMHOLTZIN FUNKTIO

$$F = -k_BT\ln Z = \frac{1}{2}\hbar\omega + k_BT\ln\left(1 - e^{-\beta\hbar\omega}\right)$$

$$= \frac{1}{2}\hbar\omega - k_BT\ln\left(\frac{1}{1-e^{-\beta\hbar\omega}}\right)$$

ENTROPIA

$$S = \frac{U-F}{T} = \frac{\hbar\omega}{T}\bar{n} + k_BT\ln\left(\frac{1}{1-e^{-\beta\hbar\omega}}\right)$$

↑ KTS. EDELLINEN SIVU

$$\Leftrightarrow \quad S = k_B\left[\beta\hbar\omega\bar{n} + \ln\left(\frac{1}{1-e^{-\beta\hbar\omega}}\right)\right]$$

HUOMATAAN, ETTÄ KUN $T \to 0$ $(\beta \to \infty)$

$$S = k_B\left[\underbrace{\frac{\beta\hbar\omega}{e^{\beta\hbar\omega}-1}}_{\to 0} + \ln\underbrace{\left(\frac{1}{1-e^{-\beta\hbar\omega}}\right)}_{\to 1}\right] = k_B\ln(1) = \underline{\underline{0}}$$

VÄRÄHTELIJÄ ON SIIS VAIN YHDELLÄ AINOALLA TILALLA ELI PERUSTILALLA, $n = 0$.

IDEAALIKAASU

HIUKKASIA LAATIKOSSA

LÄHDETÄÄN NYT JOHTAMAAN IDEAALIKAASUN KUVAUSTA KVANTTIMEKANIIKASTA.
OLKOON KAASUMME (N HIUKKASTA) KUUTIOMAISESSA SÄILIÖSSÄ, JONKA TILAVUUS ON $V = L \cdot L \cdot L = L^3$.

VUOROVAIKUTUKSETTOMIEN KAASUHIUKKASTEN AALTOFUNKTIOT OVAT RATKAISUJA TUTULLE HIUKKANEN LAATIKOSSA – TAPAUKSELLE

$$\psi(\vec{r}) = \frac{1}{\sqrt{V}} \sin(k_x x) \sin(k_y y) \sin(k_z z),$$

SEISOVA AALTO!

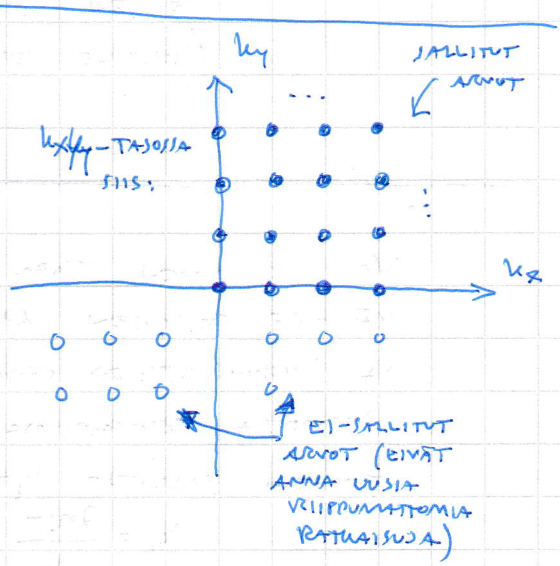
JOSSA $\vec{k} = (k_x, k_y, k_z)$ ON HIUKKASEN AALTOVEKTORI JA SEN YHTEYS LIIKEMÄÄRÄÄN $\vec{p} = \hbar \vec{k}$.

ASETTAMALLA REUNAEHTO, ETTÄ HIUKKASEN AALTOFUNKTIO HÄVIÄÄ SÄILIÖN LAIDOILLA, SAADAAN AALTOVEKTORIN KOMPONENTEILLE MAHDOLLISET ARVOT

$$k_i = \frac{n_i \pi}{L} \; ; \quad \text{JOSSA } i = x, y, z \text{ JA } n_i = 0, 1, 2, \ldots$$

HUOM! VAIN EI-NEGATIIVISET n_i ARVOT RIITTÄVÄT, KOSKA VAIN NE ANTAVAT RIIPPUMATTOMIA RATKAISUJA SCHRÖDINGERIN YHTÄLÖÖN.

$\vec{k}$-AVARUUS JA SALLITUT $\vec{k}$-ARVOT



SALLITUT $\vec{k}$-ARVOMME MUODOSTAVAT SIIS $\vec{k}$-AVARUUDESSA (NK. KÄÄNTEIS-AVARUUDESSA) DISKREETIN JOUKON, JOSSA LÄHINAAPURIETÄISYYS ON

$$\Delta k_x = \Delta k_y = \Delta k_z = \frac{\pi}{L}$$

HUOM! SALLITUT ARVOT SIJAITSEVAT SIIS VAIN SIINÄ $\vec{k}$-AVARUUDEN OKTANTISSA, JOSSA $k_i = \frac{n_i \pi}{L}$; $n_i = 0, 1, 2, \ldots$

k-TILATIHEYS

MÄÄRITETÄÄN SITTEN HIUKKASTEN TILATIHEYS, $g(k)$. PISTEET, JOIDEN k-ARVO ON VÄLILLÄ $k, k+dk$ $\left(k=\sqrt{k_x^2+k_y^2+k_z^2}\right)$ SIJAITSEVAT $\vec{k}$-AVARUUDESSA PALLONKUORESSA, JONKA TILAVUUS ON $4\pi k^2 dk$ (VERTAA MAXWELLIN JA BOLTZMANNIN JAKAUMAN JOHTO).

YHDEN SALLITUN $\vec{k}$-PISTEEN VIEMÄ TILAVUUS ON $\left(\frac{\pi}{L}\right)^3$, JONKA PERUSTEELLA SIIS $\vec{k}$-PISTEIDEN TIHEYS ON $\left(\frac{L}{\pi}\right)^3$.

TÄLLÖIN SALLITTUJEN TILOJEN LUKUMÄÄRÄ VÄLILLÄ $k, k+dk$ ON

$$\underbrace{g(k)\,dk}_{\text{TILATIHEYS}} = \underbrace{\frac{1}{8}}_{\text{VAIN SALLITTU }\vec{k}\text{-AVARUUDEN OKTANTTI}} \cdot \left(\frac{L}{\pi}\right)^3 \cdot 4\pi k^2 dk = \frac{L^3 k^2}{2\pi^2}\,dk$$

$$\Longleftrightarrow \quad \boxed{g(k) = \frac{V k^2}{2\pi^2}}$$

HUOM! TULOS ON YLEINEN. VAIKKA TÄSSÄ ON VALITTU KUUTIOMAINEN SÄILIÖ, $V=L^3$, ON SUORAVIIVAISTA OSOITTAA, ETTÄ TILATIHEYDEN KANNALTA VAIN SÄILIÖN TILAVUUDELLA V ON MERKITYSTÄ. (KOKEILE ESIM. $L_x \neq L_y \neq L_z$)

VAIHTOEHTOINEN TAPA JOHTAA YLLÄ OLEVA TILATIHEYS ON KÄYTTÄÄ SEISOVIEN AALTOJEN SIJASTA ETENEVIÄ AALTOJA ($\sim e^{i\vec{k}\cdot\vec{r}}$) VAIHETEKIJÄ JA "KIINNITETTYJEN PÄIDEN" REUNAEHDON SIJAAN PERIODISIA REUNAEHTOJA (ESIM. X-SUUNNASSA $\psi(0,y,z)=\psi(L,y,z)$). TÄLLÖIN SALLITUT k_i-ARVOT OVAT MUOTOA

$$k_i = \frac{2n_i\pi}{L} \quad \text{JA NYT} \quad n_i \in \mathbb{Z}.$$

$\vec{k}$-PISTEITÄ ON TÄLLÖIN HARVEMMASSA, MUTTA YHDEN OKTANTIN SIJAAN KAIKKI $\vec{k}$-AVARUUDEN ~~[illegible]~~ OKTANTIT HUOMIOIDAAN TILATIHEYDEN MÄÄRITTÄMISESSÄ.

YKSIHIUKKASPARTITIOFUNKTIO Z_1

MIKÄLI TILOJA ON SUURI MÄÄRÄ HYVIN TIHEÄSSÄ, VOIMME HYVÄNÄ APPROKSIMAATIONA KORVATA SUMMAN ERI TILOJEN YLI INTEGRAALILLA

$$Z_1 = \sum_i e^{-\beta E(k)} \quad ; \quad \text{Huom!} \quad E = \frac{\hbar^2 k^2}{2m} = E(k)$$

$$\longrightarrow \quad Z_1 = \int_0^\infty g(k)\, e^{-\beta E(k)}\, dk = \frac{V}{2\pi^2}\int_0^\infty k^2 e^{-\beta\frac{\hbar^2 k^2}{2m}}\, dk$$

$$\Longleftrightarrow \quad Z_1 = \frac{V}{\hbar^3}\left(\frac{mk_BT}{2\pi}\right)^{3/2}$$

MÄÄRITELLÄÄN <u>KVANTTIKONSENTRAATIO</u>

$$n_Q = \frac{1}{\hbar^3}\left(\frac{mk_BT}{2\pi}\right)^{3/2} \quad ; \quad [n_Q] = [V^{-1}]$$

JOKA SIIS ON JONKINLAINEN LUKUMÄÄRÄTIHEYS (PALATAAN TÄHÄN KOHTA).

$$\Rightarrow \quad \boxed{Z_1 = V n_Q}$$

MÄÄRITELLÄÄN MYÖS <u>TERMINEN AALLONPITUUS</u>

$$\lambda_{TH} = n_Q^{-1/3} = \frac{h}{\sqrt{2\pi m k_B T}} \quad ; \quad [\lambda_{TH}] = [\ell]$$

PITUUS

MUTTA MITÄ NÄMÄ λ_{TH} JA n_Q OIKEIN KUVAAVAT?

OTETAAN ASKEL SIVULLE JA MÄÄRITELLÄÄN TERMISTÄ AALLONPITUUTTA VASTAAVA AALTOLUKU

$$k_{TH} = \frac{2\pi}{\lambda_{TH}} = \frac{2\pi\sqrt{mk_BT}}{h} = \frac{(mk_BT)^{1/2}}{\hbar}$$

JA TÄTÄ VASTAAVA ENERGIA

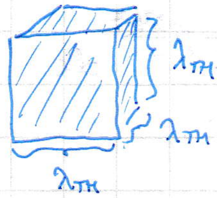
$$E_{TH} = \frac{\hbar^2 k^2}{2m} = \frac{mk_BT}{2m} = \frac{1}{2}k_BT$$

λ_{TH} ON SIIS HIUKKASEN KESKIMÄÄRÄINEN DE BROGLIE-AALLONPITUUS LÄMPÖTILASSA T!

PALAUTETAAN MIELEEN: DE BROGLIE -AALLONPITUUSHAN OLI MITTA HIUKKASEN AALTOPAKETIN LEVEYDELLE (REAALIAVARUUDESSA).

ENTÄ KVANTTIKONSENTRAATIO? $n_Q = \lambda_{TH}^{-3}$

TÄMÄ ON SELLAISEN SYSTEEMIN LUKUMÄÄRÄTIHEYS, JOSSA KESKIMÄÄRÄINEN TILAVUUS HIUKKASTA KOHDEN ON λ_{TH}^{3}.



(MUISTA: $n = \frac{N}{V}$; $\frac{1}{n} = \frac{V}{N} = v$ ← TILAVUUS PER HIUKKANEN)

TAI: HIUKKASTEN KESKIMÄÄRÄINEN LÄHINAAPURIETÄISYYS ON λ_{TH}.

NYT MEILLÄ ON JONKINLAINEN TUNTUMA SIIHEN MITÄ n_Q JA λ_{TH} OVAT. MUTTA MIKSI NE OVAT TÄRKEITÄ? PALATAAN TÄHÄN AIHEESEEN KOHTA.

MONIHIUKKASPARTITIOFUNKTIO

ALOITETAAN YKSINKERTAISESTA TAPAUKSESTA: KAKSI FYSIKAALISESTI IDENTTISTÄ HIUKKASTA YKSIHIUKKASENERGIATILOILLE $\epsilon_{r_1}, \epsilon_{r_2}$.

ON HOUKUTTELEVAA KIRJOITTAA PARTITIOFUNKTIOMME MUODOSSA

$$Z_2 = (Z_1)^2 = \left(\sum_{r_1} e^{-\beta\epsilon_{r_1}}\right)\left(\sum_{r_2} e^{-\beta\epsilon_{r}}\right)$$

$$= \sum_{r_1=r_2} e^{-2\beta\epsilon_{r_1}} + \sum_{r_1\neq r_2} e^{-\beta(\epsilon_{r_1}+\epsilon_{r_2})}$$

HIUKKANEN 1 TILASSA ϵ_{r_1}, HIUKKANEN 2 TILASSA ϵ_{r_2}

JÄLKIMMÄINEN TERMI ON KUITENKIN VÄÄRIN! KOSKA HIUKKASET OVAT IDENTTISIÄ, TAPAUKSET $(\epsilon_{r_1}, \epsilon_{r_2})$ JA $(\epsilon_{r_2}, \epsilon_{r_1})$ OVAT FYSIKAALISESTI SAMAT. YLLÄ OLEVASSA TAPAUKSESSA SUMMA KÄSITTELEE NÄMÄ KUITENKIN ERILLISINÄ MIKROTILOINA JA PAINOTTAA TAPAUSTA $(\epsilon_{r_1}, \epsilon_{r_2})$ MAHDOLLISTEN PERMUTAATIOIDEN MÄÄRÄN VERRAN $(2!)$ LIIAN SUURELLA TEKIJÄLLÄ. OIKEA MUOTO TOISISTAAN EROTTAMATTOMIEN HIUKKASTEN TAPAUKSESSA ON SIIS

$$Z_2 = \sum_{r_1=r_2} e^{-2\beta\epsilon_{r_1}} + \frac{1}{2!}\sum_{r_1\neq r_2} e^{-\beta(\epsilon_{r_1}+\epsilon_{r_2})}$$

VASTAAVASTI N HIUKKASEN TAPAUKSESSA

$$Z_N = \sum_r e^{-\beta N \epsilon_r} + \ldots + \frac{1}{N!} \sum_{\substack{\text{kaikki} \\ r_i \text{ eri}}} e^{-\beta(\epsilon_{r_1} + \epsilon_{r_2} + \ldots + \epsilon_{r_N})}$$

YLLÄ ON KIRJOITETTU EKSPLISIITTISESTI VAIN SUMMIEN JOUKON ENSIMMÄINEN JA VIIMEINEN TERMI. VÄLIIN JÄÄVÄT TAPAUKSET KÄSITTÄVÄT TAPAUKSET, JOISSA JOTKIN HIUKKASET OVAT SAMOILLA TILOILLA. KYSEISTEN SUMMIEN EDESSÄ ON SITTEN SOPIVA KERROIN, JOKA VARMISTAA, ETTÄ IDENTTISTEN HIUKKASTEN PERMUTAATIOT KÄSITELLÄÄN VAIN YHTENÄ TILANA (EMME TARVITSE NÄITÄ...)

TEEMME SITTEN OLETUKSEN, JOKA ON KLASSISEN PÄTEVYYSALUEEN MÄÄRITTÄVÄ: VAIN YLLÄ OLEVAN SUMMIEN JOUKON VIIMEINEN TERMI ON TÄRKEÄ! ELI: OTAMME HUOMIOON VAIN TAPAUKSET, JOISSA KAIKKI HIUKKASET OVAT ERI TILOILLA.

TÄMÄN EHTONA ON SE, ETTÄ HIUKKASTEN TERMISESTI SAAVUTETTAVIEN TILOJEN LUKUMÄÄRÄ ON HYVIN SUURI VERRATTUNA HIUKKAS-MÄÄRÄÄN N. USEIMMAT TILAT OVAT TÄLLÖIN TYHJIÄ, HARVASSA MÄÄRÄSSÄ TILOJA ON YKSI HIUKKANEN JA TÄYSIN MITÄTTÖMÄSSÄ MÄÄRÄSSÄ TILOJA ON USEAMPI KUIN YKSI HIUKKANEN.

JOS TÄMÄ OLETUS ON VOIMASSA, VOIMME HYVÄLLÄ APPROKSIMAATIOLLA KIRJOITTAA

$$Z_N \approx \frac{1}{N!} (Z_1)^N$$

(VAIN SIVUN YLÄLAIDASSA OLEVAN LAUSEKKEEN VIIMEINEN SUMMA HUOMIOIDAAN!)

TARKASTELLAAN SITTEN YLLÄ TEHDYN OLETUKSEN PITÄVYYTTÄ MATEMAATTISEMMIN.

TODENNÄKÖISYYS SILLE, ETTÄ HIUKKANEN TILALLE ϵ_r

$$p_r = \frac{1}{Z_1} e^{-\beta \epsilon_r}$$

JOS HIUKKASIA ON N, ON KESKIMÄÄRÄINEN TILAN ϵ_r MIEHITYSLUKU (= MONTAKO HIUKKASTA TILALLA)

$$\bar{n}_r = N p_r .$$

VOIMME ILMAISTA KLASSISEN PÄTEVYYSALUEEN EHTOMME MUODOSSA

$$\boxed{\bar{n}_r \ll 1 \quad \text{KAIKILLE } r}$$

NYT SIIS KAASULLE

$$\bar{n}_r = N \frac{\lambda_{TH}^3}{V} e^{-\beta \epsilon_r} \ll 1 \qquad \left(n = \frac{N}{V}\right) \left(\lambda_{TH}^3 = n_Q^{-1}\right)$$

$$\Leftrightarrow \qquad \frac{n}{n_Q} e^{-\beta \epsilon_r} \ll 1$$

TÄMÄ EHTO ON VARMASTI VOIMASSA, JOS

$$\boxed{n \ll n_Q}$$

SIIS: JOS KAASUN TIHEYS ON PALJON PIENEMPI KUIN KVANTTIKONSENTRAATIO n_Q, VOIDAAN PARTITIOFUNKTIO KIRJOITTAA MUODOSSA

$$Z_N = \frac{1}{N!} (Z_1)^N .$$

HUOM! JOS KAASUN TIHEYTTÄ VASTAAVA HIUKKASTEN LÄHINAAPURI ETÄISYYS ON ℓ $\left(n = \frac{N}{V} = \frac{1}{v}, \text{ JOSSA } v = \ell^3 \right)$ 
VOIMME KIRJOITTAA KLASSISEN PÄTEVYYSALUEEN EHDON MYÖS MUODOSSA

$$\frac{1}{\ell^3} \ll \frac{1}{\lambda_{TH}^3} \quad \Leftrightarrow \quad \boxed{\ell \gg \lambda_{TH}}$$

TS. HIUKKASTEN VÄLINEN ETÄISYYS ON NIIN SUURI, ETTÄ NIIDEN AALTOPAKETTIEN KVANTTI-INTERFERENSSI ON MITÄTÖN → KLASSISET HIUKKASET!

IDEAALIKAASUN TILANSUUREET

NYT KUN OLEMME MUOTOILLEET IDEAALIKAASUN PARTITIOFUNKTION JA MÄÄRITTÄNEET SEN PÄTEVYYSALUEEN, VOIMME LASKEA SEN AVULLA KAASUN ERI TILANSUUREITA.

$$Z_N = \frac{1}{N!}\left(\frac{V}{\lambda_{TH}^3}\right)^N \quad ; \quad \lambda = \frac{h}{(2\pi m k_B T)^{1/2}}, \quad \text{JOTEN} \quad Z_N \propto \left(V T^{3/2}\right)^N$$

JA

$$\ln Z_N = N\left[\ln\left[\frac{(2\pi m k_B T)^{3/2} V}{N h^3}\right] + 1\right]$$

(YLLÄ KÄYTETTY STIRLINGIN APPROKSIMAATIOTA $\ln N! \approx N \ln N - N$)

SISÄENERGIA

$$U = -\frac{\partial \ln Z_N}{\partial \beta} = k_B T^2 \left(\frac{\partial \ln Z}{\partial T}\right)$$

$$= \frac{3}{2} N k_B T^2 / T = \underline{\frac{3}{2} N k_B T}$$

(HUOM! OSITTAISDERIVAATAN VALOSSA VOIMME KIRJOITTAA $\ln Z_N = N \ln(\alpha T^{3/2}) + N$, JOSSA α ON DERIVAATAN KANNALTA VAKIO; $\frac{\partial \ln Z_N}{\partial T} = \frac{3}{2}\frac{\alpha T^{1/2}}{\alpha T^{3/2}} = \frac{3}{2}\cdot T^{-1}$)

HELMHOLTZIN FUNKTIO

$$F = -k_B T \ln Z_N = N k_B T \left[\ln\Big[\overbrace{\frac{(2\pi m k_B T)^{3/2} V}{N h^3}}^{\frac{V}{N\lambda_{TH}^3}}\Big] + 1\right]$$

PAINE $\quad p = -\left(\frac{\partial F}{\partial V}\right)_{N,T} = N k_B T \cdot \frac{1}{V} = n k_B T \quad$ (IDEAALIKAASUN TILANYHTÄLÖ TAAS)

ENTROPIA

$$S = \frac{1}{T}(U - F) = \frac{3}{2} N k_B + N k_B \left[\ln\left(\frac{V}{N\lambda_{TH}^3}\right) + 1\right]$$

$$= \frac{5}{2} N k_B + N k_B \left[\ln\left(\frac{V}{N\lambda_{TH}^3}\right)\right]$$

$$\Leftrightarrow \quad S = N k_B \left[\frac{5}{2} - \ln\left(n \lambda_{TH}^3\right)\right]$$

NK. SACKURIN JA TETRODEN YHTÄLÖ

ENTALPIA $\quad H = U + pV = \frac{3}{2} N k_B T + N k_B T = \frac{5}{2} N k_B T$

GIBBSIN FUNKTIO $\quad G = H - TS = N k_B T \ln\left(n \lambda_{TH}^3\right)$