



Aalto University
School of Science

PHYS-C0220 Termodynamiikka ja statistinen fysiikka

Kevät 2022

Emppu Salonen
Leevi Viitanen
Erika Forss

Viikko 4: Partitiofunktio ja ideaalikaasu
ma 31.1. ja ke 2.2.



Aalto University
School of Science

Aiheet

1. Klassinen ekvipartitioteoreema
2. Partitiofunktioista
3. Termodynaamisten ominaisuuksien määrittäminen
4. Yksinkertaisten mallisysteemien tarkastelua
5. Ideaalikaasun tilatiheys
6. Yksihiukkaspertitiofunktio Z_1
7. Monen hiukkasen partitiofunktio Z_N

Osaamistavoitteet

1. Osaat selittää systeemin partitiofunktion ja termodynaamisten ominaisuuksien välisen yhteyden (statistisen fysiikan perusperiaate) sekä määrittää yksinkertaisen systeemin termodynaamisia ominaisuuksia partitiofunktion avulla.
2. Osaat perusteista lähtien johtaa klassisen ideaalikaasun partitiofunktion (hiukkanen laatikossa \rightarrow yksihiukkaspertitiofunktio \rightarrow monihiukkaspertitiofunktio) sekä perustella sen pätevyysalueen.
3. Osaat ideaalikaasun monihiukkaspertitiofunktion avulla johtaa kaasun termodynaamisia ominaisuuksia (esim. U , C_V , S , F , G , p , jne.)

Klassinen ekvipartitioteoreema

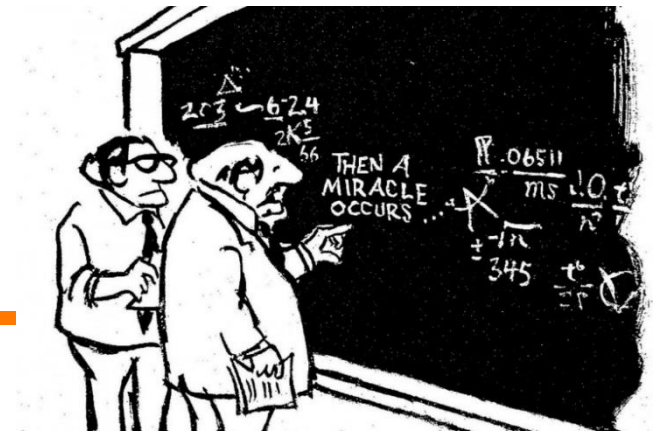
Yleinen tapaus

Energiatermi muotoa $E = \alpha x^2$ *x jatkuva*

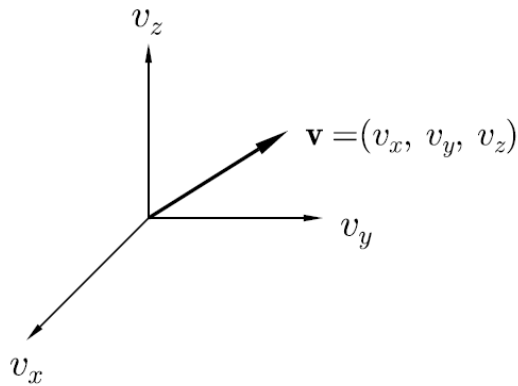
Todennäköisyys ($x, x+dx$) $P(x)dx = \frac{\exp\left(-\frac{\alpha x^2}{k_B T}\right) dx}{\int \exp\left(-\frac{\alpha x^2}{k_B T}\right) dx}$

Odotusarvo

$$\langle E \rangle = \int_{-\infty}^{\infty} E P(x) dx = \frac{1}{2} k_B T$$



Esimerkki: molekyyien translaatio



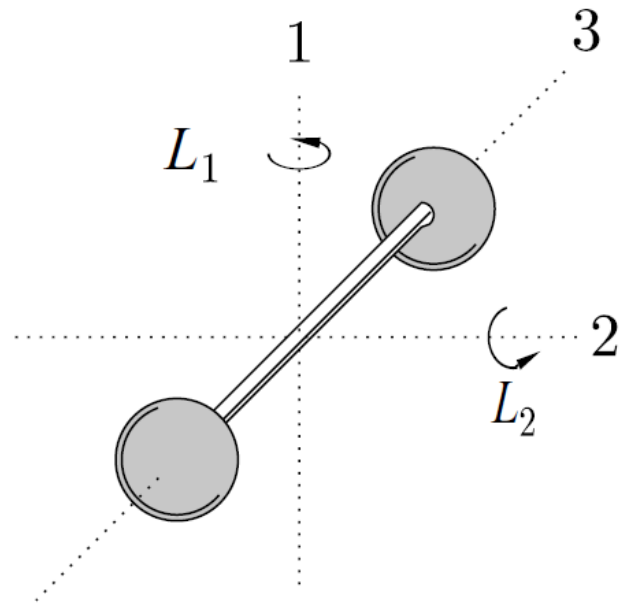
$$E = \frac{1}{2}mv^2 = \frac{1}{2}mv_x^2 + \frac{1}{2}mv_y^2 + \frac{1}{2}mv_z^2$$

$$\langle E \rangle = 3 \cdot \left(\frac{1}{2}k_B T \right) = \frac{3}{2}k_B T$$

Yksiatomisen ideaalikaasun sisäenergia

$$U = N \langle E \rangle = \frac{3}{2} N k_B T$$

Esimerkki: molekyylien rotaatio



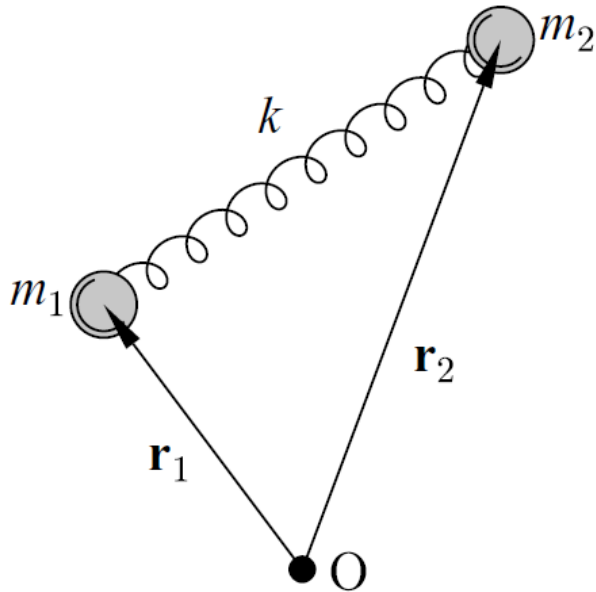
Diatominen molekyyli

$$E_{\text{rot}} = \frac{L_1^2}{2I_1} + \frac{L_2^2}{2I_2} = \frac{1}{2}I_1\omega_1^2 + \frac{1}{2}I_2\omega_2^2$$

$$\langle E_{\text{rot}} \rangle = 2 \cdot \left(\frac{1}{2}k_{\text{B}}T \right) = k_{\text{B}}T$$

Esimerkki: molekyylien värähtely (vibraatio)

Diatominen molekyyli



$$E_{\text{vib}} = \frac{1}{2}\mu(\dot{\vec{r}}_1 - \dot{\vec{r}}_2)^2 + \frac{1}{2}k(\vec{r}_1 - \vec{r}_2)^2$$

$$\langle E_{\text{vib}} \rangle = k_{\text{B}}T$$

$$U = N\langle E_{\text{tot}} \rangle = \frac{f}{2}Nk_{\text{B}}T$$

Kokeellisia arvoja ($T = 15^\circ\text{C}$)*

Kaasu	Ominaislämpö (kJ/kg·K)		Molaarinen ominaislämpö (J/mol·K)		$c_p - c_v$ (J/mol·K)
	c'_v	c'_p	c_v	c_p	
He	3,14	4,81	12,47	20,80	8,33
Ne	0,62	1,03	12,47	20,80	8,33
N ₂	0,74	1,04	20,76	29,09	8,33
O ₂	0,65	0,91	21,06	29,43	8,37
CO ₂	0,64	0,83	28,46	36,96	8,50
H ₂ O (100°C)	1,46	2,02	25,95	34,32	8,37

$$3/2 R = 12,47 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$$

$$5/2 R = 20,79 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$$

$$7/2 R = 29,10 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$$

Lämpötilariippuvuus

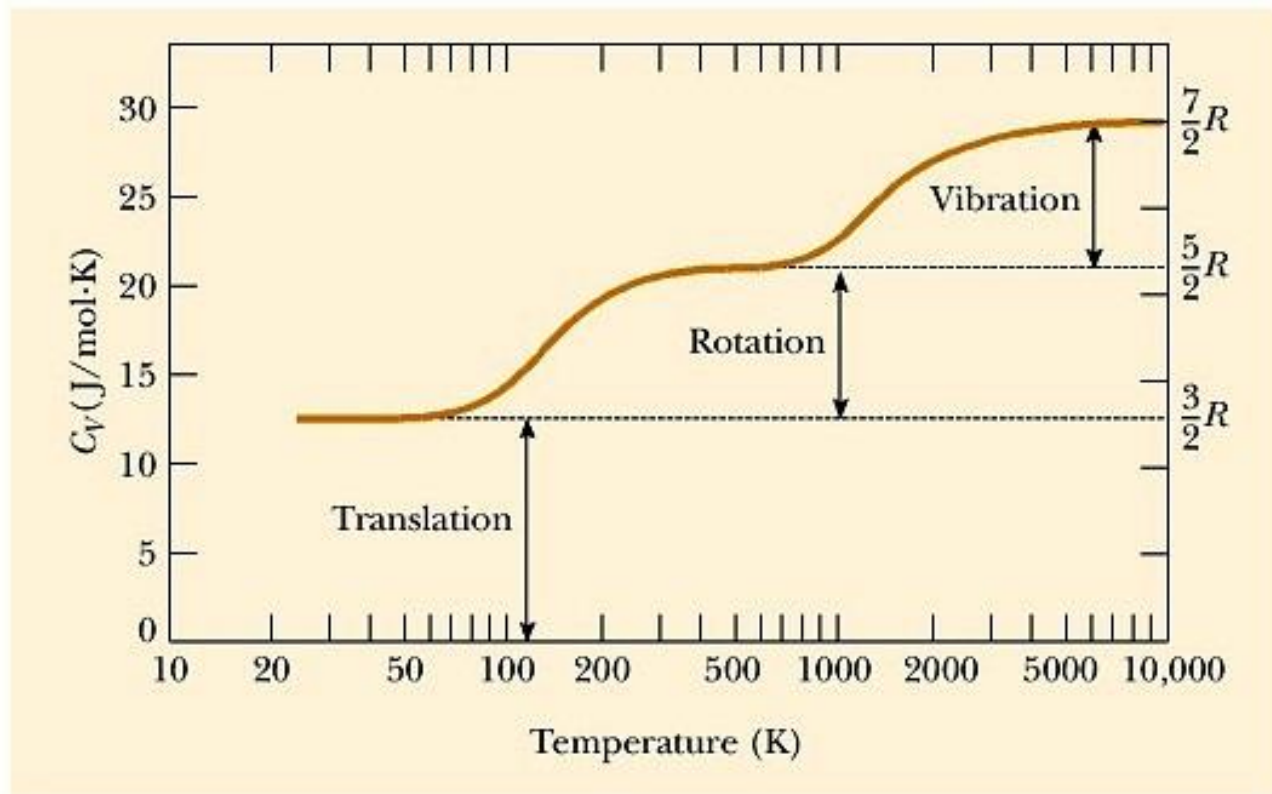
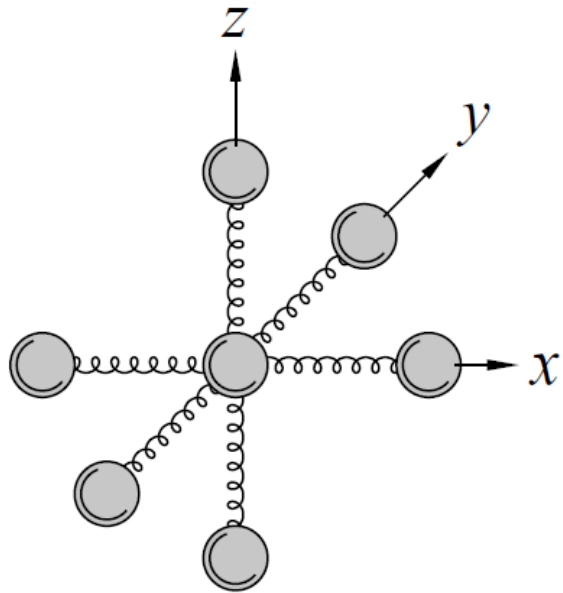


Figure 21.7 The molar specific heat of hydrogen as a function of temperature. The horizontal scale is logarithmic. Note that hydrogen liquefies at 20 K.

Esimerkki: kiinteä aine

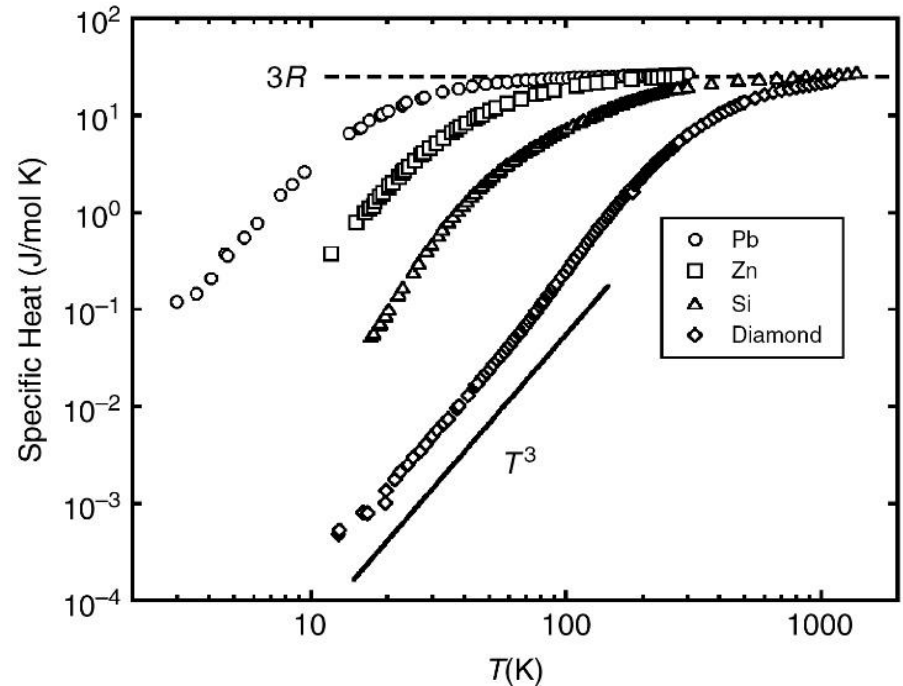


Energia atomia kohti

$$\langle E \rangle = 3k_B T$$

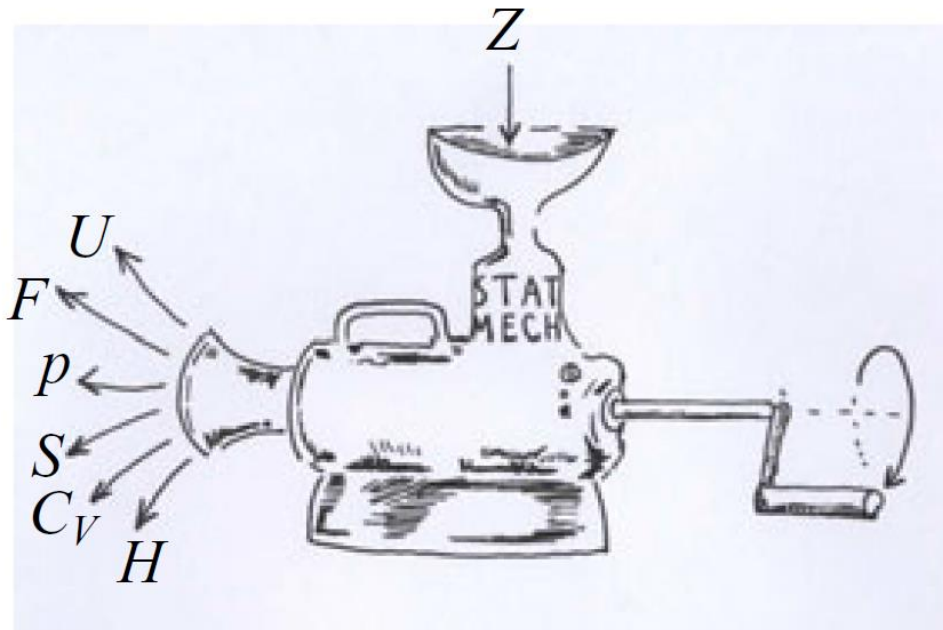
Molaarinen ominaislämpö

$$c_V = 3N_A k_B = 3R$$



Partitiofunktioista

Perusajatus



Statistisen fysiikan mukainen fysikaalisen systeemin tarkastelu voidaan karkeasti ottaen jakaa kahteen osaan:

- 1) Määritä systeemin partitiofunktio Z .
- 2) Käytä statistisen fysiikan /ja/tai termodynamiikan teoriaa ja määritä Z :n avulla systeemin halutut ominaisuudet.

Tässä kohta (1) saattaa käytännössä olla se vaikeampi osuus. Se voi sisältää mm. systeemin Schrödingerin yhtälön ratkaisemisen (\rightarrow energiatilat), joka yleisesti ottaen on jo erittäin vaikeaa.

Tällä kurssilla me onneksi tarkastelemme systeemejä, joiden energiatilat on helppo määrittää, joten meidän osaksemme jää kohdan (2) harjoittelu.

Seuraavassa kaikki tehdään **kanonisen** partitiofunktion tapauksessa
(NVT -systeemi)

Kanoninen partitiofunktio

Kanoninen partitiofunktio, jossa summa käy läpi kaikki systeemin mahdolliset energiatilat

$$Z = \sum_i e^{-\beta \epsilon_i}$$

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

1) Tarkastele miten partitiofunktio Z muuttuu, jos siirrämme energiatasoa jollain vakiotekijällä C (eli muutamme energian nollakohtaa)

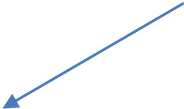
$$\epsilon_i \rightarrow \epsilon'_i + C$$

2) Entä miten käy funktion $\ln Z$ tapauksessa?


3) Miten olettaisit energiatasojen muutoksen vaikuttavan systeemin fysikaalisiin ominaisuuksiin?

Kanoninen partitiofunktio

1) Energiatilojen siirto vakiotekijällä muttaa partitiofunktiota kertoimella, joka vakio­lämpötilassa on vakio

$$Z = \sum_i e^{-\beta(\varepsilon'_i + C)} = e^{-\beta C} \sum_i e^{-\beta \varepsilon'_i}$$


2) Partitiofunktion logaritmi puolestaan muuttuu additiivisella tekijällä

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


3) Partitiofunktio sisältää tiedon systeemin eri tilojen suhteellisista tilastollisista painoista. Tällöin vakio­kerroin tilasumman Z edessä ei muuta partitiofunktion syvintä olemusta mitenkään. Energian arvot toki muuttuvat, mutta fysikaalisesti ainoastaan eri tilojen energioiden (ja esim. entropian arvojen) eroilla on väliä. Sen sijaan meidän tulee pitää huolta, että tällaiset partitiofunktion muutokset eivät vaikuta systeemin mitattaviin ominaisuuksiin. Jos näin on, olemme hakoteillä!

Degeneraatio

Oletetaan diskreetti jakauma systeemin tiloille (kvanttimekaniikan perusteella tämä on hyvin perusteltua).

Todennäköisyys sille, että systeemi on tilalla, jonka energia on ε_r

$$P_r = \frac{e^{-\beta\varepsilon_r}}{\sum_i e^{-\beta\varepsilon_i}}$$

jossa energiatilat ovat järjestetty niin, että $\varepsilon_0 \leq \varepsilon_1 \leq \varepsilon_2 \leq \dots$

Tämä on siis **yhden tietyn tilan todennäköisyys**.

Mikäli systeemilla on useampi tila, joilla on sama energia (tässä ε_r), voidaan **todennäköisyys sille, että systeemin energialla on tämä arvo** kirjoittaa muodossa

$$P(E = \varepsilon_r) = \frac{g(\varepsilon_r)e^{-\beta\varepsilon_r}}{\sum_i e^{-\beta\varepsilon_i}}$$

Tätä kutsutaan tilojen degeneraatioksi. Kokonaisluku $g(\varepsilon_r)$, degeneraatioluku, ilmoittaa sen kuinka monen systeemin tilan energia on ε_r .

Esimerkki 1

$$P(E = \varepsilon_r) = \frac{g(\varepsilon_r)e^{-\beta\varepsilon_r}}{\sum_i e^{-\beta\varepsilon_i}}$$



Oletetaan, että systeemillä on vain kaksi mahdollista energian arvoa, ε_0 ja ε_1 .

Lisäksi tiedämme, että korkeampaa energiaa vastaava tila on kolminkertaisesti degeneroitunut, $g(\varepsilon_1) = 3$ (kts. kuva yllä).

Määritä 1) systeemin partitiofunktio sekä 2) todennäköisyys sille, että systeemin energia on arvoltaan ε_1 .

Esimerkki 1

$$P(E = \varepsilon_r) = \frac{g(\varepsilon_r)e^{-\beta\varepsilon_r}}{\sum_i e^{-\beta\varepsilon_i}}$$



1) Partitiofunktio $Z = \sum_i g(\varepsilon_i)e^{-\beta\varepsilon_i} = e^{-\beta\varepsilon_0} + 3e^{-\beta\varepsilon_1}$

tai vaihtoehtoisesti
esim. $= 1 + 3e^{-\beta\Delta\varepsilon}$ jossa $\Delta\varepsilon = \varepsilon_1 - \varepsilon_0$

2) Todennäköisyys sille, että $E = \varepsilon_1$ $P(E = \varepsilon_1) = \frac{3e^{-\beta\Delta\varepsilon}}{1 + 3e^{-\beta\Delta\varepsilon}}$

Esimerkki 2



Tässä vielä toinen yksinkertainen esimerkki kolmen mahdollisen energian ja tiettyjen degeneraatiolukujen systeemille.

Partitiofunktio on nyt $Z = e^{-\beta\varepsilon_0} + 2e^{-\beta\varepsilon_1} + 2e^{-\beta\varepsilon_2}$

Todennäköisyys esim. sille, että systeemi energia vastaa sen korkeinta arvoa ε_2 on

$$P(E = \varepsilon_2) = \frac{2e^{-\beta\varepsilon_2}}{Z}$$

Yleisesti ottaen fysikaalisten systeemien alhaisimman energian tila, perustila, ei ole degeneroitunut. Eli $g(\varepsilon_0) = 1$. Tästä kuitenkin löytyy harvinaisia poikkeuksia, joihin emme tässä mene sen syvemmälle.

Jatkumo

Mikäli tarkastelemme diskreetin jakauman sijaan jatkumoa, voimme kirjoittaa todennäköisyyden sille, että systeemin energia on **jollain välillä** (ε_r $\varepsilon_r + d\varepsilon$)

$$P(\varepsilon_r)d\varepsilon = \frac{g(\varepsilon_r)e^{-\beta\varepsilon_r}d\varepsilon}{\int_0^\infty g(\varepsilon)e^{-\beta\varepsilon}d\varepsilon}$$

Tässä $g(\varepsilon)$ ei ole degeneraatioluku, vaan **tilatiheys**. (Tiedän, tiedän, sama notaatio. Tämä on valitettavasti yleinen käytäntö kirjallisuudessa, johon nyt valmistelen teitä.)

On siis syytä pitää mielessä onko meillä diskreetti jakauma ja $g(\varepsilon)$ degeneraatioluku vai jatkumo ja $g(\varepsilon)$ tilatiheys.

Jatkumo

Tilatiheyden idea on yksinkertainen. Systemin tilojen lukumäärä jollain välillä $(\varepsilon_i, \varepsilon_i + d\varepsilon)$ on tilatiheyden avulla kirjoitettuna

$$g(\varepsilon_i)d\varepsilon = d\mathcal{N}(\varepsilon_i)$$



*Lukumääräfunktio,
hiukkasten lukumäärä
energianfunktiona*

Ja tällöin tilatiheys voidaan kirjoittaa lukumääräfunktion derivaattana

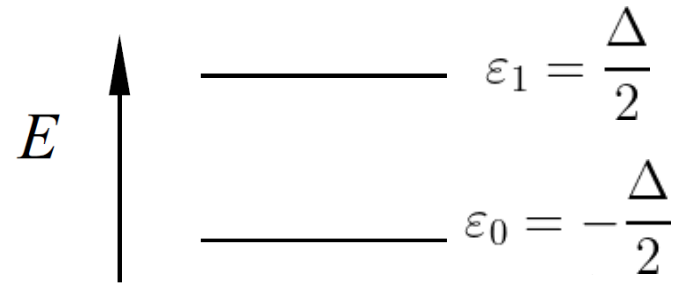
$$g(\varepsilon_i) = \left(\frac{\mathcal{N}(\varepsilon)}{d\varepsilon} \right)_{\varepsilon=\varepsilon_i}$$

Tilatiheys tulee meille konkreettisemmin tutuksi mm. luvun 21 ja myöhemmin kvanttikaasujen tapauksessa.

Esimerkki: kaksitilasysteemi

Käydään vielä läpi kaksi keskeistä esimerkkiä oppikirjasta. Ensimmäinen on kaksitilasysteemi, joka voisi olla esim. jokin spin-systeemi ulkoisessa magneettikentässä.

Kirjoita tälle systeemille kanoninen partitiofunktio. Voit sieventää saamaasi lauseketta vielä hyperbolista kosinia hyödyntäen,



$$Z = \sum_i e^{-\beta\varepsilon_i} = e^{\frac{1}{2}\beta\Delta} + e^{-\frac{1}{2}\beta\Delta} = 2 \cosh\left(\frac{1}{2}\beta\Delta\right)$$

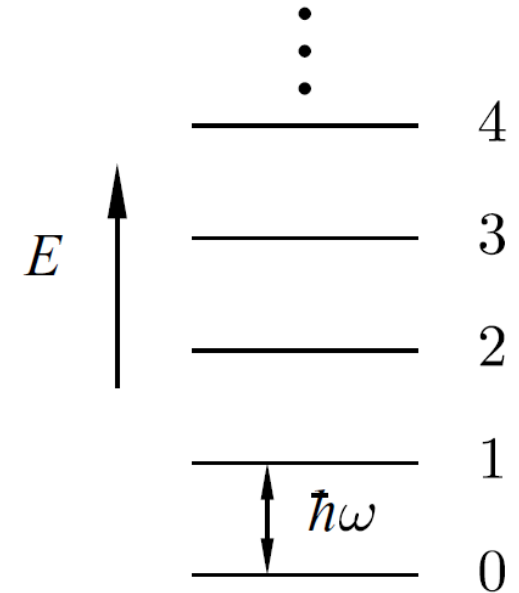
Jälleen, siirtämällä energian nollakohtaa, $\varepsilon_0 = 0$ $\varepsilon_1 = \Delta$

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

Esimerkki: harmoninen värähtelijä

Kvanttimekaanisen harmonisen värähtelijän energiatilat
(ei ylhäältä rajoitettu!)

$$E = \hbar\omega \left(\frac{1}{2} + n \right) \quad ; \quad n = 0, 1, 2, \dots$$



Määritä harmonisen värähtelijän partitiofunktio.
Hyödyntämällä geometrisen sarjan ominaisuutta

$$\sum_0^{\infty} x^n = \frac{1}{1-x} \quad ; \quad |x| < 1$$

saat partitiofunktion erittäin kompaktiin ja hyödylliseen muotoon.

Esimerkki: harmoninen värähtelijä

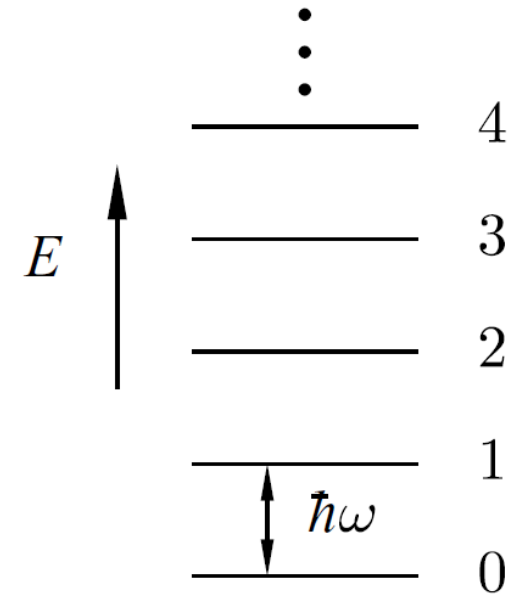
$$E = \hbar\omega \left(\frac{1}{2} + n \right) \quad ; \quad n = 0, 1, 2, \dots$$

$$Z = \sum_i e^{-\beta E_i} = \sum_0^{\infty} e^{-\beta \left(\frac{1}{2} + n \right) \hbar\omega}$$

$$= e^{-\frac{1}{2}\beta\hbar\omega} \sum_0^{\infty} (e^{-\beta\hbar\omega})^n$$

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

$$\sum_0^{\infty} x^n = \frac{1}{1-x} \quad ; \quad |x| < 1$$



Tilansuureiden laskeminen

Sisäenergia U

Aloitetaan eräästä keskeisimmästä tilansuureesta, sisäenergiasta. Yhteys termodynaamisen sisäenergian ja systeemin mikrotilojen välillä oli

$$U = \langle E \rangle = \sum_i P_i E_i \quad P_i = \frac{1}{Z} e^{-\beta E_i} \quad Z = \sum_i e^{-\beta E_i}$$

Eli sisäenergia on siis systeemin keskimääräinen energia (ensemble-keskiarvo ergodien hypoteesin ollessa voimassa).

Olennainen pointti on nyt tämä: partitiofunktion termien eksponentiaalinen riippuvuus tilansuureista (tässä kanonisen partitiofunktion tapauksessa energia ja lämpötila) antaa sille hyvin käteviä ominaisuuksia tilansuureiden suhteen tapahtuvien derivaattojen suhteen.

Sisäenergia U

$$U = \langle E \rangle = \sum_i P_i E_i \quad P_i = \frac{1}{Z} e^{-\beta E_i} \quad Z = \sum_i e^{-\beta E_i}$$

- 1) Kirjoita sisäenergian lauseke (yllä vasemmalla) sijoittamalla siihen kanonisen jakauman mukaiset todennäköisyydet (yllä keskellä)
- 2) Laskea partitiofunktion Z derivaatta lämpötilaparametrin β suhteen.
- 3) Vertaa kohdan (1) ja (2) tuloksia. Sisäenergian pystyy kirjoittamaan suoraan partitiofunktioon nojaten – näetkö sen?

Sisäenergia U

$$U = \langle E \rangle = \sum_i P_i E_i \quad P_i = \frac{1}{Z} e^{-\beta E_i} \quad Z = \sum_i e^{-\beta E_i}$$

- 1) Kirjoita sisäenergian lauseke (yllä vasemmalla) sijoittamalla siihen kanonisen jakauman mukaiset todennäköisyydet (yllä keskellä)

$$U = \frac{\sum_i E_i e^{-\beta E_i}}{\sum_i e^{-\beta E_i}}$$

- 2) Laskea partitiofunktion Z derivaatta lämpötilaparametrin β suhteen.

$$\frac{\partial Z}{\partial \beta} = - \sum_i E_i e^{-\beta E_i}$$

- 3) Vertaa kohdan (1) ja (2) tuloksia. Sisäenergian pystyy kirjoittamaan suoraan partitiofunktioon nojaten:

$$U = \frac{\sum_i E_i e^{-\beta E_i}}{\sum_i e^{-\beta E_i}} = -\frac{1}{Z} \left(\frac{\partial Z}{\partial \beta} \right)$$

Sisäenergia U

Saatu tulos voidaan kirjoittaa vielä elegantimpaan muotoon luonnollisen logaritmin avulla

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


Termi $\ln Z$ toistuu muiden tilansuureiden laskuissa uudelleen ja uudelleen. Tämä oli siis seurausta partitiofunktion termien eksponentiaalisesta muodosta.

Huom!

$$d\beta = \left(\frac{d\beta}{dT} \right) dT = -\frac{1}{k_B T^2} dT$$
$$\Rightarrow \frac{d}{d\beta} = -k_B T^2 \frac{d}{dT}$$

Entropia S

Seuraavaksi termodynamiikan toinen suuri tilansuure, entropia. Lähtien liikkeelle Gibbsin entropiayhtälöstä

$$S = -k_B \sum_i P_i \ln P_i \quad P_i = \frac{1}{Z} e^{-\beta E_i}$$


Määritä entropialle lauseke muiden tilansuureiden sekä kanonisen partitiofunktion Z funktiona.

Vinkki: aloita kirjoittamalla vaihtoehtoinen muoto tilojen todennäköisyyksien logaritmille. Sijoita tämä sitten entropian lausekkeeseen. Tunnista mahdolliset tilansuureiden funktionaaliset muodot.

Entropia S

Seuraavaksi termodynamiikan toinen suuri tilansuure, entropia. Lähtien liikkeelle Gibbsin entropiayhtälöstä

$$S = -k_B \sum_i P_i \ln P_i \quad P_i = \frac{1}{Z} e^{-\beta E_i}$$

Nyt siis $\ln P_i = -\beta E_i - \ln Z$

$$\begin{aligned} \Rightarrow S &= k_B \sum_i P_i (\beta E_i + \ln Z) \\ &= \frac{1}{T} \sum_i P_i E_i + k_B \ln Z \sum_i P_i \end{aligned}$$

Miten toimia näiden kahden summan kanssa?

Entropia S

$$S = \frac{1}{T} \underbrace{\sum_i P_i E_i}_{\langle E \rangle = U} + k_B \ln Z \underbrace{\sum_i P_i}_{= 1 \text{ (vain summa yli kaikkien todennäköisyyksien)}}$$

Tällöin siis entropia voidaan muodollisesti kirjoittaa

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

Meille kuitenkin jää tuo kummallinen viimeinen termi, $\ln Z$. Mikä tuon termin merkitys on?

Helmholtzin funktio F

NVT -systeemille sopiva termodynaaminen potentiaali oli Helmholtzin funktio

$$F = U - TS$$

Toisaalta edellisen sivun tuloksen mukaisesti voimme kirjoittaa

$$TS = U + k_B T \ln Z$$

Tällöin siis

$$U - TS = -k_B T \ln Z = F$$

Helmholtzin funktio voidaan siis kirjoittaa kanonisen partitiofunktion avulla erittäin elegantissa muodossa!

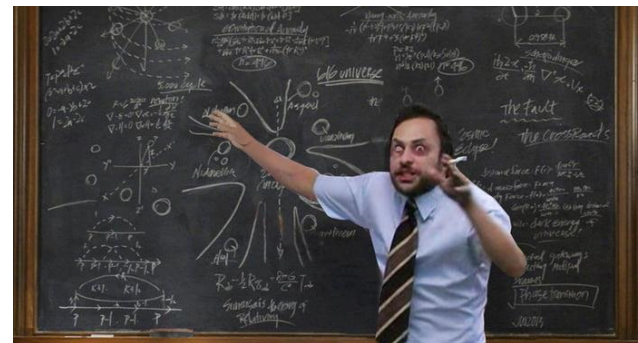
Tämän lisäksi voimme muodollisesti kirjoittaa kanonisen partitiofunktion muodossa

$$Z = e^{-\beta F}$$

Helmholtzin funktio F

Periaatteessa Helmholtzin funktio muodossa

$$F = -k_B T \ln Z$$



on kaikki mitä tarvitsemme (tavallisten termodynaamisten relaatioiden lisäksi).

Tämä johtuu siitä, että tuntemalla yhden termodynaamisen energiafunktion (U , F , G , H jne.) voimme laskea muut halutut energiafunktiot - ja tätä kautta muita tilansuureita – tuntemalla tavallisimmat relaatiot tilansuureiden välillä.

Mitä tämä tarkoittaa? Esimerkiksi sisäenergian ja Helmholtzin funktion tapauksessa

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

Tämä on esimerkki nk. Gibbsin-Helmholtzin relaatioista (kts oppikirjan esimerkki 16.1). Tuntemalla F :n funktionaalinen muoto voimme laskea U :n lausekkeen. Vastaavat relaatiot voidaan muodostaa kaikkien termodynaamisten energiafunktioiden välille.

Lämpökapasiteetti C_V

Lähtien liikkeelle määritelmästä
määritä funktionaalinen muoto
lämpökapasiteetille
vakiotilavuudessa kanonisen
partitiofunktion avulla ilmaistuna.

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

Oikeanpuoleisen lausekkeen tapauksessa voit hyödyntää termodynaamista
relaatiota entropian ja Helmholtzin funktion välillä

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

Lämpökapasiteetti C_V

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

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

Josta derivoimalla lämpötilan suhteen

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

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

Ei välttämättä kaikkein kaunein matemaattinen muoto, mutta toisaalta se on äärimmäisen käyttökelpoinen, koska tulos on yleinen.

Paine p

Nyt kun tunnemme lausekkeen Helmholtzin funktiolle, voidaan paine laskea suoraan relaatiosta

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


Jälleen, tulos on yleinen. Huomaa, että systeemin paineen määrittää tässä vain partitiofunktion tilavuusriippuvuus sekä systeemin lämpötila.

Mutta mitä oikein tarkoittaa partitiofunktion tilavuusriippuvuus? Mieti esimerkiksi tapausta kvanttimekaanisia hiukkasia laatikossa (äärettömässä potentiaalikuopassa), johon palaamme keskiviikkona ideaalikaasun tapauksessa.

Hiukkasten mahdolliset energiatilat ovat laatikon koon säätelemiä \rightarrow hiukkasten energiatilat - ja täten Z - riippuvat laatikon tilavuudesta!

Gibbsin funktio G

Gibbsin funktiolla ei ole mitään erityistä merkitystä NVT -systeemien tapauksessa. Jos kuitenkin tunnemme kanonisen partitiofunktion ja haluamme jostain syystä määrittää lausekkeen Gibbsin funktiolle, onnistuu tämä helposti edellisten tulosten avulla

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

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

Ja jälleen voimme muodostaa Gibbsin-Helmholtzin relaation G :n ja F :n välille

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

Harmoninen värähtelijä

Harmoninen värähtelijä

Fysiikan perusopinnoissa ei liene montaa kurssia, joilla ei käsitellä harmonista värähtelijää jossain muodossa.

Pysähdy hetkeksi miettimään mitä keskeisiä ominaisuuksia harmonisella värähtelijällä on, mistä nämä seuraavat, ja mitä esimerkkejä harmonisesta värähtelijästä pystyt keksimään.

Oikeasti. Pysähdy hetkeksi miettimään.



Harmoninen värähtelijä

Oletetaan yksinkertaisuuden vuoksi 1D harmoninen värähtelijä. Harmonisen värähtelijän keskeinen ominaisuus on, että kun systeemi poikkeutetaan tasapainotilastaan x_0 , tasapainoon palauttava voima on lineaarinen poikkeaman suhteen

$$F = -\kappa (x - x_0)$$

Avain tässä on **lineaarinen vaste** poikkeutukselle tasapainosta.

Tästä seuraa se, että systeemin tasapainotilasta poikkeuttamiseen liittyy potentiaalienergian kasvu, joka on kvadraattinen poikkeaman suhteen

$$U = \frac{1}{2}\kappa (x - x_0)^2 \qquad F = -\frac{dU}{dx}$$

Harmoninen värähtelijä

Fysiikka on täynnä esimerkkejä systeemeistä, joissa *kyllin pienillä poikkeutuksilla* voiman vaste on lineaarinen tai – vastavuoroisesti – potentiaalienergian kasvu on kvadraattinen.

Tällaisia ovat mm. jousien ja kiinteiden kappaleiden elastinen vaste (Hooken laki), mutta myös atomien värähtely kiinteissä materiaaleissa hilapaikoillaan tai osana kemiallista sidosta.

Edellisten esimerkkien tapauksessa kuvitellaan, että meillä on tiedossa atomien värähtelyyn liittyvä potentiaalifunktio $U(x)$, jonka voimme kirjoittaa tasapainoetäisyyden x_0 ympäristössä Taylorin sarjaksi,

$$U(x) \approx U(x_0) + (x - x_0) \left(\frac{dU}{dx} \right)_{x=x_0} + \frac{1}{2}(x - x_0)^2 \left(\frac{d^2U}{dx^2} \right)_{x=x_0} + \frac{1}{6}(x - x_0)^3 \left(\frac{d^3U}{dx^3} \right)_{x=x_0} + \dots$$

Harmoninen värähtelijä

$$U(x) \approx U(x_0) + (x - x_0) \left(\frac{dU}{dx} \right)_{x=x_0} + \frac{1}{2} (x - x_0)^2 \left(\frac{d^2U}{dx^2} \right)_{x=x_0} + \frac{1}{6} (x - x_0)^3 \left(\frac{d^3U}{dx^3} \right)_{x=x_0} + \dots$$

Nollan asteen termi: vakio, ei kiinnostava ja voidaan poistaa sopivalla nollakohdan valinnalla.

Ensimmäisen asteen termi: nolla, koska tasapainoasemassa potentiaalifunktion derivaatta on nolla (värähtelijään ei kohdistu voimaa)

Mikäli poikkeama tasapainosta on puolestaan *kyllin pieni* voimme approksimoida kolmannen ja korkeamman asteen termit nollassi.

Meille jää ainoastaan toisen asteen termi, eli nk. *harmoninen termi*.

Harmoninen värähtelijä on erittäin yleinen ja hyödyllinen approksimaatio, joka tulee vastaan fysiikassa uudelleen ja uudelleen eri muodossa. Täten on nyt hyödyllistä erityisesti tarkastella harmonisen värähtelijän termodynaamisia ominaisuuksia esimerkkitapauksena.

Harmoninen värähtelijä

Aiemmin määritimme kvanttimekaanisen harmonisen värähtelijän kanonisen partitiofunktion

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

Määritä nyt harmonisen värähtelijän sisäenergia partitiofunktion avulla.

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

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

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

Sulkujen ensimmäinen termi on tunnetusti nollapistevärähtelyn energia. Mutta mitä jälkimmäinen termi oikein kuvaa?

Harmoninen värähtelijä

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

Palautetaan mieleen harmonisen värähtelijän energiaspektri, jossa n on siis värähtelijän viritysluku.

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

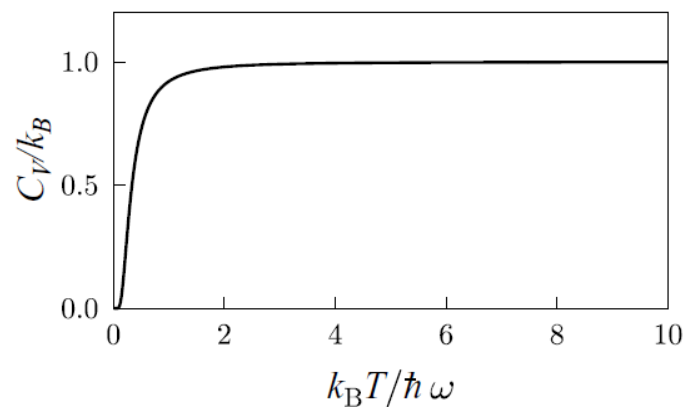
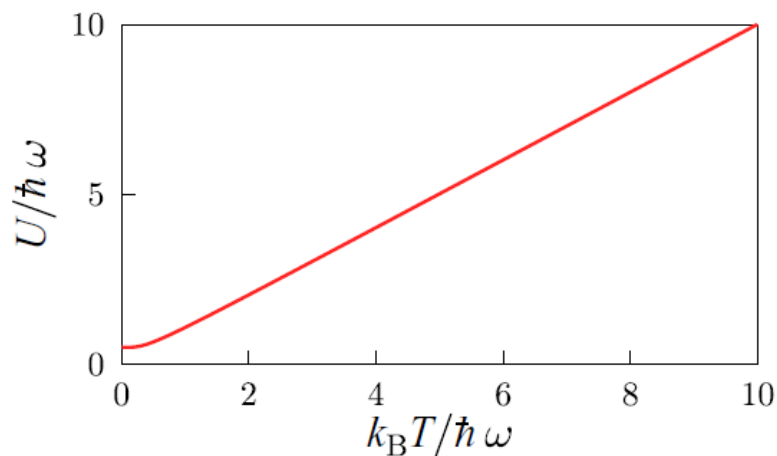
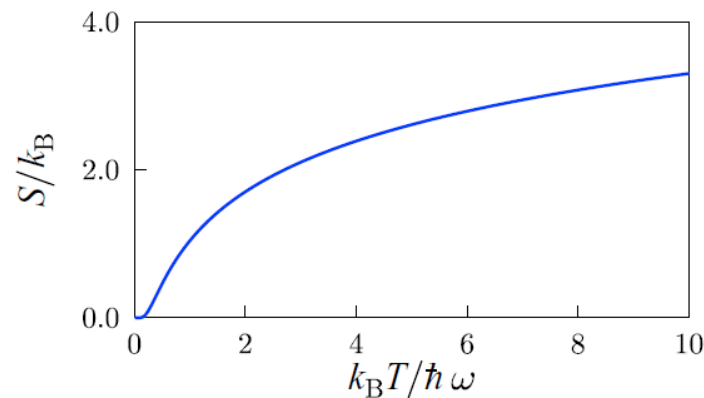
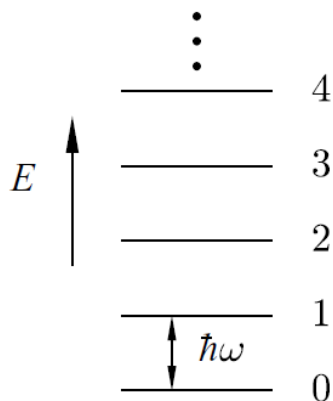
keskimääräinen viritysluku

Yhdistämällä tulokset saamme lausekkeen keskimääräiselle viritysluvulle

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

Erikoisen näköinen otus. Ja kyllä, koska harmoninen värähtelijä on niin keskeinen systeemi monella fysiikan osa-alueella, tulemme palaamaan sekä harmonisten värähtelijöiden keskimääräisiin virityslukuihin, että tuohon yllä olevaan lausekkeeseen toisesta varsin erilaisesta suunnasta uudelleen tämän kurssin aikana.

Harmoninen värähtelijä



Oppikirjan esimerkissä 20.3 käsitellään harmonisen värähtelijän entropiaa ja ominaislämpöä C_V . Käy nämä vielä läpi. Tarkastelemme näitä vielä tämän viikon laskuharjoituksissa lisää.

Harmoninen värähtelijä

On mielenkiintoista tarkastella miten harmonisen värähtelijän keskimääräinen energia ja viritysluku käyttäytyy hyvin korkeilla ja hyvin matalilla lämpötiloilla.

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

Määritä näiden lausekkeiden raja-arvot tapauksissa $T \rightarrow 0$ ja $T \rightarrow \infty$

Hyvin matalilla lämpötiloilla

$$T \rightarrow 0 \quad (\beta \rightarrow \infty)$$

$$\Rightarrow \langle n \rangle = 0$$

Eksponentiaalinen termi nimittäjässä painaa funktion nollaan

$$\langle E \rangle = \frac{1}{2}\hbar\omega$$

Värähtelijä on vain perustilalla ja vain nollapiste-energia jää

Harmoninen värähtelijä

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

Hyvin korkeilla lämpötiloilla

$$T \rightarrow \infty \quad (\beta \rightarrow 0) \quad \Rightarrow \quad e^{\beta \hbar \omega} \approx 1 + \beta \hbar \omega$$

Ekspontiaalinen termi on hyvin pieni, joten approksimoimme sitä Taylorin sarjan nollannella ja ensimmäisellä termillä

Keskimääräinen vityysluku on nyt suoraan riippuvainen lämpötilasta

$$\langle n \rangle = \frac{k_B T}{\hbar \omega}$$

Keskimääräinen energia

$$\langle E \rangle = \frac{1}{2} \hbar \omega + k_B T$$

Hetkinen! Tämä näyttää kovin tutulta jostain aiemmasta. Mutta mistä tarkalleen ottaen?

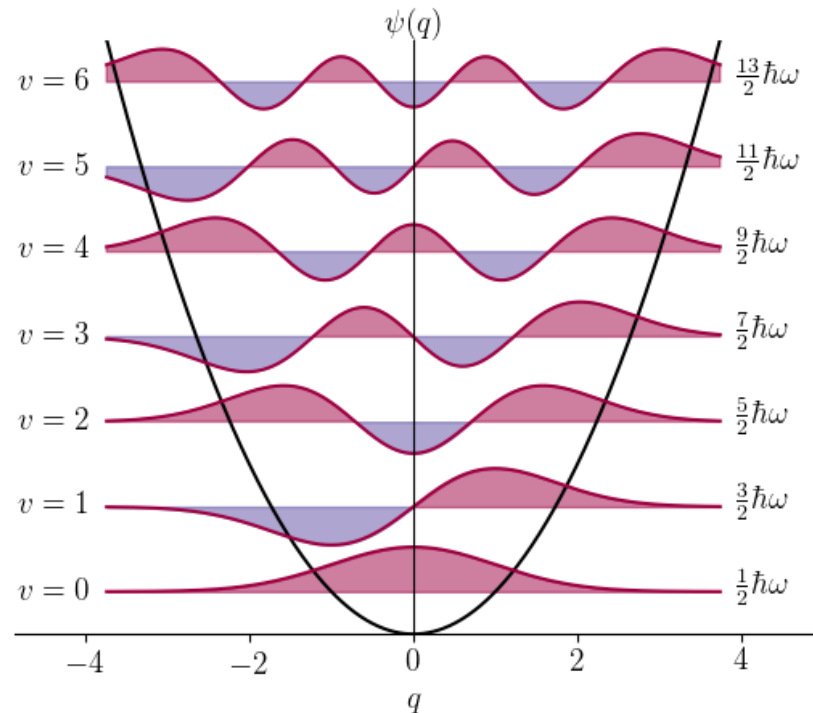
(Ekvipartitioteoreeman tulos harmoniselle värähtelijälle)

Harmoninen värähtelijä

Sananen lopuksi. Fyysikot rakastavat näennäisen epämääräisiä ilmaisuja kuten *hyvin matala* tai *hyvin suuri lämpötila*.

Näihin kuitenkin liittyy – joskin tapauskohtaisesti – hyvin selkeä mitta. Esimerkiksi yllä olevassa tapauksessa mitta lämpötilan suuruudelle.

Mieti mitä kvanttimekaanisen harmonisen värähtelijän tapauksessa *hyvin matala* tai *hyvin korkea lämpötila* voisi tarkoittaa.

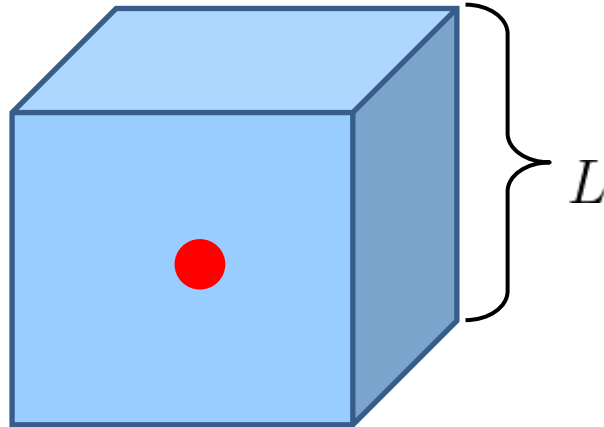


$$k_B T \ll \hbar\omega \quad \text{ja} \quad k_B T \gg \hbar\omega$$

Eli miten termiset fluktuaatiot (joiden mitta $k_B T$ on) pystyvät siirtämään värähtelijän viritystilalta toiselle.

Hiukkanen laatikossa

Hiukkanen laatikossa



Schödingerin yhtälö (1D)

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2 \Psi(x)}{dx^2} = E \Psi(x)$$

Reunaehdoilla (+ normitus)

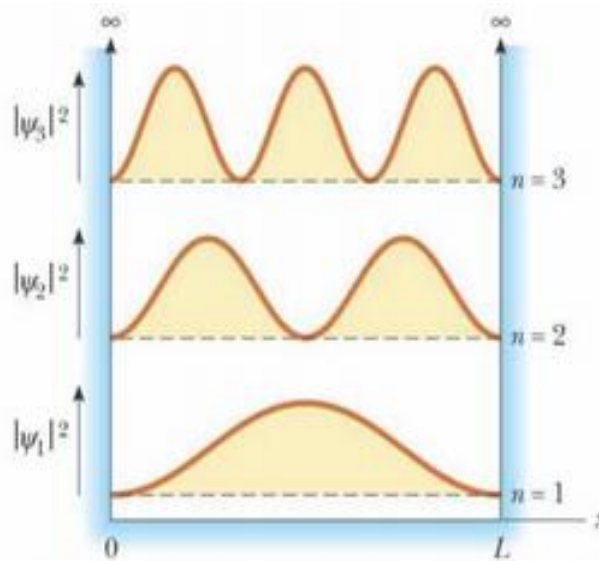
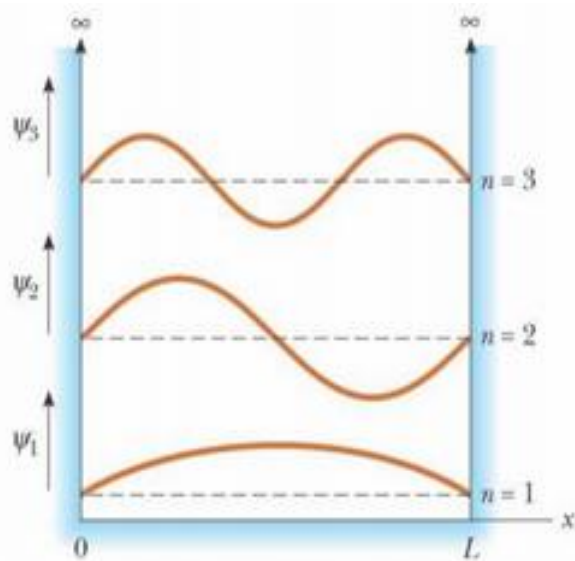
$$\Psi(0) = \Psi(L) = 0$$

Ratkaisu (3D)

$$\Psi(x, y, z) = \frac{1}{V^{1/2}} \sin(k_x x) \sin(k_y y) \sin(k_z z)$$

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

Aaltofunktio



http://www.unistudyguides.com/wiki/Quantum_Mechanics

$$\Psi(x, y, z) = \frac{1}{V^{1/2}} \sin(k_x x) \sin(k_y y) \sin(k_z z)$$

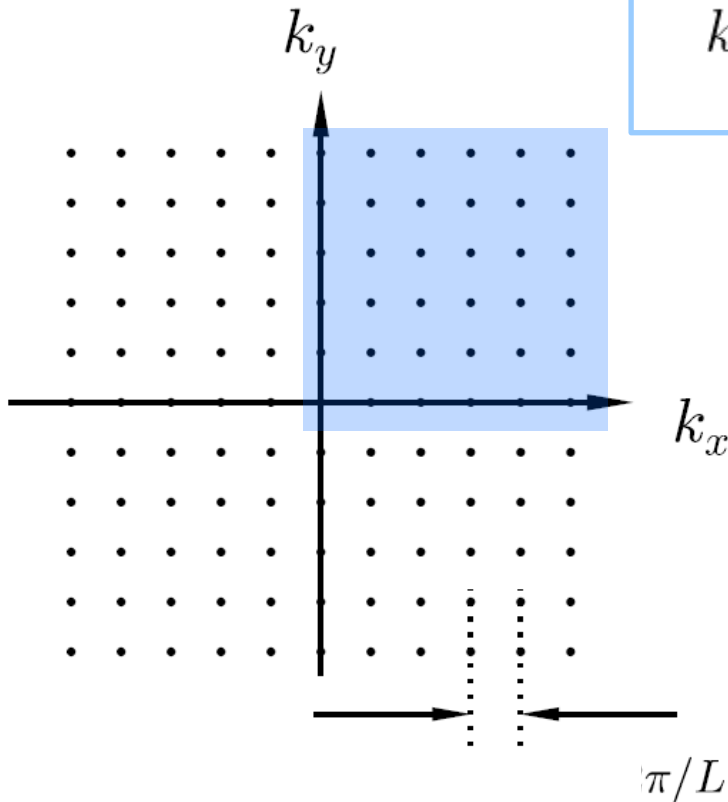
$$k = \frac{2\pi}{\lambda}$$

$$E = \frac{\hbar^2 k^2}{2m}$$

$$\vec{p} = \hbar \vec{k}$$

Tilat k -avaruudessa

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

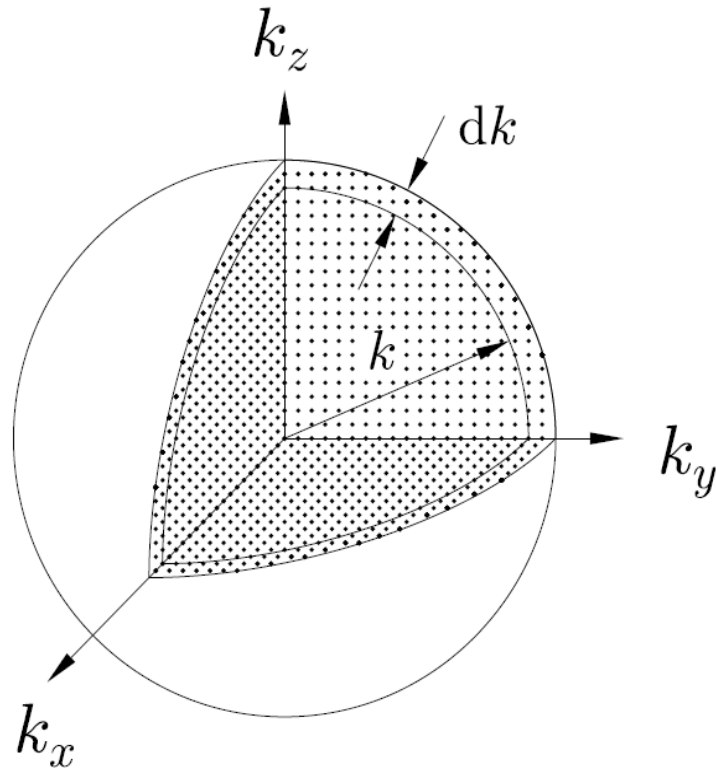


Sallitut tilat muodostavat k -avaruudessa (nk. Käänteisavaruudessa= diskreetin joukon.

Lähinaapurietäisyys

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

Tilat k -avaruudessa



Sallitut, riippumattomat tilat ovat siinä k -avaruuden oktantissa, jossa kaikki n_i ovat ei-negatiivisia

Tilavuus yhtä tilapistettä kohden

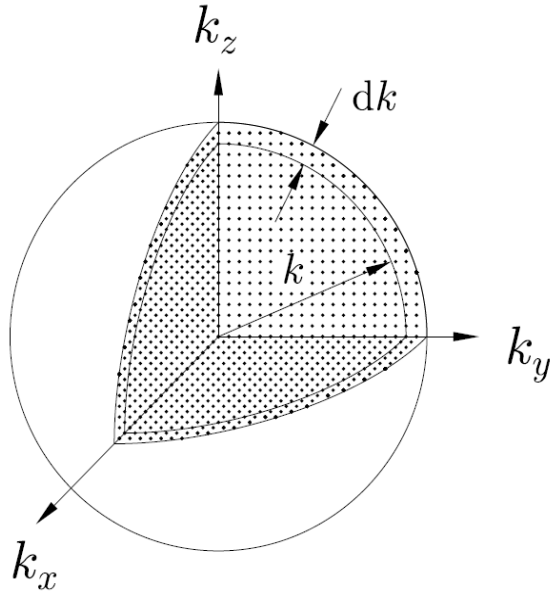
$$\left(\frac{\pi}{L}\right)^3$$

Tilapisteiden **tiheys** k -avaruudessa on siis

$$\left(\frac{L}{\pi}\right)^3$$

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

k -tilatiheys



Määritellään k -arvojen tilatiheys $g(k)$

$g(k)dk$ = niiden tilapisteiden lukumäärä,
joiden k -arvo on välillä $(k, k+dk)$

Nämä pisteet sijaitsevat pallonkuoressa,
jonka tilavuus on

$$4\pi k^2 dk$$

Sallittujen, riippumattomien tilojen määrä

$$k = \sqrt{k_x^2 + k_y^2 + k_z^2}$$

$$g(k)dk = \frac{1}{8} \left(\frac{L}{\pi} \right)^3 4\pi k^2 dk = \frac{L^3 k^2}{2\pi^2} dk$$

Yleinen tulos! $g(k) = \frac{V}{2\pi^2} k^2 \propto k^2$

Yksihiukkaspertitiofunktio Z_1

Diskreetistä jakaumasta jatkumoon

Partitiofunktio yhdelle hiukkaselle $Z_1 = \sum_i e^{-\beta E(k)}$; $E(k) = \frac{\hbar^2 k^2}{2m}$

Mikäli tiloja on suuri määrä hyvin tiheässä, voimme korvata summan integraalilla $Z_1 = \int_0^\infty g(k) e^{-\beta E(k)} dk$

Sijoitetaan $g(k)$

$$Z_1 = \frac{V}{2\pi^2} \int_0^\infty k^2 e^{-\beta \frac{\hbar^2 k^2}{2m}} dk = \frac{V}{\hbar^3} \left(\frac{mk_B T}{2\pi} \right)^{3/2}$$

Kvanttikonsentraatio ja λ_{th}

$$Z_1 = \frac{V}{h^3} \left(\frac{mk_{\text{B}}T}{2\pi} \right)^{3/2}$$

Määritellään **kvanttikonsentraatio**

$$n_{\text{Q}} = \frac{1}{h^3} \left(\frac{mk_{\text{B}}T}{2\pi} \right)^{3/2}$$

Jolloin yksihiukkaspertitiofunktio

$$Z_1 = V n_{\text{Q}} \quad [n_{\text{Q}}] = [V^{-1}]$$

Määritellään lisäksi **terminen aallonpituus**

$$\lambda_{\text{th}} = n_{\text{Q}}^{-1/3} = \frac{h}{\sqrt{2\pi mk_{\text{B}}T}} \quad [\lambda_{\text{th}}] = [L]$$

Terminen aallonpituus λ_{th}

Termistä aallon pituutta vastaava aaltoluku

$$k_{\text{th}} = \frac{2\pi}{\lambda_{\text{th}}} = \frac{2\pi\sqrt{2\pi mk_{\text{B}}T}}{h} = \frac{\sqrt{2\pi mk_{\text{B}}T}}{\hbar}$$

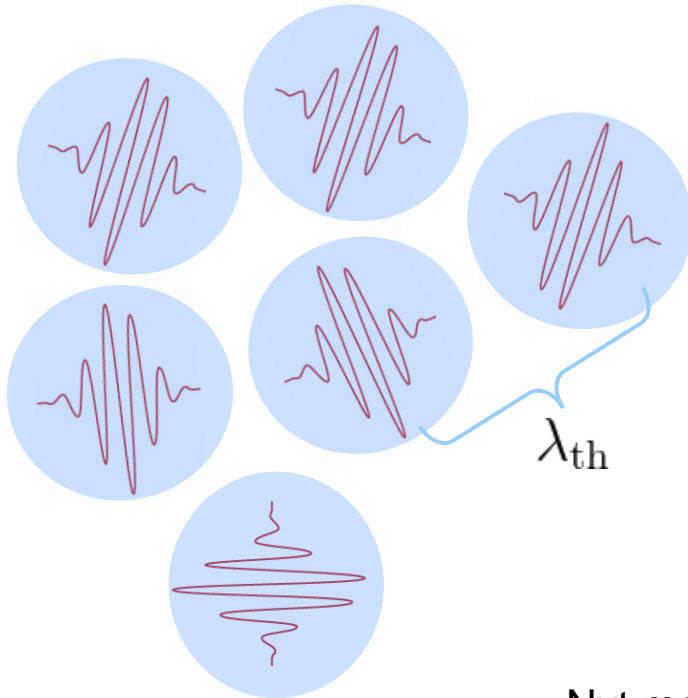
Tätä vastaava energia

$$E_{\text{th}} = \frac{\hbar^2 k_{\text{th}}^2}{2m} = \pi k_{\text{B}}T \propto k_{\text{B}}T$$

Sivuhuomautuksena, klassisen ekvipartitioteoreeman mukainen hiukkasen keskimääräinen (translaation) energia oli $3/2 k_{\text{B}}T$.

Kvanttikonsentraatio n_Q

$$\lambda_{\text{th}} = n_Q^{-1/3}$$



Sellaisen systeemin hiukkastiheys, jonka keskimääräinen tilavuus hiukkasta kohden on

$$\frac{1}{n_Q} = \lambda_{\text{th}}^3$$

Tällaisessa systeemissä siis hiukkasten keskimääräinen lähinaapurietäisyys on λ_{th}

Nyt meillä on jonkinlainen kuva, **mitä** n_Q ja λ_{th} ovat. Mutta **miksi** ne ovat tärkeitä?

Tämä selviää seuraavassa tarkastelemalla monen hiukkasen partitiofunktia.

Monihiukkaspertitiofunktio Z_N

Kaksi toisistaan erottamatonta hiukkasta

Suoraviivaisesti ajatellen

$$Z_2 = (Z_1)^2 = \left(\sum_i e^{-\beta E_i} \right) \left(\sum_j e^{-\beta E_j} \right)$$
$$= \sum_{i=j} e^{-2\beta E_i} + \sum_{i \neq j} e^{-\beta(E_i + E_j)}$$

Tämä on kuitenkin väärin! Tilat (E_i, E_j) ja (E_j, E_i) ovat fysikaalisesti samat, koska hiukkaset ovat *identtisiä ja toisistaan erottamattomia*.

Tässä merkintä (E_i, E_j) tarkoittaa, että hiukkanen 1 tilalla on i ja hiukkanen 2 tilalla j

Oikea muoto on

$$Z_2 = \sum_{i=j} e^{-2\beta E_i} + \frac{1}{2!} \sum_{i \neq j} e^{-\beta(E_i + E_j)}$$

Tällöin identtisiä tiloja ei lasketa kahteen kertaan

N hiukkasta

$$Z_N = \sum_i e^{-\beta N E_i} + \dots + \frac{1}{N!} \sum_{\text{kaikki eri}} e^{-\beta(E_i + E_j + E_k + \dots)}$$

Klassisen pätevyysalueen määrittävä approksimaatio:
yllä olevista summista *vain viimeinen* on merkittävä

Tämän approksimaation valossa voimme kirjoittaa: $Z_N \approx \frac{1}{N!} (Z_1)^N$

Tämä siis tarkoittaa sitä, että partitiofunktion summatermien kertoimet (permutaatiot huomioon ottavat kertomat) menevät kaikissa muissa kuin viimeisessä summatermissä väärin. Mutta approksimaation pointti onkin se, että *vain viimeisellä termillä on merkitystä* ja muiden termien kontribuutiot partitiofunktioon ovat häviävän pienet.

Mietitäänpä hetki mitä tämä tarkoittaa.

Missä olosuhteissa approksimaatio voisi olla perusteltu?

Approksimaation pätevyysalue

Hiukkasen tilan i todennäköisyys $P_i = \frac{1}{Z_1} e^{-\beta E_i}$

Tällöin keskimääräinen tilan i miehitysluku $\langle n_i \rangle = N P_i$

Tässä siis n_i kuvaa sitä kuinka monta hiukkasta on tilalla i

Klassinen approksimaatio on voimassa, jos

$$\langle n_i \rangle \ll 1$$

Tällöin todennäköisyys sille, että yhdelläkään tilalla on kahta tai useampaa hiukkasta on häviävän pieni (useimmilla tiloilla ei tiettyä hetkenä ole edes yhtä ainutta hiukkasta).

Approksimaation pätevyysalue

Kaasulle siis $\langle n_i \rangle = N \frac{\lambda_{\text{th}}^3}{V} e^{-\beta E_i} \ll 1$

Tämä $n = N/V$
eli
hiukkastiheys

eli $\frac{n}{n_Q} e^{-\beta E_i} \ll 1$

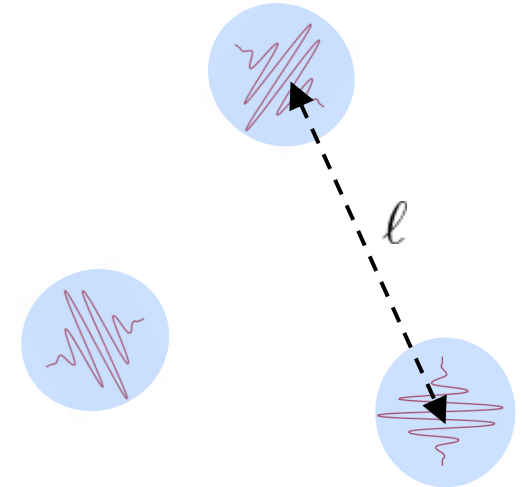
Tämä ehto on varmasti voimassa
(koska $E_0 = 0$), jos

$$n \ll n_Q$$

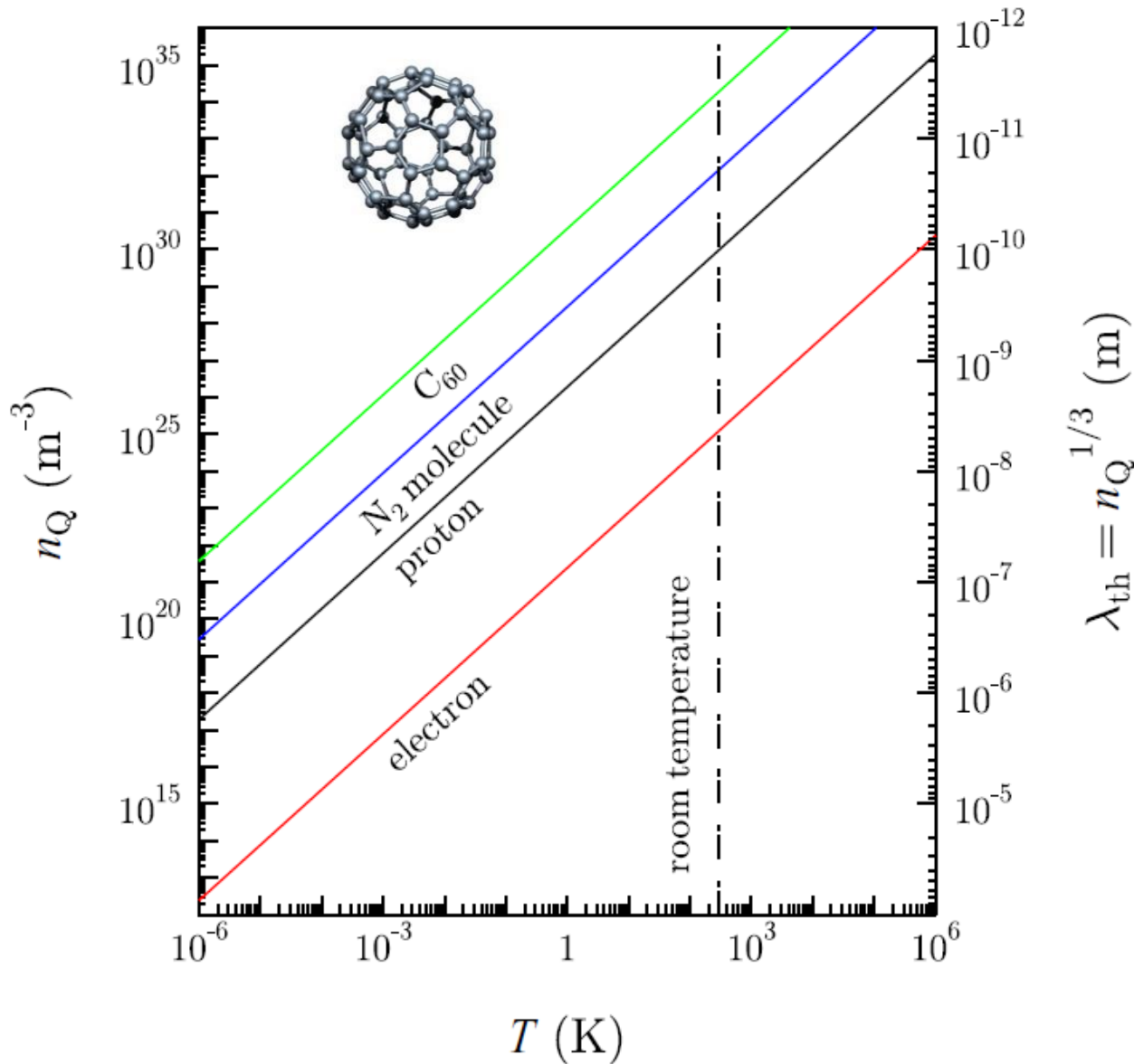
Termisen aallonpituuden avulla ilmaistuna

$$\frac{1}{l^3} \ll \frac{1}{\lambda_{\text{th}}^3} \Leftrightarrow l \gg \lambda_{\text{th}}$$

Keskimääräinen hiukkasten lähinaapurietäisyys on paljon suurempi kuin termisen aallonpituus



Kvanttikonsentraatio



Typpimolekyylien tiheys
ilmassa
normaaliolosuhteissa on
suuruusluokkaa 10^{25} m^{-3}
($\ll n_Q$)

(Valenssi)elektronien
tiheys metalleissa on
suuruusluokkaa 10^{29} m^{-3}
($\gg n_Q$)