4. KEMIALLINEN POTENTIAALI JA KVANTTISTATISTIIKAT (JAKAUMAT)

KEMIALLINEN POTENTIAALI

TERMODYNAMIIKASTA $$dU = TdS + \sum_i \vec{f}_i \cdot d\vec{X}_i + \sum_j \mu_j dN_j$$

JA ESIM. TAPAUKSESSA (YKSI HIUKKASTYYPPI, $đW = -pdV$)

$$dU = TdS - pdV + \mu dN$$

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

SISÄENERGIAN MUUTOS HIUKKASTEN LUKUMÄÄRÄN MUUTTUESSA

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

μ: HIUKKASTEN LUKUMÄÄRÄN MUUTOS VOI OLLA KEMIALLINEN (REAKTIO) TAI FYSIKAALINEN (FAASIMUUTOKSET, AGGREGOITUMINEN, SIIRTO VÄLIAINEESTA TOISEEN JNE. — KATSO LUENTODIAT).

YLLÄ OLEVASSA TAPAUKSESSA EULERIN YHTÄLÖ

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

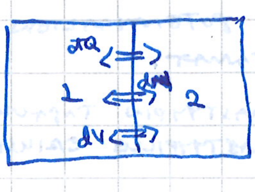
$$\Rightarrow \quad F = U - TS = -pV + \mu N$$

$$\Rightarrow \quad G = F + pV = \mu N \quad \Leftrightarrow \quad \boxed{\mu = \frac{G}{N}}$$

(USEAMMAN HIUKKASTYYPIN TAPAUKSESSA RELAATIO EI TIETENKÄÄN OLE NÄIN YKSINKERTAINEN, $G = \sum_i \mu_i N_i$)

TERMODYNAAMISEN TASAPAINON EHDOT

TARKASTELLAAN KAHDESTA OSASYSTEEMISTÄ KOOSTUVAA ERISTETTYÄ SYSTEEMIÄ, JOTKA OVAT TERMISESTI, MEKAANISESTI JA KEMIALLISESTI KYTKETYT TOISIINSA.



LÄMPÖÄ SIIRTYY

TILAVUUDET VOIVAT MUUTTUA

OSASYSTEEMIT VOIVAT VAIHTAA HIUKKASIA.

TASAPAINOTILASSA ERISTETYN SYSTEEMIN ENTROPIA ON MAKSIMAALINEN.

YLEISESTI $$dS(U,V,N) = \underbrace{\left(\frac{\partial S}{\partial U}\right)_{V,N}}_{\frac{1}{T}} dU + \underbrace{\left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_{U,N}}_{\frac{p}{T}} dV + \underbrace{\left(\frac{\partial S}{\partial N}\right)_{U,V}}_{-\frac{\mu}{T}} dN$$

JA ERISTETYLLE SYSTEEMILLE

$$\underbrace{dS_{TOT}}_{=0} = dS_1 + dS_2 = \left[\frac{dU_1}{T_1} + \frac{dU_2}{T_2}\right] + \left[\frac{p_1 dV_1}{T_1} + \frac{p_2 dV_2}{T_2}\right] + \left[-\frac{\mu_1 dN_1}{T_1} - \frac{\mu_2 dN_2}{T_2}\right]$$

NYT
$$\left.\begin{aligned} dU_1 &= -dU_2 \\ dV_1 &= -dV_2 \\ dN_1 &= -dN_2 \end{aligned}\right\}$$
SYSTEEMI ON ERISTETTY, JOLLOIN
$$\begin{aligned} U_{TOT} &= U_1 + U_2 \\ V_{TOT} &= V_1 + V_2 \\ N_{TOT} &= N_1 + N_2 \end{aligned}$$
VAKIOITA

$$dS_{TOT} = \left[\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2}\right] dU_1 + \left[\frac{p_1}{T_1} - \frac{p_2}{T_2}\right] dV_1 - \left[\frac{\mu_1}{T_1} - \frac{\mu_2}{T_2}\right] dN_1 = 0$$

TÄMÄN TÄYTYY TOTEUTUA KAIKILLA dU_1, dV_1, dN_1, JOTEN HAKASULUISSA OLEVIEN TERMIEN TULEE OLLA NOLLIA TOISISTAAN RIIPPUMATTA. TARKASTELLAAN TERMEJÄ YKSITELLEN.

$\underline{dU_1}$ $$\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} = 0 \iff \frac{1}{T_1} = \frac{1}{T_2}$$
TASAPAINOEHTO: TERMISESSÄ KYTKENNÄSSÄ LÄMPÖTILAT SAMAT

$\underline{dV_1}$ $$\frac{p_1}{T_1} - \frac{p_2}{T_2} = \frac{1}{T}(p_1 - p_2) = 0$$

$$\iff p_1 = p_2$$
MEKAANINEN KYTKENTÄ ($dW = -pdV$), PAINEIDEN TULEE OLLA SAMAT

$\underline{dN_1}$ $$\frac{\mu_1}{T_1} - \frac{\mu_2}{T_2} = \frac{1}{T}(\mu_1 - \mu_2) = 0$$

$$\iff \mu_1 = \mu_2$$
KEMIALLISTEN POTENTIAALIEN TULEE OLLA SAMAT.
(USEAMMAN HIUKKASTYYPIN TAPAUKSESSA KULLEKIN HIUKKASTYYPILLE ERIKSEEN.)

TARKASTELLAAN SITTEN EPÄTASAPAINOTILANNETTA JA SYSTEEMIN HAKEUTUMISTA KOHTI TASAPAINOTILAA ($dS_{TOT} > 0$).

HIUKKASTENVAIHDON SUHTEEN

$$\left(-\frac{\mu_1}{T} + \frac{\mu_2}{T}\right) dN_1 > 0$$

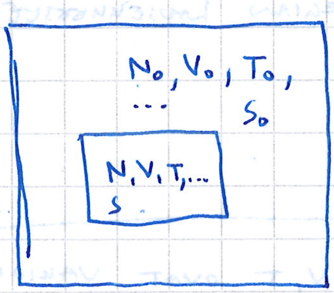
NYT JOS $\mu_2 < \mu_1$ TULEE OLLA $dN_1 < 0$

$\mu_1 < \mu_2$ — " — $dN_2 < 0$

ELI HIUKKASET VIRTAAVAT PIENEMMÄN KEMIALLISEN POTENTIAALIN SUUNTAAN (AIVAN KUTEN LÄMMÖNSIIRROSSA ENERGIA VIRTAA PIENEMMÄN LÄMPÖTILAN SYSTEEMIN SUUNTAAN).

EKSERGIA (AVAILABILITY) AVOIMEN SYSTEEMIN TAPAUKSESSA

ERISTETTY SYSTEEMI, JOSSA SUURI OSASYSTEEMI (YMPÄRISTÖ; TOIMII NYT HIUKKAS- JA LÄMPÖVARANTONA) JA PIENI OSASYSTEEMI (~ SYSTEEMI; MEITÄ KIINNOSTAVA FYSIKAALINEN KOKONAISUUS), JOKA ON AVOIN, VAKIOTILAVUUDESSA JA TERMISESTI KYTKETTY YMPÄRISTÖÖN.



YMPÄRISTÖLLE

$$dU_0 = T_0 dS_0 - p_0 dV_0 + \mu_0 dN_0$$

$\Leftrightarrow$

$$dS_0 = \frac{1}{T_0}\left(dU_0 + p_0 dV_0 - \mu_0 dN_0\right)$$

ERISTETYN SYSTEEMIN KOKONAISENTROPIAN MUUTOS

$$dS_{TOT} = dS + dS_0 \geq 0$$

$$\Leftrightarrow \quad T_0 dS + dU_0 + p_0 dV_0 - \mu_0 dN_0 \geq 0$$

ERISTETTY SYSTEEMI, JOLLOIN

$$dN_0 = -dN, \quad dV_0 = -dV, \quad dU_0 = -dU$$

$$\Rightarrow -dU + T_0 dS - p_0 dV + \mu_0 dN \geq 0$$

$$\Leftrightarrow \quad dU - T_0 dS + p_0 dV - \mu_0 dN \leq 0$$

NYT JOS $\mu = \mu_0$ (TASAPAINOEHTO), $T = T_0$ (MYÖS)
JA $dV = 0$ (VAKIOTILAVUUS), SAADAAN SPONTAANEILLE PROSESSEILLE EHTO

$$\boxed{dU - TdS - \mu dN \leq 0}$$

MÄÄRITELLÄÄN TILANFUNKTIO SUURI POTENTIAALI Φ_G

$$\Phi_G = U - TS - \mu N \quad ; \quad [\Phi_G] = [U]$$

KOKONAISDIFFERENTIAALI

$$d\Phi_G = dU - TdS - SdT - \mu dN - Nd\mu$$

NYT JOS $d\mu = 0$, $dT = 0$

$$\Rightarrow d\Phi = dU - TdS - \mu dN$$

VERRATAAN TÄTÄ YLLÄ OLEVAAN EHTOON LAUSEKKEESEEN

$$\Rightarrow \boxed{d\Phi_G \leq 0}$$

SIIS: SYSTEEMILLE, JOSSA μ, V, T OVAT VAKIOITA SUURI POTENTIAALI TOIMII TERMODYNAAMISENA POTENTIAALINA, JOKA EI VOI KASVAA SPONTAANEISSA PROSESSEISSA JA SIIS MINIMOITUU TASAPAINOTILASSA.

EULERIN YHTÄLÖSTÄ:

$$\Phi_G = U - TS - \mu N = F - \mu N$$
$$= G - pV - \mu N$$
$$= \boxed{-pV}$$

SITTEN TAKAISIN STATISTISEEN FYSIIKKAAN PARIIN.

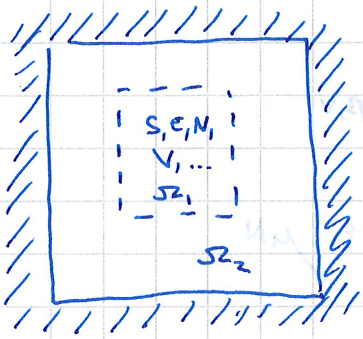
$$\mu = \left(\frac{\partial F}{\partial N}\right)_{T,V} \quad \text{JA} \quad \overset{\text{IDEAALIKAASULLE}}{\text{AIEMMIN TODETTU}} \quad F = Nk_BT\left[\ln(n\lambda_{TH}^3) - 1\right]$$

$$\left(\frac{\partial F}{\partial N}\right)_{T,V} = k_BT\left[\ln(n\lambda_{TH}^3) - 1\right] + Nk_BT\cdot\left(\frac{1}{N}\right)$$

$$\Leftrightarrow \boxed{\mu = k_BT\ln(n\lambda_{TH}^3)} = \frac{G}{N}\ !$$

GIBBSIN JAKAUMA

PALATAAN SIVULLA 4-3 TARKASTELTUUN KOKONAISSYSTEEMIIN JA SEN KAHTEEN OSASYSTEEMIIN.



ERISTETTY SYSTEEMI : E_0, N_0, V_0 ← KOKONAISARVOT!

VAKIOITA (TASAPAINOSSA S_0 MAKSIMAALINEN)

TARKASTELTU (AVOIN) SYSTEEMI SIIS μVT - SYSTEEMI.

TODENNÄKÖISYYS SYSTEEMIN TILALLE ARVOILLA $E = \epsilon_r$, $N = N_r$ AIVAN KUTEN NVT-SYSTEEMIN TAPAUKSESSA (KANONINEN JOUKKO)

$$p_r(\epsilon_r, N_r) \propto \underbrace{\Omega_2(E_0 - \epsilon_r, N_0 - N_r)}_{\text{YMPÄRISTÖN MIKROTILOJEN LUKUMÄÄRÄ}}$$

$$\propto \exp\left(\frac{1}{k_B} S_2(E_0 - \epsilon_r, N_0 - N_r)\right)$$

KEHITETÄÄN YMPÄRISTÖN ENTROPIA S_2 TAYLORIN SARJAKSI PISTEEN (E_0, N_0) LÄHEISYYDESSÄ:

$$S_2(E_0 - \epsilon_r, N_0 - N_r) \approx S_2(E_0, N_0) - \epsilon_r\left(\frac{\partial S_2}{\partial E_2}\right)_{N_2V_2}\Bigg|_{E_2=E_0} - N_r\left(\frac{\partial S_2}{\partial N_2}\right)_{E_2,V_2}\Bigg|_{N_2=N_0}$$

$$\text{NYT} \quad \left(\frac{\partial S_2}{\partial E_2}\right) = \frac{1}{T_2} \quad \text{JA} \quad \left(\frac{\partial S_2}{\partial N_2}\right) = -\frac{\mu_2}{T_2} = -\frac{\mu}{T}$$

T_2: VAKIO, T

μ_2: VAKIO

NYT

$$S_2(E_0-E_r, N_0-N_r) \approx S_2(E_0,N_0) - \frac{E_r}{T} + \frac{N_r\mu}{T}$$

ELI

$$p_r \propto (\text{VAKIO}) \exp\left[\beta(N_r\mu - E_r)\right]$$

NORMITUS

$$p_r = \frac{\exp\left[\beta(N_r\mu - E_r)\right]}{\sum_i \exp\left[\beta(N_i\mu - E_i)\right]} = \frac{1}{\mathcal{Z}} \exp\left[\beta(N_r\mu - E_r)\right]$$

GIBBSIN JAKAUMA

SUURKANONINEN PARTITIOFUNKTIO

NORMITETUN TODENNÄKÖISYYSJAKAUMAN VOIMME SITTEN LASKEA (KTS. LASKUHARJOITUS)

$$N = \sum_i N_i p_i = k_B T \left(\frac{\partial \ln \mathcal{Z}}{\partial \mu}\right)_{\beta,V}$$

$$U = \sum_i E_i p_i = -\left(\frac{\partial \ln \mathcal{Z}}{\partial \beta}\right) + \mu N$$

$$S = -k_B \sum_i p_i \ln p_i = \frac{1}{T}\left(U - \mu N + \underbrace{k_B T \ln \mathcal{Z}}_{-\Phi_G\ !}\right)$$

SUURI POTENTIAALI VOIDAAN SIIS KIRJOITTAA

$$\boxed{\Phi_G = -k_B T \ln \mathcal{Z}}$$

JA

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

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

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

(NÄMÄ SUORAAN TERMODYNAMIIKASTA, KTS. SIVU 4-4)

IDEAALIKAASULLE

$$\Phi_G = U - TS - \mu N \quad ; \quad \mu = k_B T \ln(n \lambda_{TH}^3)$$

$$\Rightarrow \quad \Phi_G = F - \mu N = N k_B T \left[\ln(n\lambda_{TH}^3) - 1 \right] - N k_B T \ln(n \lambda_{TH}^3)$$

$$= -N k_B T = -pV \quad (\leftarrow \text{EULERIN YHTÄLÖSTÄ})$$

$$\Leftrightarrow \quad pV = N k_B T$$

IDEAALIKAASUN TILANYHTÄLÖ JÄLLEEN

YHTEENVETO IDEAALIKAASUN TILANFUNKTIOISTA:

$$F = N k_B T \left[\ln(n\lambda_{TH}^3) - 1 \right] = -k_B T \ln Z$$

$$G = N k_B T \ln(n \lambda_{TH}^3)$$

$$\Phi_G = -N k_B T = -pV$$

$$\mu = k_B T \ln(n \lambda_{TH}^3)$$

HIUKKASTEN SÄILYMISLAISTA

TARKASTELLAAN TAPAUSTA, JOSSA VOIMME LUODA TAI HÄVITTÄÄ HIUKKASIA ENERGIAN MUUTOSTEN AVULLA (ESIM. FOTONIT, FONONIT). OLETETAAN, ETTÄ SYSTEEMIMME ON SULJETTU (EI HIUKKASVAIHTOA YMPÄRISTÖN KANSSA), JA SEN TILAVUUS JA LÄMPÖTILA OVAT VAKIOT. TÄLLÖIN SOPIVA TERMODYNAAMINEN POTENTIAALI SYSTEEMILLE ON TUTUSTI HELMHOLTZIN FUNKTIO, F.

SIIS: $dF(N,V,T) \leq 0$

TASAPAINOSSA $dF = \left(\frac{\partial F}{\partial N}\right)_{V,T} dN + \left(\frac{\partial F}{\partial V}\right)_{N,T} dV + \left(\frac{\partial F}{\partial T}\right)_{N,V} dT = 0.$

NYT $dV = 0$, $dT = 0$, JOTEN

$$\underbrace{\left(\frac{\partial F}{\partial N}\right)_{V,T}}_{\mu} dN = 0 \quad \text{KAIKILLA } dN \quad \Rightarrow \quad \boxed{\mu = 0}$$

HIUKKASILLE, JOILLE EI PÄDE SÄILYMISLAKI $\mu = 0$.

KVANTTIMEKANIIKKA: KAHDENLAISIA HIUKKASIA

BOSONIT: AALTOFUNKTIO VAIHTOSYMMETRINEN, $\psi(1,2) = \psi(2,1)$
SPIN KOKONAISLUKU: 0, 1, 2, 3

HIUKKANEN 1 TILASSA 1, HIUKKANEN 2 TILASSA 2

FERMIONIT: AALTOFUNKTIO VAIHDON SUHTEEN ANTISYMMETRINEN, $\psi(1,2) = -\psi(2,1)$
SPIN: $1/2$, $3/2$, $5/2$, ...
ENINTÄÄN YKSI HIUKKANEN TIETYLLÄ KVANTTITILALLA

JAKAUMAFUNKTIOT IDEAALISILLE KVANTTIKAASUILLE

JAKAUMAFUNKTIOIDEN GIBBSIN JAKAUMAN KAUTTA ON SUORAVIIVAISIN RATKAISU (TS. EI RASOITUKSIA HIUKKASMÄÄRILLE). ALLA OLEVAT JAKAUMAT VOIDAAN JOHTAA MYÖS KANONISESTA JAKAUMASTA LÄHTIEN (KTS. ESIM. STAFYN PERUSOPPIKIRJA), MUTTA JOHTO ON PALJON MONIMUTKAISEMPI.

IDEAALINEN KVANTTIKAASU: VUOROVAIKUTUKSET HIUKKASTEN VÄLILLÄ MITÄTTÖMIÄ (VRT. KLASSINEN IDEAALIKAASU) JA HIUKKASTEN TILAT OVAT TÄLLÖIN HYVIN MÄÄRITELTYJÄ YKSIHIUKKASTILOJA.

OLKOON NÄIDEN TILOJEN ENERGIAT $\epsilon_1 \le \epsilon_2 \le \ldots \le \epsilon_i \le \ldots$
TILOJEN MIEHITYSLUVUT VASTAAVASTI $n_1, n_2, n_3, \ldots$

JA $N = \sum n_i$, $E_N = \sum_i n_i \epsilon_i$

SUURKANONINEN PARTITIOFUNKTIO

$$\mathcal{Z} = \sum_{\substack{n_1, n_2, \ldots \\ \uparrow \\ \text{KAIKKI MAHDOLLISET MIEHITYSLUKUJEN KOMBINAATIOT}}} \exp\Big[\beta\big(\mu \overset{N}{\overbrace{(n_1+n_2+n_3+\ldots)}} - \overset{E_N}{\overbrace{(n_1\epsilon_1+n_2\epsilon_2+\ldots)}}\big)\Big]$$

TODENNÄKÖISYYS TIETYLLE MIEHITYSTILOJEN KONFIGURAATIOLLE

$$p_N(n_1, n_2, \ldots) = \frac{1}{\mathcal{Z}} \exp\Big[\beta\big(\mu(n_1+n_2+\ldots) - (n_1\epsilon_1 + n_2\epsilon_2+\ldots)\big)\Big]$$

OSOITTAJA $\exp\left[\beta\left(\mu(n_1+n_2+\dots) - (n_1\epsilon_1 + n_2\epsilon_2+\dots)\right)\right]$

$$= \exp\left[\beta(\mu-\epsilon_1)n_1\right]\cdot\exp\left[\beta(\mu-\epsilon_2)n_2\right]\cdot\exp\left[\dots\right].$$

VIITTAA VAIN YKSIHIUKKASTILAAN 1 — VAIN TILA 2 — JNE.

NIMITTÄJÄ

$$\mathcal{Z} = \sum_{n_1,n_2,} (\text{OSOITTAJA}) \iff \mathcal{Z} = \left[\sum_{n_1} e^{\beta(\mu-\epsilon_1)n_1}\right]\cdot\left[\sum_{n_2} e^{\beta(\mu-\epsilon_2)n_2}\right]\cdot \text{ JNE.}$$

$$\iff \mathcal{Z} = \prod_{i=1}^{\infty}\mathcal{Z}_i\ , \quad \text{JOSSA} \quad \mathcal{Z}_i = \sum_{n_i} e^{\beta(\mu-\epsilon_i)n_i}$$

"TILAN i SUURKANONINEN PARTITIOFUNKTIO"

TÄLLÖIN $p_N(n_1,n_2,\dots) = \prod_{i=1}^{\infty} p_i(n_i)\ ; \quad p_i(n_i) = \dfrac{e^{\beta(\mu-\epsilon_i)n_i}}{\mathcal{Z}_i}$

ELI TILAN i MIEHITYSLUKU n_i ON RIIPPUMATON MUISTA n_j $(j\neq i)$! TÄMÄ ON SEURAUSTA SIITÄ, ETTÄ IDEAALISESSA TAPAUKSESSA VOIMME TARKASTELLA YKSIHIUKKASTILOJA.

HELPPO VARMISTAA MYÖS: $\sum_{n_i} p_i(n_i) = 1$.

KÄSITELLÄÄN SITTEN YHTÄ YKSIHIUKKASTILAA KERRALLAAN

FERMIONIT : $n_i = 0, 1 \implies \mathcal{Z}_i = 1 + e^{\beta(\mu-\epsilon_i)}$

$$\ln\mathcal{Z}_i = \ln\left(1+e^{\beta(\mu-\epsilon_i)}\right)$$

BOSONIT : $n_i = 0, 1, \dots \qquad \mathcal{Z}_i = \sum_{n_i=0}^{\infty}\left[e^{\beta(\mu-\epsilon_i)}\right]^{n_i}$

SARJA SUPPENEE, JOS $e^{\beta(\mu-\epsilon_i)} < 1$ ELI $\mu < \epsilon_i\ \forall i$

JOS VALITSEMME PERUSTILALLE $\boxed{\epsilon_1 = 0 \implies \mu < 0}$

TÄLLÖIN $\mathcal{Z}_i = \left(1-e^{\beta(\mu-\epsilon_i)}\right)^{-1}, \quad \ln\mathcal{Z}_i = -\ln\left(1-e^{\beta(\mu-\epsilon_i)}\right)$

YHTEENVETONA

$$\mathcal{Z}_i = \left[1 \pm e^{\beta(\mu-\epsilon_i)}\right]^{\pm 1} \quad \begin{cases} + & \text{FERMIONIT} \\ - & \text{BOSONIT} \end{cases}$$

FERMIONIT: FERMI-DIRAC-JAKAUMA (FD-JAKAUMA)
BOSONIT: BOSE-EINSTEIN-JAKAUMA (BE-JAKAUMA)

$$\ln \mathcal{Z}_i = \pm \ln\left(1 \pm e^{\beta(\mu-\epsilon_i)}\right) \quad \begin{cases} + & \text{FD} \\ - & \text{BE} \end{cases}$$

KESKIMÄÄRÄINEN MIEHITYSLUKU $\bar{n}_i$

$$\bar{n}_i = \sum_{n_i} n_i\, p(n_i) \quad ; \quad p_i(n_i) = \frac{1}{\mathcal{Z}_i} e^{\beta(\mu-\epsilon_i)n_i}$$

$$\mathcal{Z}_i = \sum_{n_i} e^{\beta(\mu-\epsilon_i)n_i}$$

$$\left(\frac{\partial \ln \mathcal{Z}_i}{\partial \mu}\right)_{T,V} = \sum_{n_i} \beta n_i \underbrace{\frac{e^{\beta(\mu-\epsilon_i)n_i}}{\mathcal{Z}_i}}_{p_i(n_i)}$$

JA TÄLLÖIN $\bar{n}_i = \dfrac{1}{\beta}\left(\dfrac{\partial \ln \mathcal{Z}_i}{\partial \mu}\right)_{T,V}$

SIJOITETAAN YLLÄ JOHDETUT $\mathcal{Z}_i$ (FD JA BE)

$$\Rightarrow \bar{n}_i = \frac{1}{\beta}\frac{\beta e^{\beta(\mu-\epsilon_i)}}{1 \pm e^{\beta(\mu-\epsilon_i)}} = \boxed{\frac{1}{e^{\beta(\epsilon_i-\mu)} \pm 1} \quad \begin{cases} + & \text{FD} \\ - & \text{BE} \end{cases}}$$

TÄYTYY LUONNOLLISESTI OLLA $\bar{n}_i \geq 0$ (FERMIONIT: $0 \leq \bar{n}_i \leq 1$)

FERMIONEILLE TÄMÄ TOTEUTUU KAIKILLA ARVOILLA μ.

BOSONEILLE TULEE OLLA $\mu < \epsilon_i$ (NÄIN VARMASTI, JOS $\mu < \epsilon_1$);
VERTAA AIEMPI EHTO GEOMETRISEN SARJAN SUPPENEMISELLE.

TULKINTA: $\mathcal{Z}_i$ ON TILAN ϵ_i SUURKANONINEN PARTITIOFUNKTIO,
KAIKKI n_i HIUKKASTA SIIS SAMALLA TILALLA.
MUUT TILAT TOIMIVAT HIUKKAS- JA LÄMPÖVARANTONA
TILALLE ϵ_i.

HUOMIO #1

MUTTA MITEN MÄÄRITTÄÄ μ?

KESKIMÄÄRÄINEN HIUKKASMÄÄRÄ $\bar{N} = \sum_{i=1}^{\infty} \bar{n}_i = \sum_{i=1}^{\infty} \left(e^{\beta(\mu-\epsilon_i)} \pm 1\right)^{-1}$

TUNTEMALLA $\bar{N}$ VOIMME MÄÄRITTÄÄ μ:N ARVON.

LISÄKSI : MAKROSKOOPPISILLE SYSTEEMEILLE $\bar{N}$:N FLUKTUAATIOT HÄVIÄVÄN PIENIÄ $\left(\frac{\Delta N}{\bar{N}} \sim \frac{1}{\sqrt{\bar{N}}}\right)$, JOLLOIN $\bar{N}$ ON KÄYTÄNNÖSSÄ VAKIO.

(VRT KANONINEN JOUKKO!)

HUOMIO #2

AIEMMIN TODETTIIN, ETTÄ KLASSISEN TARKASTELUN PÄTEVYYSALUE OLI

$$\bar{n}_i \ll 1 \quad \text{KAIKILLA } i$$

NYT:

$$\bar{n}_i = \frac{1}{e^{\beta(\mu-\epsilon_i)} \pm 1} \; ; \quad \epsilon_1 = 0 \leq \epsilon_2 \leq \epsilon_3 \ldots$$

KLASSISUUDEN EHTO TOTEUTUU, JOS $\boxed{e^{-\beta\mu} \gg 1}$

TÄLLÖIN $\bar{n}_i \simeq e^{\beta(\mu-\epsilon_i)}$ KLASSINEN JAKAUMA!

KVANTTIKAASUT

AIEMMIN KLASSISELLE IDEAALIKAASULLE $n \ll n_Q = \lambda_{th}^{-3}$. NYT TIHEYS SUUREMPI, JOLLOIN KVANTTIEFEKTIT TULEE OTTAA HUOMIOON.

TARKASTELTUJEN HIUKKASTEN SPIN OLKOON S, JOLLOIN JOKAINEN $\vec{k}$-TILA ON $(2S+1)$ - KERTAISESTI DEGENEROITUNUT. (HIUKKASEN SPIN-IMPULSSIMOMENTTI VOI OLLA SUURUUDELTAAN $-S, -S+1, \ldots, S-1, S$.)

HIUKKASTEN SUURKANONINEN PARTITIOFUNKTIO ON NYT

$$\mathcal{Z} = \prod_{\vec{k}} \mathcal{Z}_{\vec{k}}^{(2S+1)} \quad ; \quad \mathcal{Z}_{\vec{k}} = \left(1 \pm e^{-\beta(E_{\vec{k}} - \mu)}\right)^{\pm 1} \quad \begin{cases} + & FD \\ - & BE \end{cases}$$

HUOM! AIEMMIN KIRJOITIMME $\mathcal{Z}$:N YKSIHIUKKASTILOJEN TULONA, JOSSA KUKIN TILA OLI YKSI TIETTY YKSIHIUKKASTILA JA NÄILLÄ TILOILLA SAATTOI OLLA SAMOJA ENERGIOITA (ESIM. $\epsilon_{j+1} = \epsilon_j$). YLLÄ OLEVA MUOTO ON SAMA, MUTTA NYT TILAT ON ERITELTY AALTOVEKTORIN $\vec{k}$ MUKAAN, JA KUKIN TÄLLAINEN TILA ON $(2S+1)$ - KERTAISESTI DEGENEROITUNUT (ERI SPIN-ARVOT).

VAPAIDEN HIUKKASTEN MAHDOLLISET $\vec{k}$ - ARVOT SAADAAN TUTTUUN TAPAAN (VRT. OSAN ② MUISTIINPANOT) JA TILATIHEYS ON

$$g(k) = \underbrace{(2S+1)}_{\text{SPIN-DEGENERAATIO}} \frac{Vk^2}{2\pi^2}$$

TIETTYÄ AALTOLUKUJEN VÄLIÄ $k, k+dk$ VASTAA JOKIN ENERGIAVÄLI $E_k, E_k + dE_k$ JA TÄLLÖIN

$$\underbrace{g(k)\,dk}_{\text{TILOJEN LKM VÄLILLÄ } k,\, k+dk} = \underbrace{g(E_k)\,dE_k}_{\text{TILOJEN LKM VASTAAVALLA ENERGIAVÄLILLÄ}}$$

$$\Leftrightarrow \quad g(E_k) = g(k)\left(\frac{dk}{dE_k}\right) \quad ; \quad E_k = \frac{\hbar^2 k^2}{2m}$$

$$\Rightarrow \quad g(E) = (2s+1)\frac{V E_k^{1/2}}{(2\pi)^2}\left(\frac{2m}{\hbar^2}\right)^{3/2} \propto E_k^{1/2}$$

TÄMÄN AVULLA VOIDAAN LASKEA SYSTEEMIN OMINAISUUKSIA, (SUMMAAMALLA TAI INTEGROIMALLA ENERGIOIDEN YLI)

$$\bar{N} = \sum_{\vec{k}} \bar{n}_{\vec{k}} = \int_0^\infty \frac{g(E)\,dE}{e^{\beta(E_k-\mu)} \pm 1}$$

$$U = \sum_{\vec{k}} \bar{n}_{\vec{k}} E_{\vec{k}} = \int_0^\infty \frac{E_k\, g(E)\,dE}{e^{\beta(E_k-\mu)} \pm 1}$$

MÄÄRITTELEMÄLLÄ <u>FUGASITEETTI</u> $z \equiv e^{\beta\mu}$

$$\Rightarrow$$

$$\bar{N} = \left[\frac{(2s+1)V}{(2\pi)^2}\left(\frac{2m}{\hbar^2}\right)^{3/2}\right]\int_0^\infty \frac{E^{1/2}\,dE}{z^{-1}e^{\beta E} \pm 1}$$

$$U = \left[\frac{(2s+1)V}{(2\pi)^2}\left(\frac{2m}{\hbar^2}\right)^{3/2}\right]\int_0^\infty \frac{E^{3/2}\,dE}{z^{-1}e^{\beta E} \pm 1}$$

YLLÄ OLEVAT ENERGIAINTEGRAALIT AIHEUTTAVAT HIEMAN PÄÄNVAIVAA. ONNEKSI VOIDAAN OSOITTAA (B&B, APPENDIX C.5)

$$\int_0^\infty \frac{E^{n-1}\,dE}{z^{-1}e^{\beta E} \pm 1} = (k_B T)^n\, \Gamma(n)\left[\mp \mathrm{Li}_n(\mp z)\right]$$

GAMMAFUNKTIO, $\Gamma(n) = (n-1)!$

POLYLOGARITMIFUNKTIO

$$\mathrm{Li}_n(z) = \sum_{k=1}^\infty \frac{z^k}{k^n}$$

TÄLLÖIN HIUKKASMÄÄRÄ JA SISÄENERGIA VOIDAAN KIRJOITTAA MUODOSSA

$$\bar{N} = (2s+1)\frac{V}{\lambda_{th}^3}\left[\mp \mathrm{Li}_{3/2}(\mp z)\right]$$

$$U = (2s+1)\cdot\frac{3}{2}k_B T\cdot\frac{V}{\lambda_{th}^3}\left[\mp \mathrm{Li}_{5/2}(\mp z)\right] = \frac{3}{2}\bar{N}k_B T\,\frac{\mathrm{Li}_{5/2}(\mp z)}{\mathrm{Li}_{3/2}(\mp z)}$$

sij. $\bar{N}$ YLTÄ

<u>HUOM!</u> KUN $|z| \ll 1$, $\mathrm{Li}_n(z) \approx z$

KORKEISSA LÄMPÖTILOISSA $\beta\mu \ll 1 \Rightarrow e^{\beta\mu} \approx 1 + \beta\mu$

JA TÄLLÖIN

$$\bar{N} \approx \frac{(2s+1)V}{\lambda_{TH}^3} \quad \Leftrightarrow \quad \frac{\bar{N}}{V} = \left(\frac{\lambda_{TH}^3}{(2s+1)}\right)^{-1}$$

(2s+1) HIUKKASTA TILAVUUDESSA λ_{TH}^3

$$U \approx \frac{3}{2} N k_B T$$

TARKASTELLAAN SITTEN NÄIDEN YLEISTEN TULOSTEN AVULLA FERMIKAASUA JA BOSONIKAASUA ERIKSEEN.

$\boxed{\text{FERMIKAASU}}$

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

VAPAIDEN FERMIONIEN KAASU TILAVUUDESSA V. TÄMÄ ON OK KUVAUS VALENSSIELEKTRONEILLE TIETYISSÄ METALLEISSA (MISSÄ JA MIKSI, TÄSTÄ LISÄÄ MATERIAALIFYSIIKKA-KURSSILLA).

TARKASTELLAAN ENSIN TAPAUSTA $T = 0$ K. FERMIONIT ASETTUVAT TÄYTTÄMÄÄN ENERGIATILAT/$\vec{k}$-TILAT ALIMMASTA TILASTA YLÖSPÄIN SITEN, ETTÄ YHDELLÄ TIETYLLÄ TILALLA $\vec{k}$ ON ENINTÄÄN (2s+1) FERMIONIA ERI SPIN-ARVOILLA. (FERMIN KIELTOSÄÄNTÖ!)

YLIN TÄYTETTY ENERGIA ON SITEN $\mu(T=0)$, JONKA MÄÄRITTELEMME FERMI-ENERGIAKSI: $E_F \equiv \mu(0)$

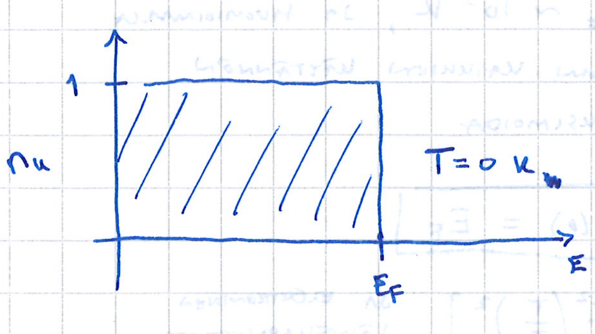
TÄSSÄ IMPLISIITTISESTI OLETETTU, ETTÄ N,V OVAT VAKIOT

TILAN MIEHITYSLUKU (SIIS YHDEN TIETYN TILAN)

$$n_k = \frac{1}{e^{\beta(E_k - \mu)} + 1}$$

KUN $\beta \to \infty$: $\quad n_k \to \theta(E_F - E_k)$; ASKELFUNKTIO

$$\theta(x) = \begin{cases} 1, & x > 0 \\ 0, & x < 0 \end{cases}$$



SIIS: KAIKKI $\vec{k}$-TILAT MIEHITETTYJÄ ARVOON $k_F = \frac{1}{\hbar}\sqrt{2mE_F}$ ASTI (FERMI-AALTOLUKU), JOKAISELLA $\vec{k}$-TILALLA (2s+1) HIUKKASTA.

FERMIONIEN LUKUMÄÄRÄ ON SIIS TÄTEN

$$N = \int_0^{k_F} g(k)\,dk = V\frac{(2s+1)}{2\pi^2}\cdot\frac{k_F^3}{3}$$

$$(2s+1)\frac{Vk^2}{2\pi^2}$$

$\vec{k}$ – AVARUUDESSA TÄYTETYT TILAT OVAT k_F – SÄTEISEN PALLON SISÄLLÄ, JOTA KUTSUTAAN FERMI-PALLOKSI. TÄMÄN PALLON PINTAA PUOLESTAAN KUTSUTAAN (RUMPUJEN PÄRINÄÄ...) FERMI-PINNAKSI.

ESIM. ELEKTRONEILLE $\left(s = \frac{1}{2}\right)$

$$k_F = \left[3\pi^2 n\right]^{1/3} \quad ; \quad n = \frac{N}{V}$$ ELEKTRONIEN LUKUMÄÄRÄTIHEYS

$$E_F = k_B T_F = \frac{\hbar^2}{2m}\left[3\pi^2 n\right]^{2/3}$$

FERMI-LÄMPÖTILA

[KTS. LUKUARVOJA E_F, k_F, v_F JNE. LUENTODIOISSA JA HUOMAA, ETTÄ KUN $T \sim 298\,K$, $1\,eV \sim 40\,k_B T$]

ÄÄRELLISET LÄMPÖTILAT

ENTÄ KUN $T > 0$? KEMIALLINEN POTENTIAALI ON LÄMPÖTILAN FUNKTIO, $\mu = \mu(T)$ [TARKEMMIN $\mu = \mu(N,V,T)$, JOSSA N,V NYT OLETETTU VAKIOIKSI]

VOIDAAN OSOITTAA NK. SOMMERFELDIN KEHITELMÄN (SOMMERFELD EXPANSION, KTS. B&B LUKU 30), ETTÄ

$$\mu(T) = \mu(0)\left[1 - \frac{\pi^2}{12}\left(\frac{k_B T}{\mu(0)}\right)^2 + \left(\begin{smallmatrix}\text{YLEMMÄN}\\ \text{ASTEEN TERMIT}\end{smallmatrix}\right)\right]$$

ELEKTRONEILLE METALLEISSA $T_F \sim 10^5\,K$, JA HUOMIOIMALLA $\mu(0) = E_F = k_B T_F$, VOIDAAN KAIKKIEN KÄYTÄNNÖN TARKASTELUJEN SUHTEEN APPROKSIMOIDA

$$\boxed{\mu(T) \approx \mu(0) = E_F}$$

TÄLLÖIN $U \approx \frac{3}{5}NE_F\left[1 + \frac{5\pi^2}{12}\left(\frac{T}{T_F}\right)^2\right]$ JA ELEKTRONINEN LÄMPÖKAPASITEETTI

$$C_V = \frac{3}{2}Nk_B\left[\frac{\pi^2}{3}\left(\frac{T}{T_F}\right)\right] \propto \underline{\underline{T}}$$

BOSONIKAASU

AIEMMIN TOTESIMME, JOS $\epsilon_1 = 0$ TÄYTYY OLLA $\mu < 0$.

HIUKKASMÄÄRÄ $N = (2s+1) \frac{V}{\lambda_{TH}^3} Li_{3/2}(z)$

$$\Leftrightarrow \quad n = (2s+1) \lambda_{TH}^{-3} Li_{3/2}(z)$$

PIDETÄÄN NYT n VAKIONA JA LASKETAAN SYSTEEMIN LÄMPÖTILAA. KOSKA $\lambda_{TH}^{-3} \propto T^{3/2}$, TULEE $Li_{3/2}(z)$:N KASVAA, JOTTA YLLÄ OLEVA YHTÄLÖ n:LLE OLISI VOIMASSA.

KOSKA $Li_{3/2}(z)$ ON MONOTONISESTI KASVAVA z:N FUNKTIO (KTS. B&B KUVA 30.3) JA $z = e^{\beta\mu}$ $(\mu < 0)$, TULEE SIIS KEMIALLISEN POTENTIAALIN KASVAA $(\mu \to 0^-)$.

ARVO $\mu = 0$ ON KUITENKIN RAJA, SILLÄ TULI OLLA $\mu < 0$. MÄÄRITELLÄÄN RAJAA $\mu = 0$ VASTAAVA LÄMPÖTILA T_c (KRIITTINEN LÄMPÖTILA TAI KONDENSAATIOLÄMPÖTILA).

ARVOLLA $\mu = 0$: $z = 1 \Rightarrow Li_{3/2}(1) = \zeta(\tfrac{3}{2}) = 2{,}612$

RIEMANNIN ZETAFUNKTIO

$$\left[Li_n(z) = \sum_{k=1}^{\infty} \frac{z^k}{k^n} \; ; \; Li_n(1) = \sum_{k=1}^{\infty} \frac{1}{k^n} = \zeta(n) \right]$$

EIKÖ SYSTEEMIÄ SIIS VOI JÄÄHDYTTÄÄ LÄMPÖTILAAN $T \leq T_c$?

BOSEN-EINSTEININ KONDENSAATIO

KUN BOSONIKAASUA JÄÄHDYTETÄÄN HYVIN ALHAISIIN LÄMPÖTILOIHIN, VOIMME ODOTTAA, ETTÄ PERUSTILAN $(\epsilon_1 = 0)$ MIEHITYSLUKU KASVAA. MITEN YLLÄ JOHTAMAMME TEORIA OTTAA TÄMÄN HUOMIOON.

MUISTA: TILATIHEYS OLI MUOTOA $g(E) \propto E^{1/2}$

NYT ARVON $E = \epsilon_1 = 0$ KOHDALLA $g(0) = 0$!?

SYYNÄ TÄHÄN ON ALKUPERÄISEN, TARKAN SUMMAN YLI DISKREETTIEN TILOJEN MUUTTAMINEN (LIKIMÄÄRÄISESTI) INTEGRAALIKSI.

KORKEAMMISSA LÄMPÖTILOISSA TÄMÄ EI OLE ONGELMA, KOSKA BOSONIT MIEHITTÄVÄT YLEMMÄN ENERGIAN TILOJA JA PERUSTILAN MERKITYS ON PIENI (TAI MITÄTÖN). MUTTA NYT TILANNE ON TOINEN.

LISÄTÄÄN SIIS PERUSTILAA VASTAAVA TERMI ERIKSEEN TARKASTELUUN, KUN $T \leq T_c$.

HIUKKASMÄÄRÄ

$$N = \underbrace{N_0}_{\epsilon_1=0,\ \text{PERUSTILA}} + \underbrace{N_{\epsilon>0}}_{\text{MUUT TILAT}} \; ; \quad N_0 = \frac{1}{e^{-\beta\mu}-1} = \frac{z}{\cancel{1}-z}$$

HUOMAA PAINOVIRHE KIRJASSA!

$$\text{JA} \quad N_{\epsilon>0} = (2s+1)\frac{V}{\lambda_{TH}^3} Li_{3/2}(1) \; ; \quad \text{NYT } z=1 \text{ KOSKA } \mu=0$$

$$\zeta(3/2) = 2{,}612$$

$$\text{TOISAALTA} \quad N = (2s+1)\frac{V}{\lambda_{TH}^3(T_c)}\zeta(3/2) \; ; \quad T = T_c$$

TÄLLÖIN SIIS YLEMMILLÄ ENERGIATILOILLA OLEVIEN BOSONIEN SUHTEELLINEN OSUUS ON

$$\frac{N_{\epsilon>0}}{N} = \left(\frac{\lambda_{TH}^3(T)}{\lambda_{TH}^3(T_c)}\right)^{-1} = \left(\frac{T}{T_c}\right)^{3/2}$$

JA PERUSTILALLE VASTAAVASTI

$$\frac{N_0}{N} = 1 - \left(\frac{T}{T_c}\right)^{3/2}$$

TÄMÄ TARKASTELU ON YKSINKERTAISTETTU JA IDEALISOITU TAPAUS NK. BOSEN-EINSTEININ KONDENSAATIOSTA[*], JOSSA BOSONISYSTEEMI ROMAHTAA MATALILLA LÄMPÖTILOILLA PERUSTILAAN ($\epsilon_1 = 0$, $\vec{k} = 0$).

*) BEC, BOSE-EINSTEIN CONDENSATION

VAIKKA OSITTAINEN (~ 10%) BEC SAATIIN LABORATORIOSSA AIEMMIN TODETTUA VOIMAKKAASTI VUOROVAIKUTTAVIEN KVANTTINESTEIDEN (ESIM. ^4He:N TRANSITIO SUPRAJUOKSEVAAN HELIUM II - TILAAN) TAPAUKSESSA, 90-95% BEC HAVAITTIIN BOSONIKAASUISSA (ALKALIMETALLIT Na, Rb ENSIMMÄISINÄ) VASTA 1995.

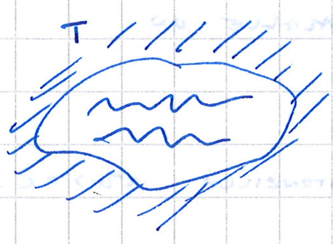
(TÄSTÄ TYÖSTÄ MYÖNNETTIIN FYSIIKAN NOBEL-PALKINTO 2001).

LÄMPÖSÄTEILY JA MUSTA KAPPALE

KAIKKI KAPPALEET SÄTEILEVÄT. POHJIMMILTAAN TÄMÄ ON ELEKTRODYNAAMINEN EFEKTI JOHTUEN AINOON VARATTUJEN HIUKKASTEN LIIKKEESTÄ, VARAUS/DIPOLIFLUKTUAATIOISTA JNE. NORMAALEISSA LÄMPÖTILOISSA TÄMÄ LÄMPÖSÄTEILY ON PÄÄOSIN IR- JA OSIN NÄKYVÄN VALON MUODOSSA.

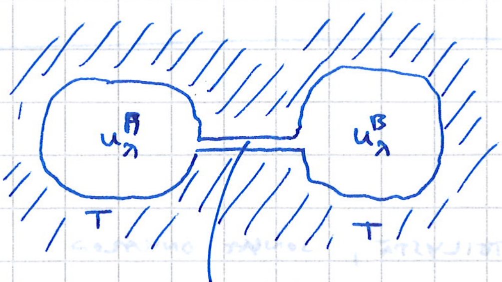
HALUAMME YMMÄRTÄÄ LÄMPÖSÄTEILYN RIIPPUVUUS SÄTEILEVÄN KAPPALEEN TYYPISTÄ (MATERIAALI JNE.), MUODOSTA, LÄMPÖTILASTA JA SÄTEILYN TAAJUUDESTA/AALLONPITUUDESTA.

TARKASTELLAAN ONKALOA, JONKA SEINÄT OVAT TIETYSSÄ LÄMPÖTILASSA T. LÄMPÖSÄTEILYN VUOKSI ONKALON SISÄLLÄ ON SÄTEILYKENTTÄ, JOKA ON TERMODYNAAMISESSA TASAPAINOSSA SEINIEN KANSSA.



SÄTEILYYN LIITTYY ENERGIATIHEYS $u = \frac{U}{V}$, JOKA VOIDAAN ILMOITTAA SPEKTRISEN ENERGIATIHEYDEN u_λ AVULLA (TAI u_ν, u_ω)

$$u = \int_0^\infty u_\lambda \, d\lambda \quad ; \quad \text{TASAPAINOSSA } u_\lambda \text{ ON AJASSA MUUTTUMATON.}$$



SUODATIN, JOKA PÄÄSTÄÄ VAIN AALLONPITUUDEN λ SÄTEILYÄ LÄPI.

TEHDÄÄN SITTEN KAKSI ONKALOA, JOIDEN SEINÄT PIDETÄÄN SAMASSA LÄMPÖTILASSA T.

YHDISTETÄÄN ONKALOT OHUELLA KANAVALLA, JOHON LAITAMME SUODATTIMEN, JOKA PÄÄSTÄÄ VAIN TIETTYÄ AALLONPITUUTTA LÄPI.

ONKALOT SIIS VAIHTAVAT ENERGIAA (~LÄMPÖÄ) SÄTEILYN VÄLITYKSELLÄ.

TERMODYNAMIIKAN MUKAISESTI TULEE OLLA $u_\lambda^A = u_\lambda^B$, KOSKA MUUTEN KAHDEN SAMASSA LÄMPÖTILASSA OLEVAN SYSTEEMIN VÄLILLÄ OLISI LÄMMÖNSIIRTOA.

HUOMAA, ETTÄ EMME OLE TEHNEET MITÄÄN OLETUKSIA ONKALOIDEN MUODOISTA TAI SEINÄMATERIAALEISTA. u_λ VOI SIIS OLLA VAIN AALLONPITUUDEN JA LÄMPÖTILAN FUNKTIO!

$$\boxed{u_\lambda = u_\lambda(\lambda, T)}$$

TARKASTELLAAN SITTEN KAMMION SEINIIN OSUVAA FOTONIKAASUA

KOSKA FOTONIT EIVÄT VUOROVAIKUTA KESKENÄÄN (VRT. SÄHKÖMAGNEETTISTEN KENTTIEN SUPERPOSITIOPERIAATE), VOIMME TARKASTELLA FOTONIKAASUA SAMAAN TAPAAN KUIN IDEAALIKAASUA AIEMMIN.

TÄLLÖIN SEINÄÄN OSUVIEN FOTONIEN MÄÄRÄ YKSIKKÖAJASSA YKSIKKÖPINTA-ALALLE ON (KTS. B&B, LUKU 7)

$$\frac{1}{4} n \langle v \rangle = \frac{1}{4} n c \quad ; \quad \text{FOTONEILLE } \langle v \rangle = c.$$

KERROTAAN TÄMÄ LUKUMÄÄRÄ FOTONIEN KESKIMÄÄRÄISELLÄ ENERGIALLA, JOLLOIN SAADAAN SÄTEILYKENTÄN SÄTEILYTEHO YKSIKKÖPINTA-ALALLE

$$\mathcal{P} = \frac{1}{4} \underbrace{n \langle E \rangle}_{u,\ \text{ENERGIATIHEYS}} c = \frac{1}{4} u c .$$

MÄÄRITELLÄÄN:

α_λ: ABSORPTIIVISUUS, OSUUS SÄTEILYSTÄ, JONKA ONKALON PINTA ABSORBOI. ($\alpha_\lambda d\lambda$ VÄLILLE $\lambda, \lambda + d\lambda$)

$e_\lambda d\lambda$: EMISSIOKYKY, PINNAN SÄTEILEMÄ ENERGIA PINTA-ALAYKSIKKÖÄ KOHDEN AALLONPITUUSVÄLILLE $\lambda, \lambda + d\lambda$

ONKALOSSA OLEVAN SÄTEILYKENTÄN LUONNE (u_λ) PYSYY MUUTTUMATTOMANA VAIN JOS (TASAPAINOTILA) VAIN JOS

$$e_\lambda d\lambda = \frac{1}{4} c u_\lambda \alpha_\lambda d\lambda$$

KIRCHHOFFIN LAKI (1859)

$$\Leftrightarrow \quad \boxed{\frac{e_\lambda}{\alpha_\lambda} = \underbrace{\frac{1}{4} c\, u_\lambda(\lambda, T)}_{\text{UNIVERSAALI } \lambda\text{:N JA } T\text{:N FUNKTIO}}}$$

TS. "HYVÄ ABSORBOIJA TIETYLLÄ AALLONPITUUDELLA ON HYVÄ EMITTOIJA SAMALLA AALLONPITUUDELLA".

MÄÄRITELLÄÄN: MUSTALLE KAPPALEELLE $\alpha_\lambda = 1$

SÄTEILYÄ, JOKA ON TERMODYNAAMISESSA TASAPAINOSSA MUSTAN KAPPALEEN KANSSA KUTSUTAAN MUSTAN KAPPALEEN SÄTEILYKSI.

HIEMAN HISTORIAA:

1879 JOSEF STEFAN OSOITTI KOKEELLISESTI, ETTÄ LÄMPÖTILASSA T OLEVAN SÄTEILYKENTÄN SÄTEILYTEHO ON

$$P = \sigma T^4 \propto T^4$$

↑ TUNTEMATON VAKIO, STEFANIN-BOLTZMANNIN VAKIO

ONKALOSSA OLEVAN SÄTEILYN PAINE ON KINEETTISEN TEORIAN MUKAISESTI

$$p = \frac{1}{3} \underbrace{\underbrace{n m \langle v^2 \rangle}_{E = mc^2}}_{u} = \frac{1}{3} u$$

c^2

TÄMÄN AVULLA LUDWIG BOLTZMANN OSOITTI 1884:

[HUOM! $U = uV$; $u = \int_0^\infty u_\lambda d\lambda$; $p = \frac{1}{3} u$]

TERMODYNAMIIKKA: $dU = TdS - pdV$ ... $\Rightarrow$ $u = AT^4$

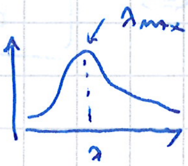
KTS. BEB LUKU 23

JA TÄLLÖIN SÄTEILYTEHO

$$P = \frac{c}{4} u = \underbrace{\frac{c}{4} A}_{\sigma} T^4$$

TÄMÄN PIDEMMÄLLE EI KLASSINEN TERMODYNAMIIKKA PÄÄSE!

HIEMAN KOKEELLISIA TULOKSIA:



* WILHELM WIEN, 1893 $\lambda_{max} T$ = VAKIO
(WIENIN SIIRTYMÄLAKI)

* WIENIN LAKI, 1896 : $u_\nu(\nu, T) = a\nu^3 e^{-\frac{b\nu}{T}}$; a, b VAKIOITA
(KORKEILLA TAAJUUKSILLA ν)

* RAYLEIGHIN JA JEANSIN LAKI, 1900: $u_\nu(\nu, T) = \frac{8\pi\nu^2}{c^3} k_B T$
(MATALILLA TAAJUUKSILLA)

KLASSINEN TULOS, $\langle E \rangle = k_B T$

TÄSSÄ KUITENKIN ONGELMA, SILLÄ

$$\int_0^\infty u_\nu d\nu = \infty \quad \text{(NK. "ULTRAVIOLETTIKATASTROFI")}$$

OTETAAN SITTEN STATISTISEN FYSIIKAN TYÖKALUPAKKI ESIIN...

$\boxed{\text{FOTONIKAASU, AALTOKUVA}}$

SEISOVIA AALTOJA ONKALOSSA.

DISPERSIORELAATIO: $\omega = ck$; TILATIHEYS $g(k) = \frac{Vk^2}{2\pi^2} \cdot 2 = \frac{Vk^2}{\pi^2}$

POLARISAATIO

$$g(\omega) d\omega = g(k) dk \Leftrightarrow g(\omega) = g(k) \underbrace{\left(\frac{dk}{d\omega}\right)}_{\frac{1}{c}}$$

$$\Leftrightarrow \boxed{g(\omega) = \frac{V\omega^2}{\pi^2 c^3}}$$

KAASUN SISÄENERGIA

$$U' = \int_0^\infty g(\omega) E(\omega) d\omega$$

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

PULMA: TERMIN $\frac{1}{2}\hbar\omega$ INTEGROINTI YLI TAAJUUKSIEN TUOTTAA ÄÄRETTÖMÄN ENERGIAN ! TÄMÄ EI KUITENKAAN VAIKUTA FOTONIKAASUN MITATTAVIIN OMINAISUUKSIIN.

MÄÄRITELLÄÄN SITEN ENERGIAN UUSI NOLLAKOHTA

$$U_0 = \int_0^\infty g(\omega)\cdot \tfrac{1}{2}\hbar\omega \, d\omega$$

$$\Rightarrow \quad U = (U' - U_0) = \int_0^\infty g(\omega)\frac{\hbar\omega}{e^{\beta\hbar\omega}-1}\,d\omega = \frac{V\hbar}{\pi^2 c^3}\int_0^\infty \frac{\omega^3 d\omega}{e^{\beta\hbar\omega}-1}$$

MUUTTUJANVAIHDOLLA $x = \beta\hbar\omega$

$$\Rightarrow \quad U = \frac{V\hbar}{\pi^2 c^3}\left(\frac{1}{\hbar\beta}\right)^4 \underbrace{\int_0^\infty \frac{x^3 dx}{e^x - 1}}_{\Gamma(4)\zeta(4) = \frac{\pi^4}{15}} = V\left(\frac{\pi^2 k_B^4}{15 c^3 \hbar^3}\right) T^4$$

ENERGIATIHEYS

$$u = \frac{U}{V} = \left(\frac{\pi^2 k_B^4}{15 c^3 \hbar^3}\right) T^4$$

TÄLLÖIN SAADAAN (VIHDOIN) STEFANIN – BOLTZMANNIN VAKIOUSI

$$\sigma = \frac{c}{4}A = \frac{\pi^2 k_B^4}{60 c^2 \hbar^3} = \underline{\underline{5{,}67\cdot 10^{-8}\ \mathrm{W m^{-2} K^{-4}}}}$$

VOIMME KIRJOITTAA ENERGIATIHEYDEN MUODOISSA

$$u = \int_0^\infty u_\omega d\omega = \int_0^\infty u_\nu d\nu = \int_\infty^0 u_\lambda d\lambda$$

JOSSA

$$u_\omega = \frac{\hbar}{\pi^2 c^3}\cdot\frac{\omega^3}{e^{\beta\hbar\omega}-1}$$

$u_\omega d\omega = u_\nu d\nu$

$\Leftrightarrow \quad u_\nu = u_\omega \underbrace{\left(\frac{d\omega}{d\nu}\right)}_{2\pi}$

$$u_\nu = \frac{8\pi h}{c^3}\cdot\frac{\nu^3}{e^{\beta h\nu}-1}$$

$u_\nu d\nu = u_\lambda d\lambda$

$\Leftrightarrow \quad u_\lambda = u_\nu \underbrace{\left(\frac{d\nu}{d\lambda}\right)}_{-\frac{c}{\lambda^2}}$

$$u_\lambda = \frac{8\pi hc}{\lambda^5}\cdot\frac{1}{e^{\beta hc/\lambda}-1}$$

$$\boxed{\text{PLANCKIN SÄTEILYLAKI}}$$

LOPUKSI VIELÄ MUUTAMA HUOMIO SPEKTRISESTÄ ENERGIATIHEYDESTÄ u_ν.

PIENILLÄ TAAJUUKSILLA ($h\nu \ll k_B T$)

$$e^{\beta h\nu} \approx 1 + \beta h\nu$$

$$\Rightarrow \quad u_\nu \approx \frac{8\pi h}{c^3}\nu^3 \cdot \frac{1}{\beta h\nu} = \frac{8\pi\nu^2}{c^3} k_B T$$

JOKA SIIS ON KLASSINEN, RAYLEIGHIN JA JEANSIN LAIN MUKAINEN TULOS.

KORKEILLA TAAJUUKSILLA ($h\nu \gg k_B T$)

$$\left(e^{\beta h\nu} - 1\right)^{-1} \approx e^{-\beta h\nu}$$

$$\Rightarrow \quad u_\nu \approx \frac{8\pi h}{c^3}\nu^3 e^{-\beta h\nu}$$

TÄMÄ PUOLESTAAN ON WIENIN LAIN MUKAINEN (EMPIIRINEN) TULOS.