

PHYS-C0220 Termodynamiikka ja statistinen fysiikka

Kevät 2022

Emppu Salonen
Leevi Viitanen
Erika Forss

Viikko 6: Kvanttikaasut
ma 14.2. ja ke 16.2.

Aiheet

1. Kvanttikaasuista lisää
2. Elektronikaasu metalleissa, $T = 0$ K
3. Elektronikaasu metalleissa, $T > 0$ K
4. Lämpösäteilyn termodynamiikkaa
5. Fotonikaasu
6. Planckin säteilylaki

Osaamistavoitteet

1. Tunnet fermioni- ja bosonijakaumafunktiot, ja osaat soveltaa niitä yksinkertaisten fysikaalisten ominaisuuksien tarkastelussa. Osaat myös selittää missä tapauksissa ideaalisesta kaasusta voidaan käyttää klassista kuvausta ja milloin taas kvanttiefekteistä tulee merkittäviä.



Aalto University
School of Science

Kvanttikaasut



Aalto University
School of Science

Ei-klassinen alue

Nyt klassisen approksimaation ehto $n \ll n_Q = \lambda_{Th}^{-3}$ ei toteudu

On otettava huomioon kvanttimekaaniset ehdot tilojen täyttämiseksi (fermionit, bosonit).

Spin ylimääräinen vapausaste, joka täytyy ottaa huomioon tilojen degenraatiossa.

$$\mathcal{Z} = \prod_{\vec{k}} \mathcal{Z}_{\vec{k}}^{(2s+1)} ; \quad \mathcal{Z}_{\vec{k}} = (1 \pm e^{-\beta(E_{\vec{k}} - \mu)})^{\pm 1} \quad \left\{ \begin{array}{l} + \text{ FD} \\ - \text{ BE} \end{array} \right.$$

Tilatiheys

Hiukkasten väliset vuorovaikutukset jätetään edelleen huomioimatta. Tällöin tilatiheyteen tulee vain spin-degeneraatiosta lisätekijä

$$g(k) = (2s+1) \frac{V k^2}{2\pi^2}$$

↑
SPIN-DEGENERATIO

Tiettyä väli $(k, k+dk)$ vastaa tietty energiaväli (E_k, E_k+dE) . Hiukkasten määrä tällä välillä on

$$g(k) dk = g(E_k) dE_k$$

↑

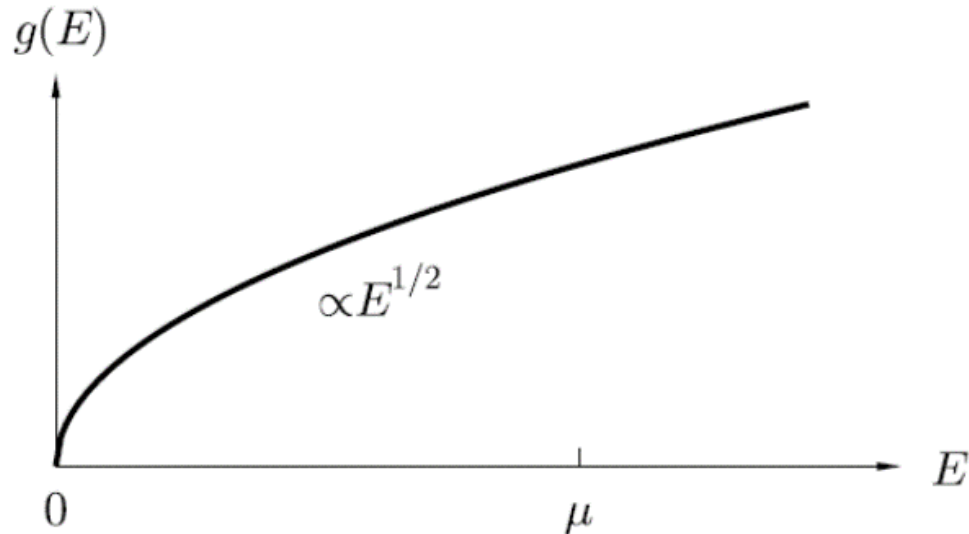
TILOJEN LUKU VÄLILLÄ $k, k+dk$ TILOJEN LUKU VASTAVASTAALLA ENERGIAVÄLILLÄ

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

Tilatiheys, $g(E)$

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

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



Hiukkasmäärä, sisäenergia

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

fugasiiteetti

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



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

Polylogarithmifunktio

Aputulos:
(BB, liite C.5)

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

\nearrow Γ-FUNKTIO, $\Gamma(n) = (n-1)!$

\nearrow POLYLOGARITMIFUNKTIO

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

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

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

$\underbrace{\hspace{10em}}_{\text{siij. } \bar{N} \cdot 4/3 k_B T}$

Klassinen approksimaatio

Polylogaritmfunktion ominaisuus

$$\text{kun } |z| \ll 1, \quad \text{Li}_n(z) \approx z$$

$$U = \frac{3}{2} N k_B T \frac{\text{Li}_{5/2}(-z)}{\text{Li}_{3/2}(-z)} \approx \frac{3}{2} N k_B T$$

Elektronikaasu metalleissa, $T = 0 \text{ K}$

T = 0 K

Elektronit miehittävät tiloja alimmasta ylimpään siten, että kaksi hiukkasta täyttävät yhden k -tilan.

Ylimmän täytetyn tilan energia on siten $\mu(T=0)$, jonka määrittelemme Fermi-energiaksi

$$E_F \equiv \mu(0)$$

Tietyn tilan miehitysluku

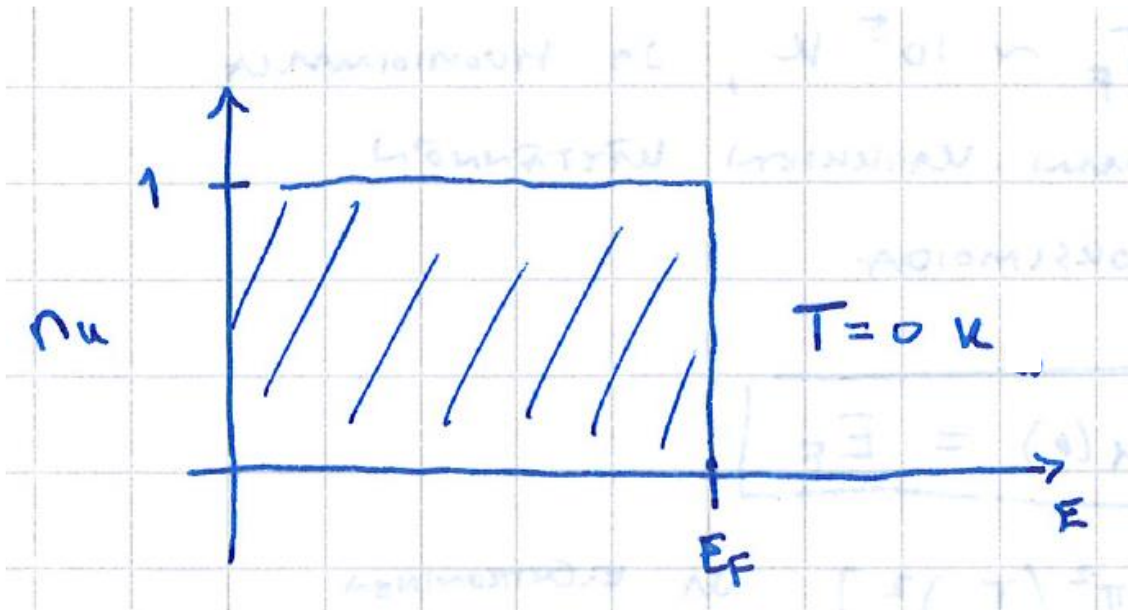
$$n_u = \frac{1}{e^{\beta(E_u - \mu)} + 1}$$

$$\text{kun } \beta \rightarrow \infty : n_u \rightarrow \theta(E_F - E_u)$$

ASUUNFUNKTIO

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

$T = 0 \text{ K}$



Kaikki tilat täytetty
Fermi-energiaan asti.
Tätä energiaa vasta
Fermi-aaltoluku

$$k_F = \frac{1}{\hbar} \sqrt{2mE_F}$$

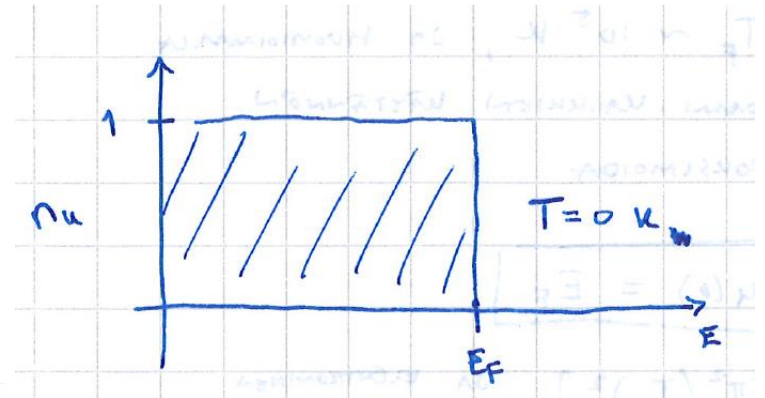
Toisin: kaikki
miehitetyt tilat ovat
 k_F -säteisen pallon
sisällä
käänteisavaruudessa
(k -avaruudessa)

$T = 0 \text{ K}$

Elektronien lukumäärä on tällöin

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

\uparrow
 $(2s+1) \frac{V k^2}{2\pi^2}$



Fermi-aaltoluku

$$k_F = [3\pi^2 n]^{1/3}$$

Fermi-energia

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

\uparrow
Fermi-lämpötila

Elektronien ominaisuuksia metalleissa

Element	ϕ_F (eV)	T_F (°K)	v_F (cm/sec)	k_F (cm ⁻¹)
Li	4.74	5.51×10^4	1.29×10^8	1.12×10^8
Na	3.24	3.77	1.07	0.92
K	2.12	2.46	0.86	0.75
Rb	1.85	2.15	0.81	0.70
Cs	1.59	1.84	0.75	0.65
Cu	7.00	8.16	1.57	1.36
Ag	5.49	6.38	1.39	1.20
Au	5.53	6.42	1.40	1.21
Be	14.3	16.6	2.25	1.94
Mg	7.08	8.23	1.58	1.36
Ca	4.69	5.44	1.28	1.11
Sr	3.93	4.57	1.18	1.02
Ba	3.64	4.23	1.13	0.98
Fe	11.1	13.0	1.98	1.71
Zn	9.47	11.0	1.83	1.58
Cd	7.47	8.68	1.62	1.40
Hg	7.13	8.29	1.58	1.37
Al	11.7	13.6	2.03	1.75
Ga	10.4	12.1	1.92	1.66
In	8.63	10.0	1.74	1.51
Tl	8.15	9.46	1.69	1.46
Sn	10.2	11.8	1.90	1.64
Pb	9.47	11.0	1.83	1.58
Bi	9.90	11.5	1.87	1.61
Sb	10.9	12.7	1.96	1.70

*Fermi-lämpötilat
kertaluokkaa tai kahta
suurempia kuin
lämpötilat, mitä
mikään kiinteä
materiaali kestää!*

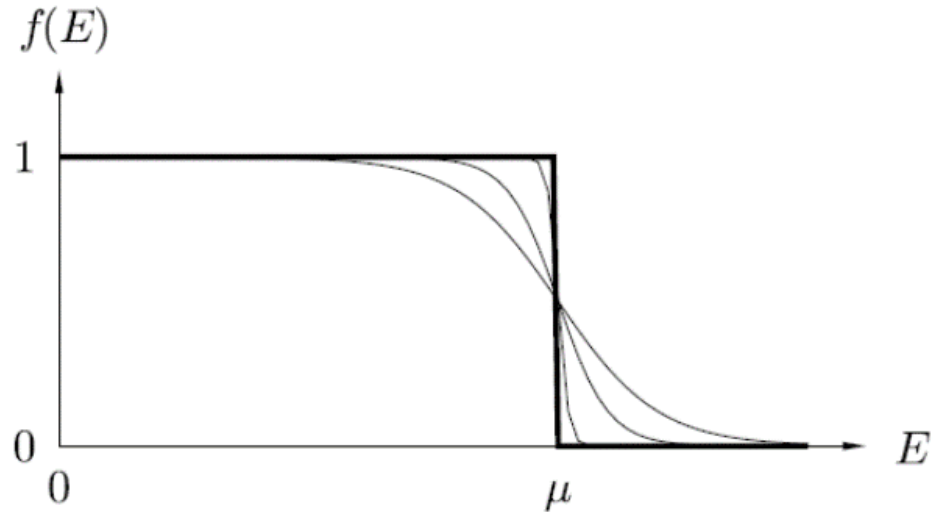
Taulukko: Burns, Solid State Physics

Elektronikaasu metalleissa, $T > 0 \text{ K}$

Kemiallinen potentiaali

Jakaumafunktion
“porrasmaisuuus pyöristyy”
Fermi-energian ympäristössä

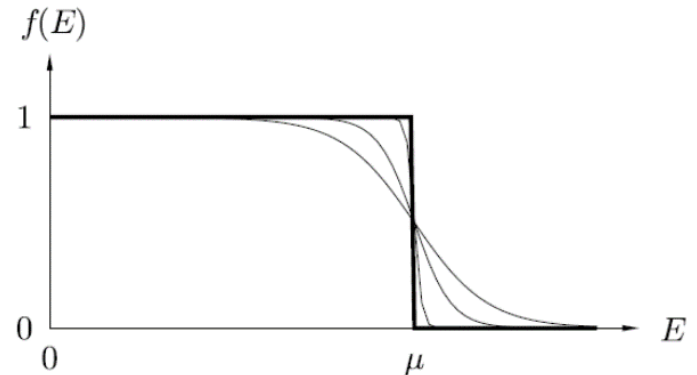
$$n_k = \frac{1}{e^{\beta(\epsilon_k - \mu)} + 1}$$



Kemiallinen potentiaali on lämpötilan funktio;
 $\mu = \mu(T, N, V)$, mutta nyt N, V approksimoidaan vakioiksi.

Miten $\mu(T)$ muuttuu lämpötilan kasvaessa?

Kemiallinen potentiaali



Sommerfeldin kehitelmästä (BB, luku 30)

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

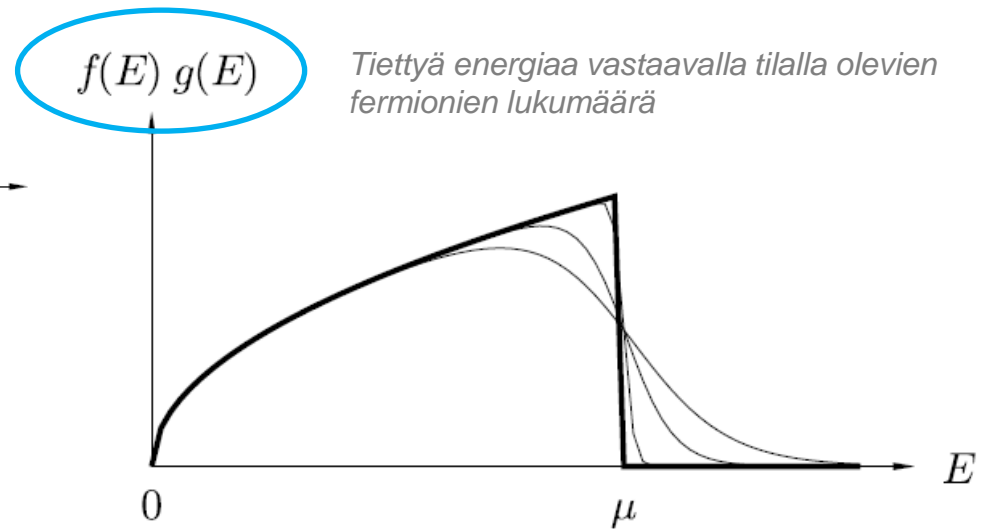
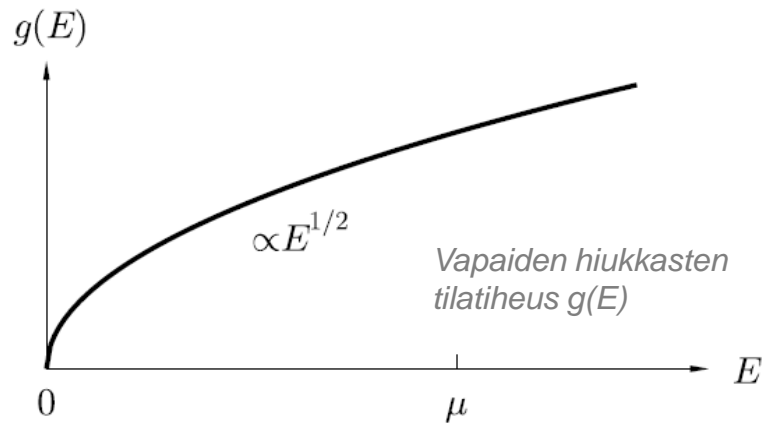
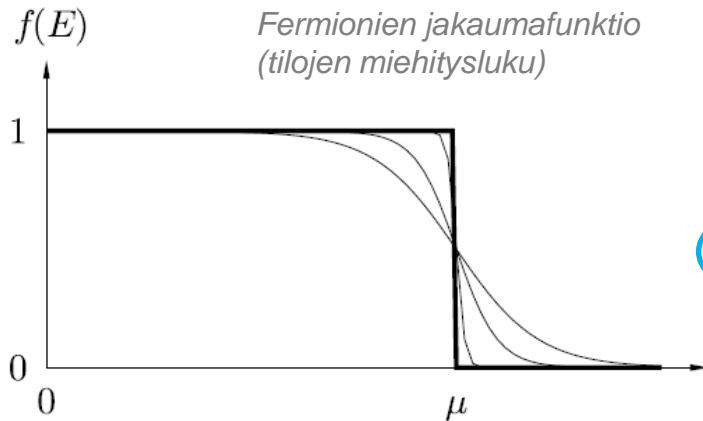
$$\mu(0) = E_F = k_B T_F$$

$$T_F \sim 10^5 \text{ K}$$

Normaaliolosuhteissa erittäin hyvällä tarkuudella

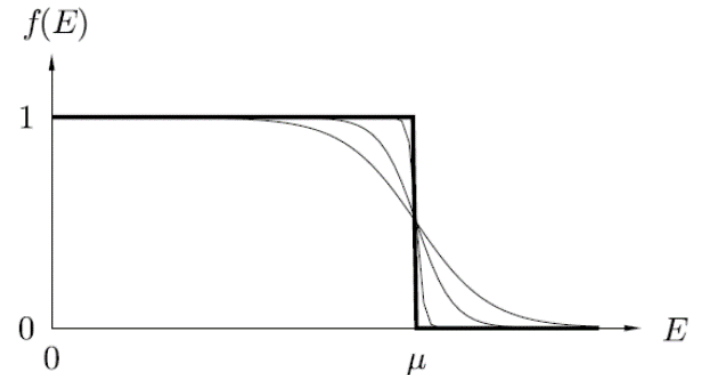
$$\mu(T) \approx \mu(0) = E_F$$

Energiajakauma



Ominaislämpö

$$\mu(T) \approx \mu(0) = E_F$$



Tällöin

$$U \approx \frac{3}{5} N E_F \left[1 + \frac{5\pi^2}{12} \left(\frac{T}{T_F} \right)^2 \right]$$

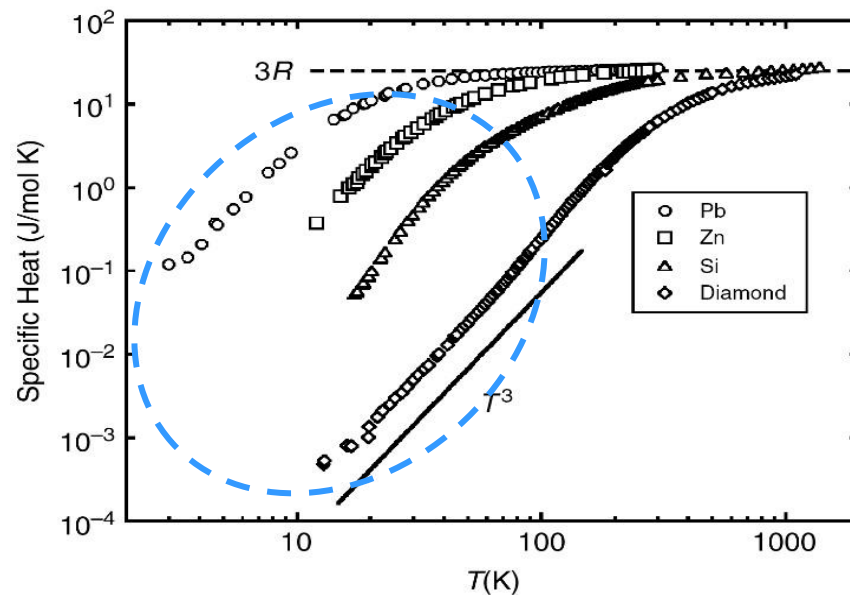
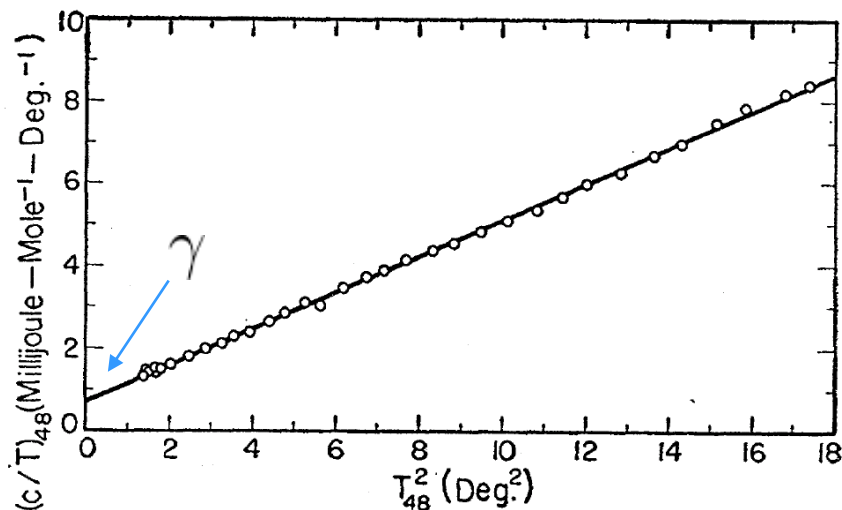
$$C_V = \frac{3}{2} N k_B \left[\frac{\pi^2}{3} \left(\frac{T}{T_F} \right) \right] \propto \underline{\underline{T}}$$

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

Metallien ominaislämpö

Matalilla T empiirinen muoto:

$$C_V \sim \gamma T + \alpha T^3$$



Yleisesti C:n elektroninen osuus merkittävämpi kun $T \sim 1 - 10$ K.

Johdanto: lämpösäteilyn termodynamiikkaa

Lämpösäteily



*Normaaliolosuhteissa, $T \sim 300\text{ K}$,
pääosin IR-alueella (kuumilla
kappaleilla myös huomattava
määrä näkyvän valon alueella)*



Kemiallinen potentiaali ja hiukkasten säilyminen

Tarkastellaan suljettua (V, T) -systeemiä, jossa voimme luoda energian avulla uusia hiukkasia (massattomat hiukkaset kuten fotonit, fononit jne.)

Tasapainossa

$$dF = \underbrace{\left(\frac{\partial F}{\partial N}\right)_{V,T}}_{\mu} dN + \left(\frac{\partial F}{\partial V}\right)_{N,T} dV + \left(\frac{\partial F}{\partial T}\right)_{N,V} dT = 0$$
$$\Leftrightarrow \mu dN = 0 \Rightarrow \mu = 0$$

Hiukkasille, joilla ei ole lukumäärän säilymislakia: $\mu = 0$

Spektraalinen energiatiheysjakauma

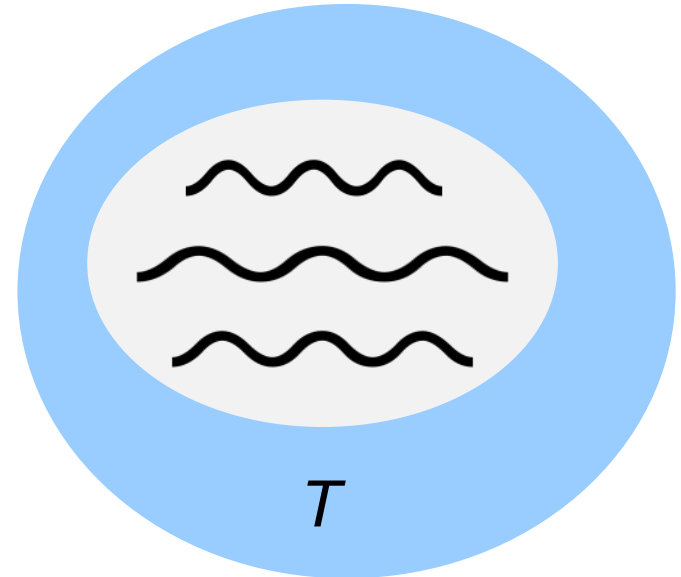
Onkalo, jonka seinät ovat tietyssä lämpötilassa T .

Lämpösäteilyn johdosta onkalossa on säteilykenttä, joka on termodynaamisessa tasapainossa seinien kanssa.

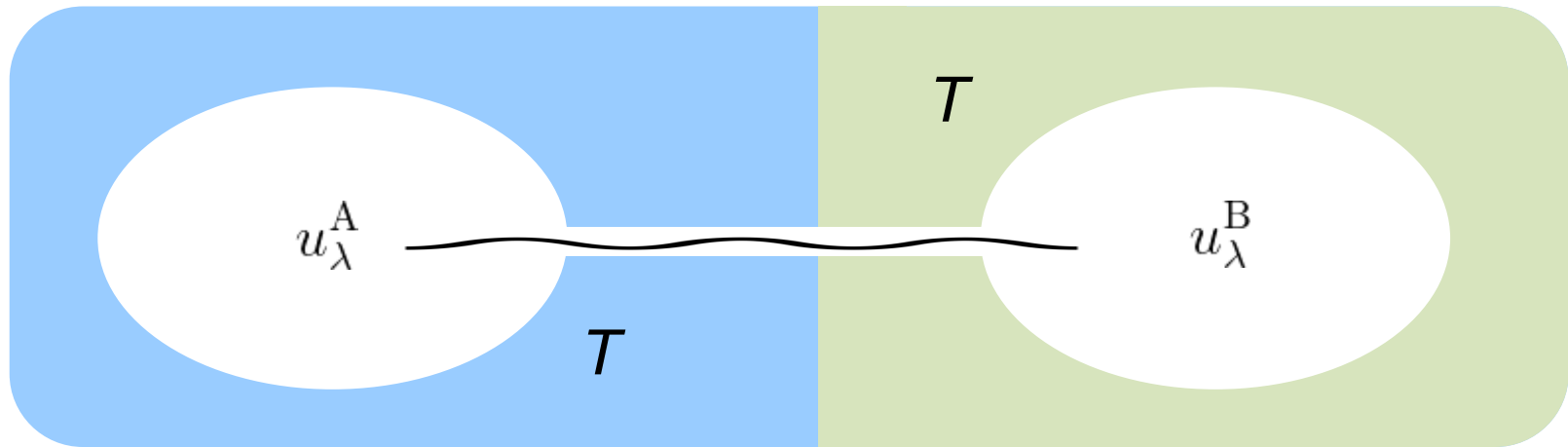
Säteilykentän energiatiheys $u = \frac{U}{V}$

$$u = \int_0^{\infty} u_{\lambda} d\lambda$$

↑
*spektraalinen energiatiheysjakauma;
tasapainossa ajassa muutumaton*



Spektraalinen energiatiheysjakauma

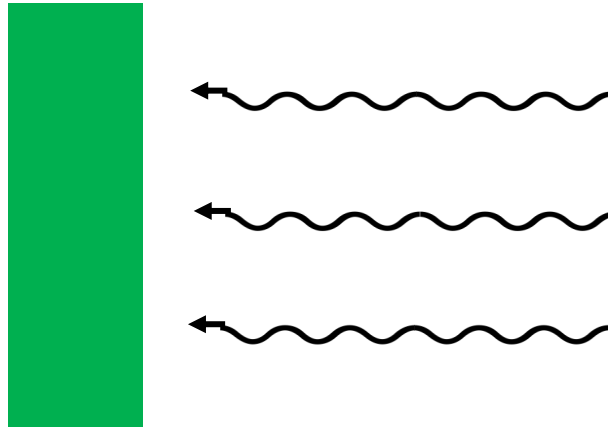


Tasapainossa tulee olla $u_\lambda^A = u_\lambda^B$

Onkaloiden muoto tai pintamateriaali ei vaikuta tasapainoehtoon.

$$u_\lambda = u_\lambda(\lambda, T)$$

Säteilykentän säteilyteho



Seinään osuvien fotonimäärä
yksikköajassa yksikköpinta-alalle:

$$\frac{1}{4}n\langle v \rangle = \frac{1}{4}nc$$

Kts. BB 7.1

Säteilykentän säteilyteho

$$\mathcal{P} = \frac{1}{4}n\langle E \rangle c = \frac{1}{4}uc$$

Absorptiivisuus ja emissiokyky

Absorptiivisuus, α_λ

Osuus säteilystä, jonka pinta absorboi välillä $\lambda, \lambda + d\lambda$

$$\alpha_\lambda d\lambda$$

Emissiokyky, e_λ

Pinnan emittoima energia välillä $\lambda, \lambda + d\lambda$
yksikköpinta-alaa kohden

$$e_\lambda d\lambda$$

Termodynaaminen tasapaino (onkalossa
olevan säteilykentän luonne muuttumaton)

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

Kirchhoffin laki (1859)

$$\frac{e_\lambda}{\alpha_\lambda} = \frac{1}{4} c u_\lambda(\lambda, T)$$

Musta kappale

Määritelmä: $\alpha_\lambda = 1$

“Hyvä absorboija tietyllä aallonpituudella on hyvä emittoija samalla aaltopituudella”

Säteilyä, joka on termodynaamisessa tasapainossa mustan kappaleen kanssa kutsutaan **mustan kappaleen säteilyksi**.

On hyvä pitää mielessä, että kaikki edeltänyt (ja seuraava) termodynaaminen tarkastelu käsittelee termodynaamisessa tasapainossa olevia systeemeitä, joilla on hyvin määritelty lämpötiä (vrt. mikä on Maan lämpötila?)

Toiseksi musta kappale on itsessään ideaalinen systeemi ja termi “ideaalinen musta kappale” on turha. Vähän niinkuin “ideaalinen ideaalikaasu”.

Stefan ja Boltzmann

1879 Josef Stefan: säteilykentän säteilyteho on $\mathcal{P} = \sigma T^4$

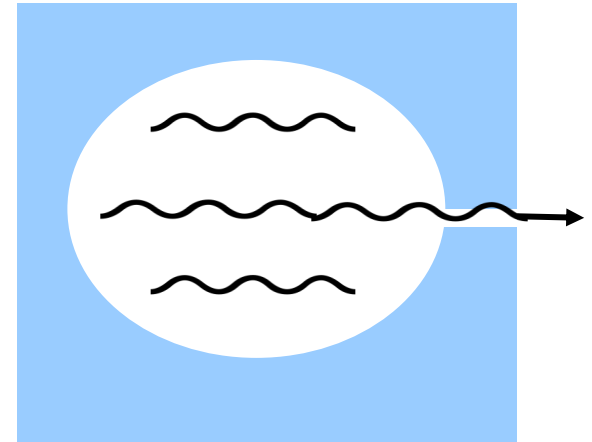
Kineettinen teoria: fotonikaasun paine on

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

Boltzmann, termodynaaminen tarkastelu

$$u = AT^4$$

$$\mathcal{P} = \frac{1}{4}cu = \frac{1}{4}c \underbrace{AT^4}_{\sigma}$$



Kts. BB 23.1

Tämän pidemmälle klassinen fysiikka ei pääse!

Stefanin ja Boltzmannin vakio

Edeltäviä tuloksia

Wilhelm Wien (1893)

$$\lambda_{\max} T = \text{vakio}$$

Wienin laki (1896)

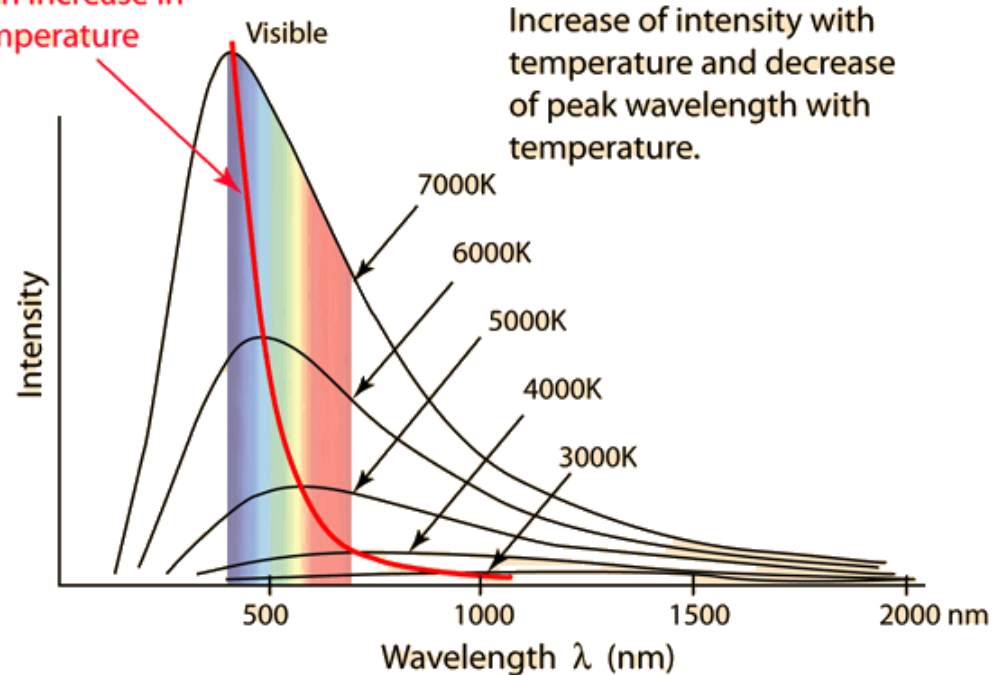
(a , b vakioita)

$$u_{\nu}(\nu, T) = a\nu^3 e^{-b\nu/T}$$

Rayleigh'n ja Jeansin laki (1900)

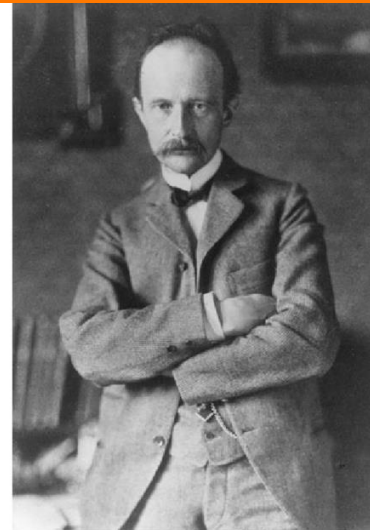
$$u_{\nu}(\nu, T) = \frac{8\pi\nu^2}{c^3} k_B T$$

Decrease of λ_{peak}
with increase in
temperature



Oletus: säteilykentän moodit ovat harmonisia värähtelijöitä, mutta klassisia sellaisia. Tällöin $\langle E \rangle = k_B T$.

Fotonikaasu



Fotonikaasu

Sähkömagneettisen kentän värähtelymoodit seisovia aaltoja onkalossa. Dispersiorelaatio: $\omega = ck$

Tilatiheys $g(k) = 2 \cdot \frac{Vk^2}{2\pi^2} = \frac{Vk^2}{\pi^2}$

Polarisaatio; sähkömagneettisella säteilyllä kaksi poikittaista polarisaatiota.

Tilatiheys kulmataajuuden suhteen $g(\omega)d\omega = g(k)dk$

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

dispersiorelaatiosta $\frac{1}{c}$

Fotonikaasun sisäenergia

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

Sisäenergia integraalina kaikkien värähtelymoodien yli

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

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

Huom! Integraali yli nollapiste-energiatermin tuottaa äärettömän kokonaisenergian.

Bosoneille, joiden kemiallinen potentiaali on nolla (ei säilymlakia hiukasmäärien suhteen)

Fotonikaasun sisäenergia

Määritellään uusi energian nollakohta

$$U_0 = \int_0^{\infty} g(\omega) \left(\frac{1}{2} \hbar \omega \right) d\omega$$

Nyt sisäenergia on

$$\begin{aligned} U = U' - U_0 &= \int_0^{\infty} g(\omega) \frac{\hbar \omega}{e^{\beta \hbar \omega} - 1} d\omega \\ &= \frac{V \hbar}{\pi^2 c^3} \int_0^{\infty} \frac{\omega^3}{e^{\beta \hbar \omega} - 1} d\omega \end{aligned}$$

Sisäenergia on integraalia vaille laskettu

Fotonikaasun sisäenergia

Muuttujanvaiholla $x = \beta \hbar \omega$

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

Bose-integraali (kts. BB, liite C.4)

$$I_B(n) = \int_0^\infty dx \frac{x^n}{e^x - 1} = \zeta(n+1) \Gamma(n+1)$$

Stefanin-Boltzmannin vakio

Energiatiheys

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

Stefanin-Boltzmannin vakioksi saadaan vihdoin

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

Planckin säteilylaki

Spektraalinen energiatiheysjakauma

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

Jossa

$$u_{\omega} = \left(\frac{\hbar}{\pi^2 c^3} \right) \frac{\omega^3}{e^{\beta \hbar \omega} - 1}$$


$$u_{\nu} = \left(\frac{8\pi h}{c^3} \right) \frac{\nu^3}{e^{\beta h \nu} - 1}$$

$$u_{\omega} d\omega = u_{\nu} d\nu$$

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

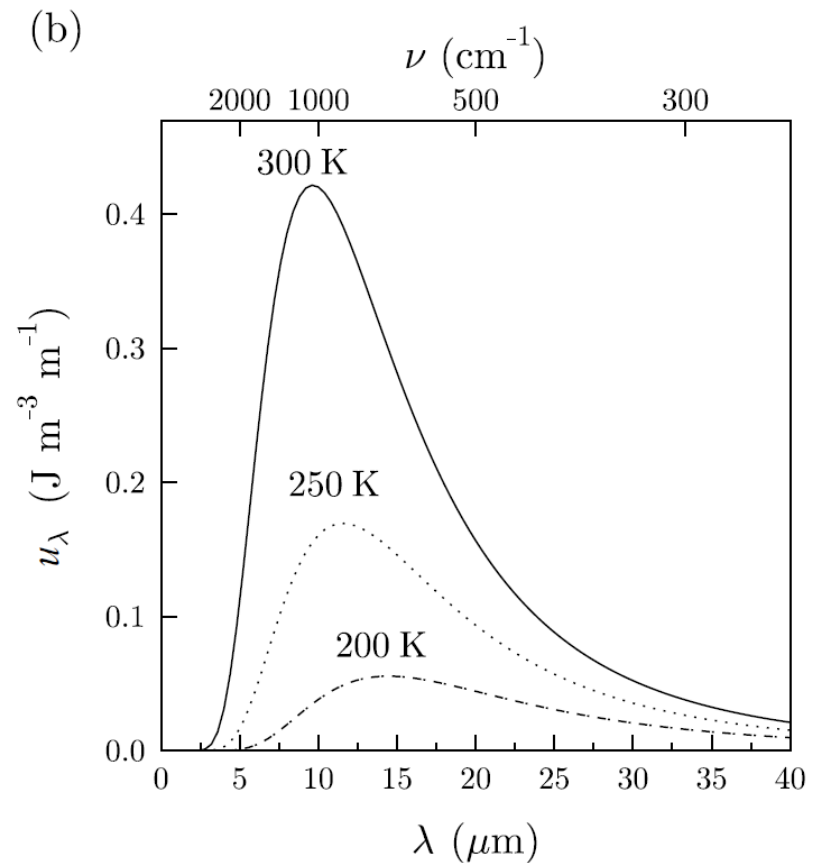
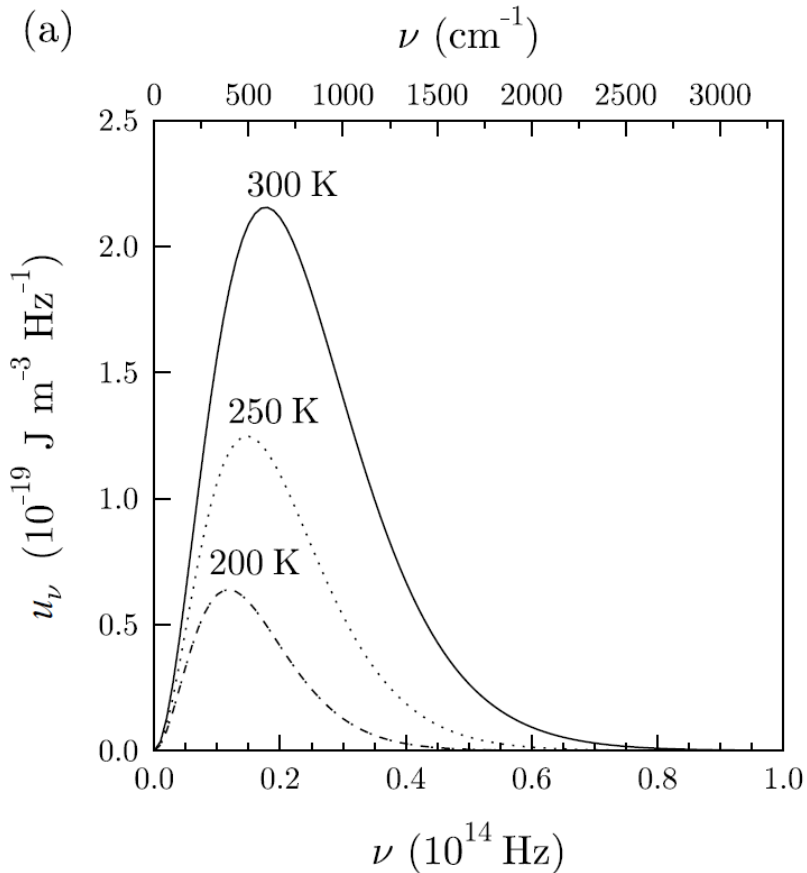
Spektraalinen energiatiheysjakauma

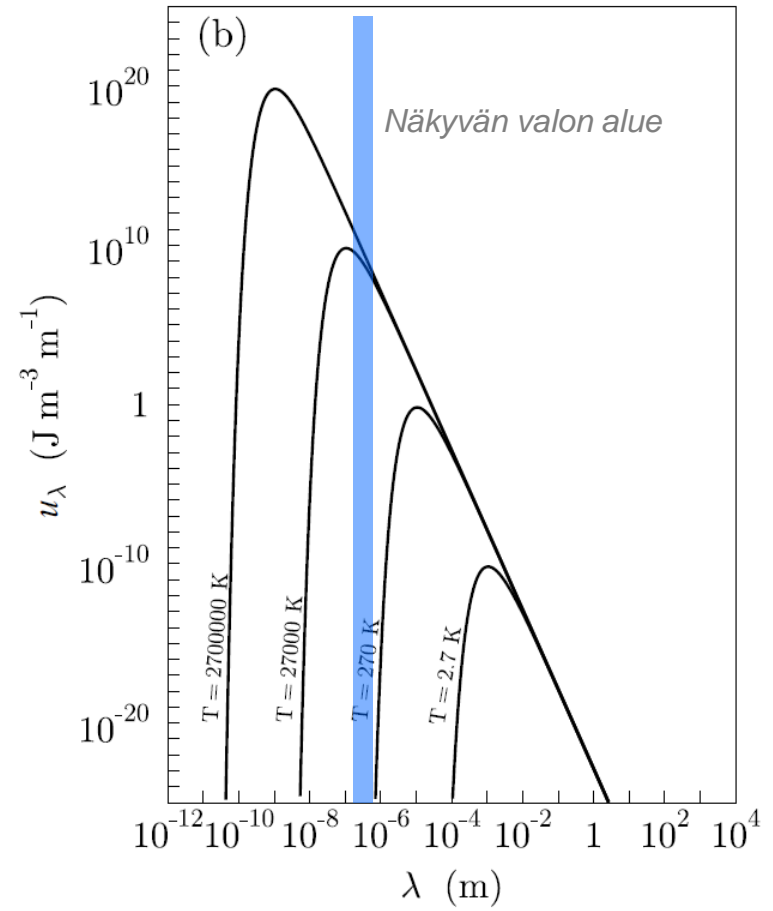
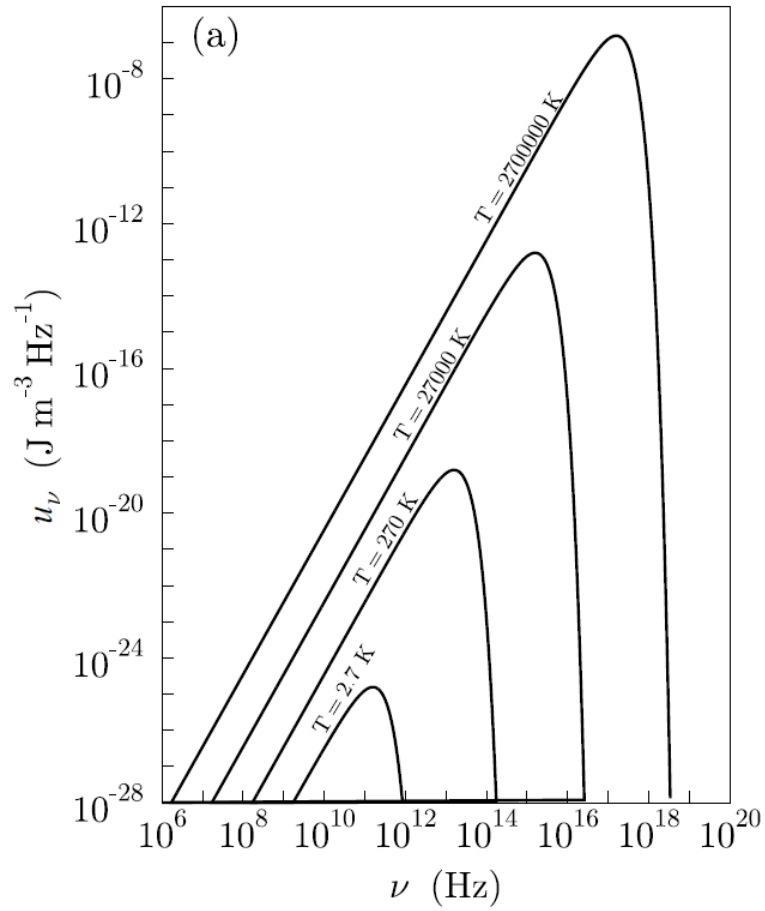
Lisäksi

$$u_\nu = \left(\frac{8\pi h}{c^3} \right) \frac{\nu^3}{e^{\beta h\nu} - 1}$$

$$u_\lambda = \left(\frac{8\pi hc}{\lambda^5} \right) \frac{1}{e^{\beta hc/\lambda} - 1}$$
$$u_\lambda d\lambda = u_\nu d\nu$$
$$u_\lambda = u_\nu \underbrace{\left(\frac{d\nu}{d\lambda} \right)}_{-\frac{c}{\lambda^2}}$$

Spektraalisen energiatiheyden lausekkeitä kutsutaan yhteisellä nimellä **Planckin säteilylaki**.

Planckin säteilylaki





Pienet taajuudet

Kun $h\nu \ll k_B T$

$$u_\nu = \left(\frac{8\pi h}{c^3} \right) \frac{\nu^3}{e^{\beta h\nu} - 1}$$

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

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

Klassinen Rayleigh'n
ja Jeansin laki!

Korkeat taajuudet

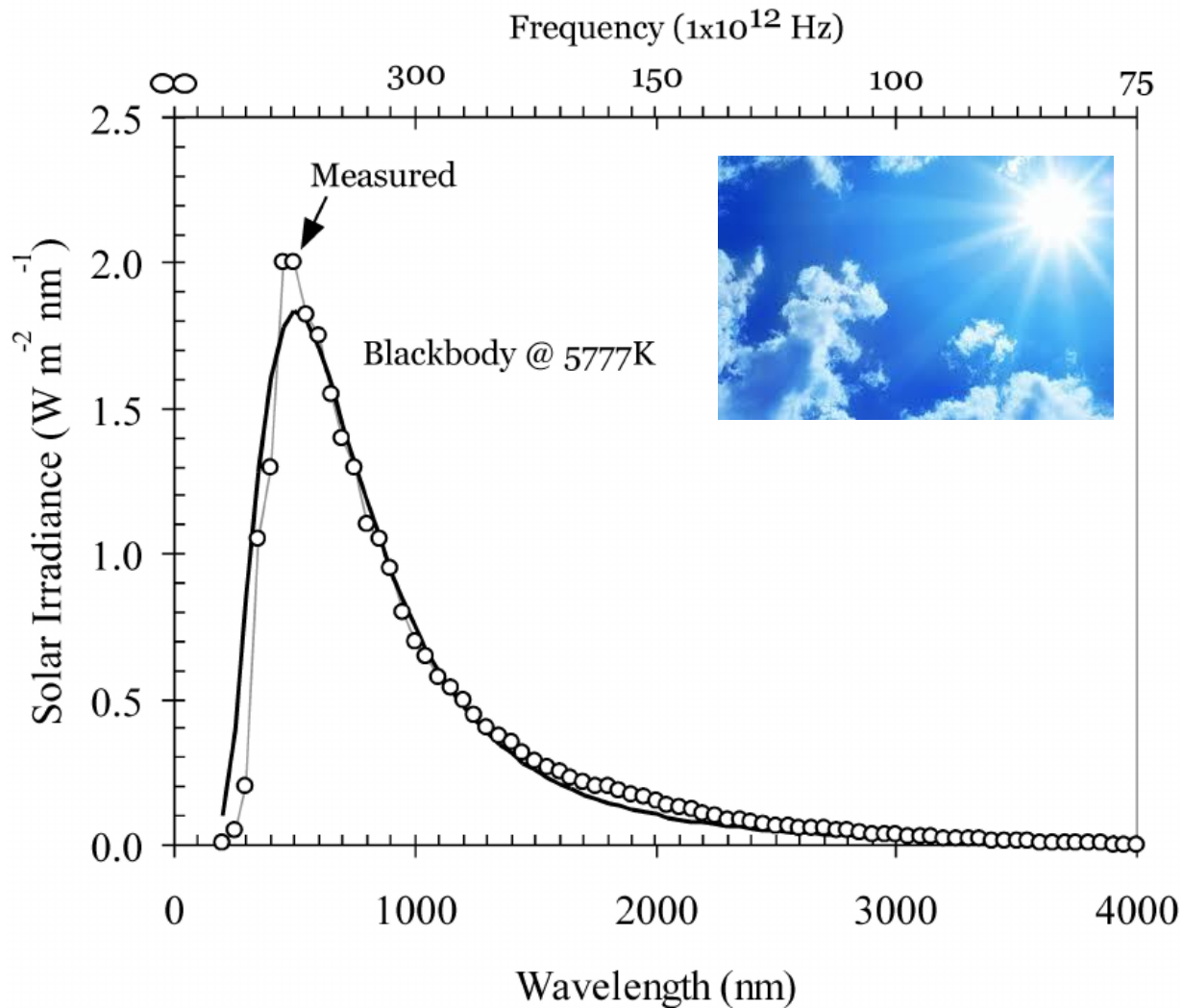
Nyt $h\nu \gg k_{\text{B}}T$

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

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

$$u_{\nu} = \left(\frac{8\pi h}{c^3} \right) \frac{\nu^3}{e^{\beta h\nu} - 1}$$

Tämä on puolestaan Wienin lain mukainen (empiirinen) tulos.



Auringon säteilyteho etäisyydellä Maasta. (Maan pinnalla käyrä näyttää erilaiselta mm. ilmakehässä tapahtuvan absorption vuoksi.)