

Kwantowa mechanika statystyczna Gibbsa II

- gazy idealne

Omówimy tutaj gazy idealne wykorzystując wprowadzony już formalizm kwantowej mechaniki Gibbsa. Liczba mnoga „gazy” wynika z konieczności rozróżniania gazu fermionów od gazu bozonów, które mimo istotnych odmienności rozpatrywać będziemy równolegle. Zaczniemy jednak od przypomnienia zagadnienia kwantowej cząstki w jamie potencjalnej.

Cząstka w jamie potencjalnej

- Wyobraźmy sobie kwantową cząstkę uwieczoną w nieskończonej jamie potencjalnej, która w każdym z trzech wymiarów wygląda jak na Rys. 1, przy czym szerokość jamy $L = 2a$. Ponieważ funkcja falowa znika w obszarze, gdzie występuje nieskończony potencjał, więc warunek ciągłości funkcji falowej w $x = a$ i $x = -a$ sprawia, że możliwe są jedynie takie fale de Broglie’a, pokazane na Rys. 2, których całkowita wielokrotność połowy długości równa jest szerokości jamy tzn.

$$n_x \frac{\lambda}{2} = L, \quad n_x = 1, 2, \dots \quad (1)$$

- Ponieważ długość fali de Broglie’a wiąże się z pędem cząstki

$$\lambda = \frac{h}{p_x} = \frac{2\pi\hbar}{p_x}, \quad (2)$$

warunek kwantowania długości fali (1) prowadzi do warunku kwantowania pędu

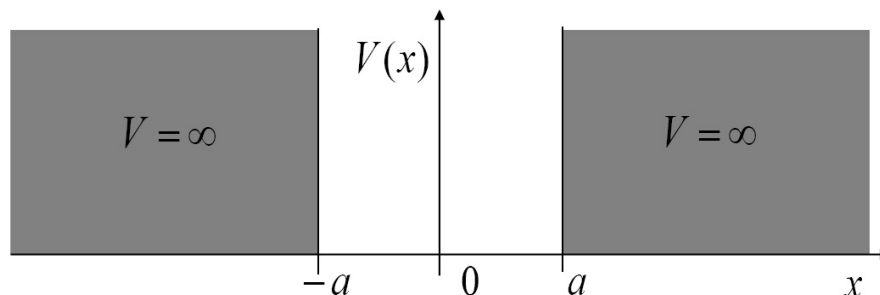
$$p_x = \frac{\pi\hbar}{L} n_x, \quad n_x = 0, 1, 2, \dots \quad (3)$$

- Skoro cząstka jest uwieczona w trójwymiarowej studni, więc dopuszczalne wartości jej wektora pędu wynoszą

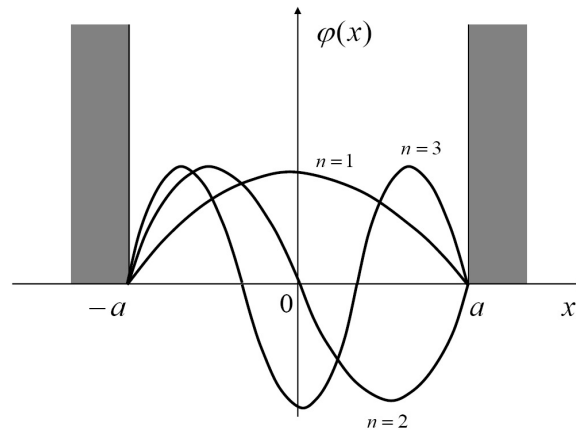
$$\mathbf{p} = (p_x, p_y, p_z) = \frac{\pi\hbar}{L} (n_x, n_y, n_z), \quad n_x, n_y, n_z = 0, 1, 2, \dots \quad (4)$$

a energia cząstki dana jest wzorem

$$\epsilon_{\mathbf{p}} = \frac{\mathbf{p}^2}{2m} = \frac{\pi^2\hbar^2}{2mL^2} (n_x^2 + n_y^2 + n_z^2). \quad (5)$$



Rysunek 1: Jednowymiarowa jama potencjalna.



Rysunek 2: Możliwe fale de Broglie'a w nieskończenie wysokiej jamie.

Fermiony i bozony

- Wszystkie znane w przyrodzie cząstki są fermionami lub bozonami. Fermiony mają spin połówkowy ($\frac{1}{2}\hbar, \frac{3}{2}\hbar, \frac{5}{2}\hbar, \dots$) i podlegają zakazowi Pauliego, mówiącemu, że w tym samym stanie kwantowym może występować tylko jeden fermion. O owej własności mówimy, że jest przejawem statystyki Fermi-Diraca. Bozony mają spiny całkowite ($0, \hbar, 2\hbar, \dots$) i zakazowi Pauliego nie podlegają. W tym samym stanie kwantowym może więc występować nieograniczona liczba bozonów, co jest przejawem statystyki Bose-Einsteina.
- Energia układu nieoddziałujących cząstek wynosi

$$U = \epsilon_{\mathbf{p}_1} n_{\mathbf{p}_1} + \epsilon_{\mathbf{p}_2} n_{\mathbf{p}_2} + \dots, \quad (6)$$

gdzie $n_{\mathbf{p}_i}$ jest liczbą cząstek o pędzie \mathbf{p}_i , która przyjmuje wartości

$$n_{\mathbf{p}_i} = \begin{cases} 0, 1, 2 \dots & \text{dla bozonów,} \\ 0, 1 & \text{dla fermionów.} \end{cases} \quad (7)$$

- Liczba fermionów w danym stanie kwantowym wynosi, ze względu na zakaz Pauliego, 0 lub 1. Jednak poza pędem stan fermionu mogą określać jeszcze wewnętrzne stopnie swobody, w szczególności spin. Jeśli mamy do czynienia z fermionem o spinie $\hbar/2$, takim jak elektron, wówczas dla każdego pędu mamy dwa stany spinowe, odpowiadające rzutowi spinu na wybraną oś kwantyzacji równemu $\hbar/2$ lub $-\hbar/2$. A zatem, liczba takich fermionów o pędzie \mathbf{p} może być równa 0, 1 lub 2. Gdy mamy dwa fermiony o tym samym pędzie, to ich spiny są przeciwnie skierowane. Przyjmując że liczba fermionów o pędzie \mathbf{p} wynosi 0 lub 1, zakładamy, że dany fermion nie ma wewnętrznych stopni. Tak też dalej będziemy zakładać, a w ostatecznych formułach usuniemy to uproszczenie.

Suma statystyczna

- Spróbujmy rozważyć zagadnienie kwantowego gazu idealnego w zespole kanonicznym. Jak pamiętamy, suma statystyczna dana jest formułą

$$Q_N(T, V) \equiv \sum_n e^{-\beta E_n}, \quad (8)$$

w której sumujemy po stanach o energii E_n .

- Wykorzystując wyrażenie (6), sumę statystyczną gazu idealnego zapisujemy w formie

$$\begin{aligned}
 Q_N(T, V) &= \underbrace{\sum_{n_{\mathbf{p}_1}} \sum_{n_{\mathbf{p}_2}} \dots}_{N=n_{\mathbf{p}_1}+n_{\mathbf{p}_2}+\dots} e^{-\beta(\epsilon_{\mathbf{p}_1} n_{\mathbf{p}_1} + \epsilon_{\mathbf{p}_2} n_{\mathbf{p}_2} + \dots)} \\
 &= \sum_{n_{\mathbf{p}_1}} \sum_{n_{\mathbf{p}_2}} \dots e^{-\beta(\epsilon_{\mathbf{p}_1} n_{\mathbf{p}_1} + \epsilon_{\mathbf{p}_2} n_{\mathbf{p}_2} + \dots)} \delta_N^{n_{\mathbf{p}_1} + n_{\mathbf{p}_2} + \dots}.
 \end{aligned} \tag{9}$$

Sumowanie po liczbach $n_{\mathbf{p}_i}$ musimy tak wykonywać, aby całkowita liczba cząstek w układzie była równa N . Niezmiernie to komplikuje rachunek. Można go jednak znakomicie uprościć, analizując zagadnienie kwantowego gazu idealnego nie z pomocą zespołu kanonicznego, lecz wielkiego zespołu kanonicznego.

Wielka suma statystyczna

- Wielka suma statystyczna Ξ określona jest przez sumę statystyczną Q_N wzorem

$$\Xi(T, V, \mu) = \sum_{N=0}^{\infty} z^N Q_N(T, V), \tag{10}$$

gdzie aktywność z wiąże się z potencjałem chemicznym μ relacją $z \equiv e^{\beta\mu}$.

- Wykorzystując wyrażenie (9), wielka suma statystyczna przyjmuje postać

$$\begin{aligned}
 \Xi(T, V, \mu) &= \sum_{N=0}^{\infty} \sum_{n_{\mathbf{p}_1}} \sum_{n_{\mathbf{p}_2}} \dots e^{-\beta((\epsilon_{\mathbf{p}_1} - \mu)n_{\mathbf{p}_1} + (\epsilon_{\mathbf{p}_2} - \mu)n_{\mathbf{p}_2} + \dots)} \delta_N^{n_{\mathbf{p}_1} + n_{\mathbf{p}_2} + \dots} \\
 &= \sum_{n_{\mathbf{p}_1}} \sum_{n_{\mathbf{p}_2}} \dots e^{-\beta((\epsilon_{\mathbf{p}_1} - \mu)n_{\mathbf{p}_1} + (\epsilon_{\mathbf{p}_2} - \mu)n_{\mathbf{p}_2} + \dots)}.
 \end{aligned} \tag{11}$$

gdzie wykonanie sumowania po całkowitej liczbie cząstek N sprowadza się do usunięcia ograniczenia $N = n_{\mathbf{p}_1} + n_{\mathbf{p}_2} + \dots$.

- Zauważywszy, że wielka suma statystyczna faktoryzuje się na czynniki, każdy opowiadający innej wartości pędu, piszemy

$$\Xi(T, V, \mu) = \sum_{n_{\mathbf{p}_1}} e^{-\beta(\epsilon_{\mathbf{p}_1} - \mu)n_{\mathbf{p}_1}} \sum_{n_{\mathbf{p}_2}} e^{-\beta(\epsilon_{\mathbf{p}_2} - \mu)n_{\mathbf{p}_2}} \dots \tag{12}$$

Dalsze obliczenia są już proste. W przypadku fermionów $n_{\mathbf{p}_i} = 0, 1$, więc

$$\sum_{n_{\mathbf{p}_i}} e^{-\beta(\epsilon_{\mathbf{p}_i} - \mu)n_{\mathbf{p}_i}} = 1 + e^{-\beta(\epsilon_{\mathbf{p}_i} - \mu)}. \tag{13}$$

Gdy mamy do czynienia z bozonami, $n_{\mathbf{p}_i} = 0, 1, 2, \dots$ i po zastosowaniu wzoru na sumę szeregu geometrycznego znajdujemy

$$\sum_{n_{\mathbf{p}_i}} e^{-\beta(\epsilon_{\mathbf{p}_i} - \mu)n_{\mathbf{p}_i}} = \frac{1}{1 - e^{-\beta(\epsilon_{\mathbf{p}_i} - \mu)}}. \tag{14}$$

Wyniki (13, 14) można razem zapisać jako

$$\sum_{n_{\mathbf{p}_i}} e^{-\beta(\epsilon_{\mathbf{p}_i} - \mu)n_{\mathbf{p}_i}} = (1 \pm e^{-\beta(\epsilon_{\mathbf{p}_i} - \mu)})^{\pm 1}, \tag{15}$$

gdzie górne znaki obowiązują dla fermionów, a dolne dla bozonów. Podstawiając formułę (15) do wzoru (12), wielka suma statystyczna wynosi

$$\Xi(T, V, \mu) = \prod_i (1 \pm e^{-\beta(\epsilon_{\mathbf{p}_i} - \mu)})^{\pm 1} = \exp \left[\pm \sum_i \ln(1 \pm e^{-\beta(\epsilon_{\mathbf{p}_i} - \mu)}) \right]. \quad (16)$$

Wykorzystaliśmy tutaj trywialną tożsamość $x = \exp \ln x$ oraz fakt, że logarytm iloczynu równy jest sumie logarytmów.

- Pęd cząstki uwięzionej w studni jest skwantowany, lecz odległość między kolejnymi wartościami, wynosząca

$$\Delta p_x = \frac{\pi \hbar}{L}, \quad (17)$$

dąży do zera, gdy rozmiar studni L rośnie do nieskończoności. Dzięki temu, sumowanie po wartościach pędu we wzorze (16) można zastąpić w granicy $L \rightarrow \infty$ całkowaniem po pędzie. W tym celu sumę po pędach zapiszemy następująco

$$\sum_i f(\mathbf{p}_i) = \frac{1}{\Delta p_x \Delta p_y \Delta p_z} \sum_i \Delta p_x \Delta p_y \Delta p_z f(\mathbf{p}_i) = \left(\frac{L}{\pi \hbar} \right)^3 \sum_i \Delta p_x \Delta p_y \Delta p_z f(\mathbf{p}_i), \quad (18)$$

gdzie skorzystaliśmy z równości (17). Wprowadzając jeszcze objętość układu $V = L^3$, suma po pędach ma postać

$$\sum_i f(\mathbf{p}_i) = 2^3 V \sum_i \frac{\Delta p_x}{2\pi \hbar} \frac{\Delta p_y}{2\pi \hbar} \frac{\Delta p_z}{2\pi \hbar} f(\mathbf{p}_i). \quad (19)$$

A teraz wykonujemy przejście graniczne

$$\sum_i \frac{\Delta p_x}{2\pi \hbar} \frac{\Delta p_y}{2\pi \hbar} \frac{\Delta p_z}{2\pi \hbar} f(\mathbf{p}_i) \rightarrow \int \frac{d^3 p}{(2\pi \hbar)^3} f(\mathbf{p}) \quad (20)$$

i ostatecznie znajdujemy

$$\sum_i f(\mathbf{p}_i) = V \int \frac{d^3 p}{(2\pi \hbar)^3} f(\mathbf{p}), \quad (21)$$

gdzie zignorowaliśmy nieistotny czynnik 2^3 , który można włączyć do definicji objętości układu.

- Warto zauważyć jak odmiennie występuje objętość w klasycznej i kwantowej mechanice Gibbsa. Klasycznie objętość układu pojawia się jako wynik całkowania po możliwych położeniach cząstki gazu. Kwantowo natomiast poprzez warunki kwantowania jej pędu. Dotknęliśmy tutaj pewnego subtelnego problemu. Rozważając kwantowy gaz przyjęliśmy, że studnia ma kształt sześciangu. Można zapytać, czy wynik naszej analizy nie ulegnie zmianie, jeśli studnia będzie miała kształt, powiedzmy, kulisty. Okazuje się, że w granicy termodynamicznej, gdy $V \rightarrow \infty$, a N/V jest stałe, własności gazu nie zależą od kształtu studni.
- Podstawiając wynik (21) do wzoru (16), wielka suma statystyczna ostatecznie wynosi

$$\Xi(T, V, \mu) = \exp \left[\pm V \int \frac{d^3 p}{(2\pi \hbar)^3} \ln(1 \pm e^{-\beta(\epsilon_{\mathbf{p}} - \mu)}) \right] \quad (22)$$

lub

$$\Xi(T, V, z) = \exp \left[\pm V \int \frac{d^3 p}{(2\pi \hbar)^3} \ln(1 \pm z e^{-\beta \epsilon_{\mathbf{p}}}) \right]. \quad (23)$$

Wielkości termodynamiczne

- Energię gazu, średnią liczbę cząstek oraz ciśnienie gazu określają wyprowadzone wcześniej wzory

$$U = -\frac{\partial}{\partial \beta} \ln \Xi(T, V, z) = V \int \frac{d^3 p}{(2\pi\hbar)^3} \frac{\epsilon_{\mathbf{p}}}{z^{-1} e^{\beta \epsilon_{\mathbf{p}}} \pm 1}, \quad (24)$$

$$\langle N \rangle = z \frac{\partial}{\partial z} \ln \Xi(T, V, z) = V \int \frac{d^3 p}{(2\pi\hbar)^3} \frac{1}{z^{-1} e^{\beta \epsilon_{\mathbf{p}}} \pm 1}, \quad (25)$$

$$p = \frac{k_B T}{V} \ln \Xi(T, V, z) = \pm k_B T \int \frac{d^3 p}{(2\pi\hbar)^3} \ln(1 \pm z e^{-\beta \epsilon_{\mathbf{p}}}), \quad (26)$$

w których, jak pamiętamy, górne znaki dotyczą fermionów, a dolne bozonów.

- Zastanówmy się teraz jak uwzględnić wewnętrzne stopnie swobody cząstek, np. spin. Wyobraźmy sobie, że rozpatrujemy gaz elektronów. Jak wiemy, elektron występuje w dwóch stanach spinowych. Elektrony o różnych spinach mogą mieć ten sam pęd - zakaz Pauliego tutaj nie działa. Możemy więc gaz elektronowy potraktować jako mieszaninę dwóch gazów - w jednym elektrony mają spin „do góry”, w drugim „do dołu”. Suma statystyczna mieszaniny jest iloczynem sum każdego z gazów. A ponieważ stany spinowe są w nieobecności zewnętrznego pola równo obsadzone, sumy są identyczne. Dzięki temu suma statystyczna mieszaniny jest kwadratem sumy jednego z gazów i podobnie się rzecz ma z wielką sumą statystyczną. Jeśli we wzorach (24, 25, 26) zamienić Ξ and Ξ^2 , to przed całkami w równaniach (24, 25, 26) pojawi się wszędzie dodatkowy czynnik 2. Wynik ten łatwo uogólnić na przypadek g wewnętrznych stopni swobody - przed całkami trzeba umieścić czynnik g . Tak też dalej zrobimy.
- Funkcje podcałkowe w wyrażeniach (24, 25, 26) zależą od długości pędu $p \equiv |\mathbf{p}|$, lecz nie od jego orientacji. Sugeruje to zastosowanie zmiennych sferycznych. Po wykonaniu trywialnych całek po kącie bryłowym znajdujemy

$$U = \frac{gV}{4\pi^2 \hbar^3 m} \int_0^\infty \frac{dp p^4}{z^{-1} e^{\beta \epsilon_{\mathbf{p}}} \pm 1}, \quad (27)$$

$$\langle N \rangle = \frac{gV}{2\pi^2 \hbar^3} \int_0^\infty \frac{dp p^2}{z^{-1} e^{\beta \epsilon_{\mathbf{p}}} \pm 1}, \quad (28)$$

$$p = \pm \frac{gk_B T}{2\pi^2 \hbar^3} \int_0^\infty dp p^2 \ln(1 \pm z e^{-\beta \epsilon_{\mathbf{p}}}), \quad (29)$$

gdzie g oznacza liczbę wewnętrznych stopni swobody cząstek. Doszło tutaj do przykrej kolizji oznaczeń - p oznacza jednocześnie ciśnienie i długość pędu. Wielkości te występują jednak w tak odmiennych rolach, że nikogo nie powinna owa kolizja zmylić.

- Mamy tutaj trzy wielkości termodynamiczne U , $\langle N \rangle$ i p , lecz okazuje się, że ciśnienie można wyrazić przez energię i dalej będziemy rozważać tylko U i $\langle N \rangle$. Wykonując całkowanie przez

części w formule (29) otrzymujemy

$$\begin{aligned}
 p &= \pm \frac{gk_B T}{2\pi^2 \hbar^3} \int_0^\infty dp p^2 \ln(1 \pm ze^{-\beta\epsilon_p}) \\
 &= \pm \frac{gk_B T}{2\pi^2 \hbar^3} \left[\frac{p^3}{3} \ln(1 \pm ze^{-\beta\epsilon_p}) \Big|_0^\infty - \int_0^\infty dp \frac{p^3}{3} \frac{d}{dp} \ln(1 \pm ze^{-\beta\epsilon_p}) \right] \\
 &= \frac{g}{6\pi^2 \hbar^3 m} \int_0^\infty \frac{dp p^4}{z^{-1} e^{\beta\epsilon_p} \pm 1} = \frac{2}{3} \frac{U}{V}.
 \end{aligned} \tag{30}$$

A zatem, zarówno dla fermionów, jak i bozonów mamy relację

$$pV = \frac{2}{3} U. \tag{31}$$

Zwróćmy uwagę, że równość (31) zachodzi także dla idealnego gazu klasycznego, w przypadku którego mamy

$$pV = \langle N \rangle k_B T, \quad U = \frac{3}{2} \langle N \rangle k_B T. \tag{32}$$

- Zastąpmy jeszcze pęd bezwymiarową zmienną

$$x \equiv \frac{p}{\sqrt{2mk_B T}} \tag{33}$$

i formuły (27, 28) zapiszmy w postaci

$$\varepsilon \equiv \frac{U}{V} = \frac{\sqrt{2}g(mk_B T)^{3/2}}{\pi^2 \hbar^3} k_B T \int_0^\infty \frac{dx x^4}{z^{-1} e^{x^2} \pm 1}, \tag{34}$$

$$\rho \equiv \frac{\langle N \rangle}{V} = \frac{\sqrt{2}g(mk_B T)^{3/2}}{\pi^2 \hbar^3} \int_0^\infty \frac{dx x^2}{z^{-1} e^{x^2} \pm 1}, \tag{35}$$

gdzie wprowadziliśmy gęstość energii i gęstość cząstek zamiast U i $\langle N \rangle$.

Granica klasyczna

- Omówienie wyrażeń (34, 35) zaczniemy od znalezienia ich postaci w granicy klasycznej. Chcemy się bowiem przekonać, czy odtwarzamy wówczas formuły (32). Jak pamiętamy, efekty kwantowe można pominąć, jeśli typowa długość fali de Broglie'a cząstek gazu jest dużo mniejsza od średniej odległości między cząstkami, co można zapisać jako

$$\rho \left(\frac{\hbar^2}{mk_B T} \right)^{3/2} \ll 1. \tag{36}$$

Gaz więc zachowuje się jak klasyczny, gdy jest odpowiednio rozrzedzony i/lub gorący.

- Obliczmy teraz całki w wyrażeniach (34, 35), zakładając, że $z^{-1} \gg 1$. Wtedy w mianownikach funkcji podcałkowych możemy pominąć ± 1 i otrzymujemy

$$\varepsilon = \frac{\sqrt{2}g(mk_B T)^{3/2}}{\pi^2 \hbar^3} k_B T z \int_0^\infty dx x^4 e^{-x^2}, \tag{37}$$

$$\rho = \frac{\sqrt{2}g(mk_B T)^{3/2}}{\pi^2 \hbar^3} z \int_0^\infty dx x^2 e^{-x^2}. \tag{38}$$

Wykonawszy całki typu gaussowskiego z pomocą wzorów

$$\int_0^\infty dx x^2 e^{-x^2} = \frac{\sqrt{\pi}}{4}, \quad \int_0^\infty dx x^4 e^{-x^2} = \frac{3\sqrt{\pi}}{8}, \quad (39)$$

dostajemy

$$\varepsilon = \frac{3}{2} g \left(\frac{mk_B T}{2\pi\hbar^2} \right)^{3/2} z k_B T, \quad (40)$$

$$\rho = g \left(\frac{mk_B T}{2\pi\hbar^2} \right)^{3/2} z. \quad (41)$$

- Równanie (41) pozwala stwierdzić, że warunek $z^{-1} \gg 1$ jest równoważny warunkowi klasyczności gazu (36). A zatem trudno się dziwić, że wyznaczając aktywność z równania (41) i podstawiając do (40), znajdujemy klasyczne wyrażenie na gęstość energii

$$\varepsilon = \frac{3}{2} \rho k_B T. \quad (42)$$

a dzięki relacji (31) także i równanie stanu. A zatem, w granicy klasycznej odtworzyliśmy znane formuły gazu idealnego.

Zdegenerowany gaz fermionów

Rozpatrzmy teraz gazy idealne w reżimie silnie kwantowym, kiedy warunek klasyczności (36) jest mocno naruszony. Dzieje się tak, gdy gęstość jest odpowiednio wysoka i/lub temperatura niska. Zacznijmy od gazu fermionów w temperaturze bliskiej zera bezwzględnej, o którym mówimy, że jest zdegenerowany. Sens tego określenia wkrótce wyjaśnimy.

- Interesują nas gęstości cząstek i energii

$$\rho = g \int \frac{d^3 p}{(2\pi\hbar)^3} \frac{1}{e^{\beta(\epsilon_{\mathbf{p}} - \mu)} + 1}, \quad (43)$$

$$\varepsilon = g \int \frac{d^3 p}{(2\pi\hbar)^3} \frac{\epsilon_{\mathbf{p}}}{e^{\beta(\epsilon_{\mathbf{p}} - \mu)} + 1}, \quad (44)$$

gdy $\beta \rightarrow \infty$.

- Kluczowa dla dalszej analizy jest obserwacja, że rozkład cząstek w przestrzeni pędów zmierza do funkcji schodkowej, gdy temperatura dąży do zera, czyli

$$\frac{1}{e^{\beta(\epsilon_{\mathbf{p}} - \mu)} + 1} \xrightarrow{\beta \rightarrow \infty} \Theta(\epsilon_F - \epsilon_{\mathbf{p}}), \quad (45)$$

gdzie zgodnie z tradycją potencjał chemiczny w zerowej temperaturze oznaczyliśmy jako energię Fermiego, $\epsilon_F \equiv \mu(T=0)$. Formuła (45) mówi, że w zerowej temperaturze funkcja rozkładu cząstek w przestrzeni pędów jest równa jedności, gdy $\epsilon_{\mathbf{p}} \leq \epsilon_F$, i staje się zerem, jeśli $\epsilon_{\mathbf{p}} > \epsilon_F$. A zatem, stany pędowe o energii mniejszej niż energia Fermiego są całkowicie wypełnione, a stany o energii większej są zupełnie puste.

- Zastępując w formułach (43, 44) funkcję rozkładu funkcją schodkową zgodnie z równaniem (45), otrzymujemy po prostych obliczeniach następujące wyniki

$$\rho = g \int \frac{d^3p}{(2\pi\hbar)^3} \Theta(\epsilon_F - \epsilon_{\mathbf{p}}) = \frac{g}{2\pi^2\hbar^3} \int_0^{p_F} dp p^2 = \frac{gp_F^3}{6\pi^2\hbar^3}, \quad (46)$$

$$\varepsilon = g \int \frac{d^3p}{(2\pi\hbar)^3} \epsilon_{\mathbf{p}} \Theta(\epsilon_F - \epsilon_{\mathbf{p}}) = \frac{g}{4\pi^2\hbar^3 m} \int_0^{p_F} dp p^4 = \frac{gp_F^5}{20\pi^2\hbar^3 m} = \frac{3}{5} \rho \epsilon_F, \quad (47)$$

gdzie p_F jest pędem Fermiego odpowiadającym energii Fermiego tj. $\epsilon_F = \frac{p_F^2}{2m}$.

- Korzystając z równania (46) można wyrazić pęd Fermiego przez gęstość cząstek

$$p_F = \hbar \left(\frac{6\pi^2 \rho}{g} \right)^{1/3}, \quad (48)$$

a wówczas gęstość energii i ciśnienie znalezione dzięki relacji (31) wynoszą

$$\varepsilon = \frac{3^{5/3} \pi^{4/3}}{2^{1/3} 5} \frac{\hbar^2}{g^{2/3} m} \rho^{5/3}, \quad p = \frac{1}{5} \left(\frac{6\pi^2}{g} \right)^{2/3} \frac{\hbar^2}{m} \rho^{5/3}. \quad (49)$$

Stwierdzamy zatem, że, w odróżnieniu od klasycznego gazu idealnego, gęstość energii i ciśnienie gazu fermionów nie znikają w zerowej temperaturze. Na skutek bowiem zakazu Pauliego tylko g fermionów ma zerowe pędy, a pozostałe poruszają się, dając wkład do gęstości energii i ciśnienia. Gaz, którego ciśnienie jest skutkiem nie ruchu cieplnego, lecz statystyki Fermi-Diraca, określanany jest jako *zdegenerowany*.

- Choć powyższe formuły wywiedliśmy przy założeniu, że $T = 0$, obowiązują one jednak i dla temperatur skończonych, choć dostatecznie małych. Aby funkcję rozkładu można było zastąpić zgodnie z równaniem (45) funkcją schodkową, wystarcza, że $e^{\beta\epsilon_F} \gg 1$, czyli warunkiem degeneracji gazu fermionów jest

$$k_B T \ll \epsilon_F. \quad (50)$$

Po skorzystaniu z relacji (48) warunek (50) daje

$$k_B T \ll \frac{\hbar^2 \rho^{2/3}}{m}. \quad (51)$$

Widzimy, że gaz staje się zdegenerowany, kiedy jego temperatura jest odpowiednio niska lub gęstość dostatecznie duża.

- Ze względu na postać warunku (51), mamy nieraz do czynienia z gazem zdegenerowanym przy całkiem wysokich temperaturach. Dla przykładu elektrony przewodnictwa w metalach tworzą gaz zdegenerowany w temperaturze pokojowej.
- Spalając swe paliwo jądrowe, gwiazdy powoli stygną. Jedną z możliwych trwałych postaci wypalonej gwiazdy jest *biały karzeł*, któremu stabilność zapewnia ciśnienie zdegenerowanego gazu elektronów, zapobiegając grawitacyjnemu zapadaniu się karła. Przy skrajnie wysokich gęstościach elektrony zdegenerowanego gazu stają się ultrarelatywistyczne tzn. ich energia dana jest formułą $\epsilon_{\mathbf{p}} = |\mathbf{p}|c$. Wówczas ciśnienie jest proporcjonalne nie do $\rho^{5/3}$, lecz, jak łatwo wyliczyć, do $\rho^{4/3}$. Okazuje się, że przy takiej zależności ciśnienia od gęstości, stabilne mogą być tylko białe karły o masie mniejszej niż 1.44 masy słońca, co określane jest jako

granica Chandrasekhara¹. Gwiazdy o większej masie zapadają się głębiej i mogą zakończyć żywot jako *gwiazdy neutronowe*, którym stabilność umożliwia ciśnienie zdegenerowanego gazu neutronów, lub *kwarkowe*, w których jądrze występuje zdegenerowany gaz kwarków. Najcięższe gwiazdy zapadają się ostatecznie, przekształcając się w *czarne dziury*, z których nic, nawet światło nie może się wydostać.

Kondensacja Bose-Einsteina

Po zdegenerowanym gazie fermionów zajmiemy się gazem bozonów w niskiej temperaturze, kiedy ujawniają się zdumiewające własności kwantowe.

- Rozpatrzmy wyrażenie na gęstość bozonów

$$\rho = g \int \frac{d^3p}{(2\pi\hbar)^3} \frac{1}{e^{\beta(\epsilon_{\mathbf{p}} - \mu)} - 1}. \quad (52)$$

Ponieważ gęstość cząstek jest wielkością nieujemną, więc mianownik funkcji podcałkowej musi też być nieujemny. Oznacza, że potencjał chemiczny μ jest w przypadku bozonów nie-dodatni, $\mu \leq 0$. Zauważmy też, że gęstość cząstek rośnie, gdy potencjał chemiczny zmierza ku zeru. A zatem maksymalna gęstość zgodnie z formułą (52) wynosi

$$\rho_c = g \int \frac{d^3p}{(2\pi\hbar)^3} \frac{1}{e^{\beta\epsilon_{\mathbf{p}}} - 1} = \frac{g}{2\pi^2\hbar^3} \int_0^\infty \frac{dp p^2}{e^{\frac{p^2}{2mk_B T}} - 1}, \quad (53)$$

gdzie zastosowaliśmy zmienne sferyczne i wykonaliśmy trywialną całkę po kącie bryłowym. Wprowadziliśmy bezwymiarową zmienną

$$x \equiv \frac{p}{\sqrt{2mk_B T}} \quad (54)$$

i skorzystawszy ze wzoru

$$\int_0^\infty \frac{dx x^2}{e^{x^2} - 1} = \frac{\sqrt{\pi}}{4} \zeta(3/2), \quad (55)$$

w którym $\zeta(z)$ jest funkcją zeta Riemanna, przy czym $\zeta(3/2) \approx 2.612$, znajdujemy

$$\rho_c = g \left(\frac{mk_B T}{2\pi\hbar^2} \right)^{3/2} \zeta(3/2). \quad (56)$$

Czyżby gęstość bozonów nie mogła być większa niż ρ_c ? Owszem może, lecz jak to pogodzić z formułą (56)?

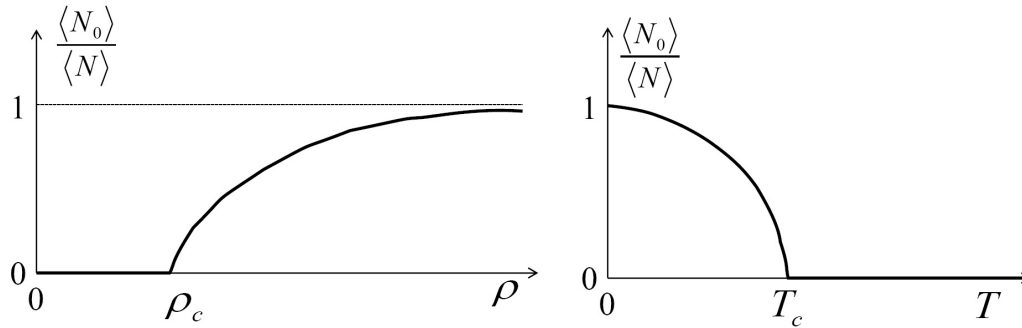
- Aby wyjaśnić przyczynę wystąpienia jakoby maksymalnej gęstości bozonów, musimy się cofnąć do wyprowadzenia wielkiej sumy statystycznej, do wzoru (16), w którym sumowanie po dyskretnych wartościach pędu zamieniliśmy na całkę po (ciągłym) pędzie. Jeśli liczbę cząstek policzymy ze wzoru (16), mamy

$$\langle N \rangle = z \frac{\partial}{\partial z} \ln \Xi(T, V, z) = -z \frac{\partial}{\partial z} \sum_i \ln(1 - ze^{-\beta\epsilon_{\mathbf{p}_i}}) = \sum_i \frac{ze^{-\beta\epsilon_{\mathbf{p}_i}}}{1 - ze^{-\beta\epsilon_{\mathbf{p}_i}}}. \quad (57)$$

Zauważmy teraz, że wyraz powyższego szeregu opowiadający $\mathbf{p} = 0$ ma postać

$$\langle N_0 \rangle = \frac{z}{1 - z}. \quad (58)$$

¹Subrahmanyan Chandrasekhar (1910 - 1995) - hinduski astrofizyk, laureat nagrody Nobla.



Rysunek 3: Względna liczba cząstek w kondensacie jako funkcja gęstości i temperatury.

Widzimy, że gdy potencjał chemiczny μ dąży do zera, lub równoważnie $z \rightarrow 1$, liczba bozonów o zerowym pędzie staje się nieskończona. Zamiana sumy po pędach na całkę jest poprawna, jeśli każdy z wyrazów szeregu daje infitezymalnie mały wkład do sumy. Ponieważ liczba atomów o zerowym pędzie może być porównywalna z całą sumą, ten jeden wyraz wymaga specjalnego potraktowania, gdy $z \rightarrow 1$. Musimy wówczas dodać człon $\langle N_0 \rangle / V$ do wyrażenia na gęstość bozonów (52).

- Gdy w układzie bozonów skończony ich ułamek ma zerowy pęd, mówimy, że nastąpiła kondensacja Bose-Einsteina, a zbiór cząstek o zerowym pędzie nazywa się kondensatem Bose-Einsteina. Kondensacja występuje, gdy przy ustalonej temperaturze zwiększymy gęstość ponad wartość krytyczną (56). Podobnie będzie, jeśli przy ustalonej gęstości obniżymy temperaturę poniżej wartości krytycznej

$$T_c = \frac{2\pi\hbar^2}{mk_B} \left(\frac{\rho}{g\zeta(3/2)} \right)^{2/3}. \quad (59)$$

Gdy pojawia się w układzie kondensat, $\mu = 0$ lub, co równoważne, $z = 1$.

- Jeśli gęstość bozonów przekracza wartość krytyczną (56), nadwyżka występuje jako kondensat - zbiór cząstek o zerowym pędzie. Ich względna liczba wynosi

$$\frac{\langle N_0 \rangle}{\langle N \rangle} = \begin{cases} 0, & \text{gdy } \rho < \rho_c, \\ 1 - \frac{\rho_c}{\rho} & \text{gdy } \rho > \rho_c. \end{cases} \quad (60)$$

- Zastępując ρ_c formułą (56) i wyliczywszy ρ z równania (59), wielkość kondensatu (60) wyraża się następująco

$$\frac{\langle N_0 \rangle}{\langle N \rangle} = \begin{cases} 0, & \text{gdy } T > T_c, \\ 1 - \left(\frac{T}{T_c} \right)^{3/2} & \text{gdy } T < T_c. \end{cases} \quad (61)$$

Zależności (60, 61) ilustruje Rys. 3. Jak widzimy, wszystkie cząstki gazu należą do kondensatu, gdy temperatura jest zerowa lub gęstość nieskończona. Do obu tych reżimów możemy zbliżyć się jedynie asymptotycznie.

- Zauważmy, że zjawisko kondensacji Bose-Einsteina nie występuje, jeśli układ jest nie trójwymiarowy, lecz ma tylko dwa lub jeden wymiar przestrzenny. Wówczas czynnik p^2 w liczniku funkcji podcałkowej w równaniu (53) należy zastąpić, odpowiednio, przez p lub 1, całka jest rozbieżna przy $\mu \rightarrow 0$ i cząstki gazu o dowolnie wysokiej gęstości mają ciepły rozkład pędu. Kondensat więc nie powstaje.

- Obliczmy gęstość energii gazu bozonów, gdy $T < T_c$, pamiętając, że cząstki z kondensatu mające zerowe pędy nie wnoszą wkładu do energii układu. Ponieważ potencjał chemiczny znika, mamy

$$\varepsilon = g \int \frac{d^3p}{(2\pi\hbar)^3} \frac{\epsilon_{\mathbf{p}}}{e^{\beta\epsilon_{\mathbf{p}}} - 1} = \frac{g}{4\pi^2\hbar^3m} \int_0^\infty \frac{dp p^4}{e^{\frac{p^2}{2mk_B T}} - 1} = \frac{g(2mk_B T)^{5/2}}{4\pi^2\hbar^3m} \int_0^\infty \frac{dx x^4}{e^{x^2} - 1}. \quad (62)$$

Skorzystawszy ze wzoru

$$\int_0^\infty \frac{dx x^4}{e^{x^2} - 1} = \frac{3\sqrt{\pi}}{8} \zeta(5/2), \quad (63)$$

w którym $\zeta(5/2) \approx 1.342$, gęstość energii znajdujemy jako

$$\varepsilon = \frac{3}{2} k_B T g \left(\frac{mk_B T}{2\pi\hbar^2} \right)^{3/2} \zeta(5/2). \quad (64)$$

- Pojemność cieplna wynosi

$$C_V \equiv \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_V = \frac{15}{4} k_B g \left(\frac{mk_B T}{2\pi\hbar^2} \right)^{3/2} \zeta(5/2) V \quad (65)$$

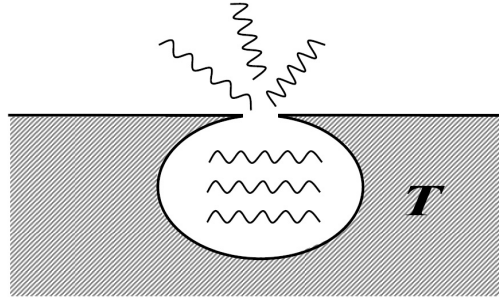
i zgodnie z trzecią zasadą termodynamiki znika, gdy $T \rightarrow 0$.

- Jako przykład układu bozonów, w którym następuje kondensacja Bose-Einsteina, traktowano przez długie lata ciekły hel ^4He , ujawniający *nadciekłość* w temperaturze poniżej 2.18 K. Występują wtedy w układzie dwie fazy: normalna i nadciekła. Ta druga identyfikowana jest właśnie z kondensatem Bose-Einsteina. Jednak rozpatrywany powyżej idealny gaz bozonów jest niezbyt adekwatnym modelem ciekłego helu, bowiem oddziaływania, tak jak to się dzieje w cieczech, ogrywają znaczącą rolę i trudno je całkiem zignorować.
- W 1995 roku Eric Cornell i Carl Wieman uwięzili w pułapce magnetycznej gaz atomów rubidu, w którym po obniżeniu temperatury do $1.7 \cdot 10^{-7}$ K zaobserwowali pojawienie się kondensatu Bose-Einsteina, mierząc rozkład prędkości atomów. W samym czasie Wolfgang Ketterle wykonał podobny eksperyment z atomami sodu. W obu przypadkach gaz był bardzo rozrzedzony, więc nie ma wątpliwości, że powstanie kondensatu było efektem statystyki Bose-Einsteina, tak jak w omówionym tutaj idealnym gazie bozonów. Za wspomniane dokonania Cornell, Wieman i Ketterle otrzymali w 2001 roku Nagrodę Nobla.

Gaz fotonów

Rozważmy teraz gaz fotonów, analiza własności którego doprowadziła Maksa Plancka² do sformułowania w 1900 roku hipotezy kwantów i wprowadzenia do fizyki nowej stałej uniwersalnej - właśnie stałej Plancka h . Wielki fizyk nie zajmował się bynajmniej „fotonami” - to pojęcie pojawiło się później, głównie za sprawą Plancka i Einsteina, a sam termin *foton* ukuł chemik Gilbert N. Lewis dopiero w 1926 roku. Maksa Plancka interesował problem promieniowania ciała doskonale czarnego, czyli promieniowania elektromagnetycznego, będącego w równowadze cieplnej z otoczeniem. Dobrym modelem ciała doskonale czarnego jest, patrz Rys. 4, wnęka wewnątrz nagrzanego metalu. Obserwację umożliwia otwór, na tyle jednak mały, aby emitowane przezeń promieniowanie nie naruszało równowagi układu. Zagadką fizyki końca XIX wieku był uniwersalny charakter widma promieniowania ciała czarnego, zależny jedynie od jego temperatury.

²Maks Planck (1858 - 1947) - niemiecki fizyk, laureat Nagrody Nobla.



Rysunek 4: Model ciała doskonale czarnego.

- Foton ma zerową masę, a jego energia przy pędzie \mathbf{p} wynosi $\epsilon_{\mathbf{p}} = |\mathbf{p}|c$, gdzie c jest prędkością światła. Fotony nie noszą żadnego zachowywanego ładunku, więc ich liczba nie jest ustalona. A ponieważ energia swobodna układu fotonów nie zależy od ich liczby, to potencjał chemiczny jest równy zeru. Biorąc pod uwagę oba fakty, gęstość energii gazu fotonów zapisujemy jako

$$\varepsilon = 2 \int \frac{d^3p}{(2\pi\hbar)^3} \frac{\epsilon_{\mathbf{p}}}{e^{\beta\epsilon_{\mathbf{p}}} - 1} = \frac{c}{\pi^2\hbar^3} \int_0^\infty \frac{dp p^3}{e^{\beta cp} - 1} = \frac{(k_B T)^4}{\pi^2\hbar^3 c^3} \int_0^\infty \frac{dx x^3}{e^x - 1}, \quad (66)$$

gdzie uwzględniliśmy, że foton występuje w dwóch stanach spinowych, czyli $g = 2$. Skorzystawszy ze wzoru

$$\int_0^\infty \frac{dx x^3}{e^x - 1} = \frac{\pi^4}{15}, \quad (67)$$

gęstość energii ostatecznie wynosi

$$\varepsilon = \frac{\pi^2}{15\hbar^3 c^3} k_B^4 T^4, \quad (68)$$

co jest znane jako prawo Stefana-Boltzmana³.

- Pojemność cieplna gazu fotonów wynosi

$$C_V \equiv \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_V = \frac{4\pi^2}{15\hbar^3 c^3} V k_B^4 T^3 \quad (69)$$

i zgodnie z trzecią zasadą termodynamiki znika, gdy $T \rightarrow 0$. Warto też zauważyć, że pojemność cieplna rośnie nieograniczenie wraz ze wzrostem temperatury. Wiąże się to ze zwiększającą się średnią liczbą fotonów, a co za tym idzie rosnącą nieograniczenie liczbą stopni swobody układu.

- Ciśnienie gazu fotonów znajdujemy ze wzoru (29), który daje

$$p = -\frac{k_B T}{\pi^2\hbar^3} \int_0^\infty dp p^2 \ln(1 - e^{-\beta cp}). \quad (70)$$

Po wykonaniu całkowania przez części otrzymujemy znaną relację

$$p = \frac{1}{3} \varepsilon, \quad (71)$$

charakteryzująca gaz cząstek bezmasowych. Zwróćmy uwagę, że w przypadku masywnych cząstek nierelatywistycznych obowiązuje równanie (31), czyli $p = \frac{2}{3} \varepsilon$. Zgodnie z formułą

³Josef Stefan (1835-1893) - austriacki fizyk narodowości słoweńskiej; Ludwig Boltzmann (1844 - 1906) - austriacki fizyk, twórca kinetycznej teorii gazów.

(71), promieniowanie wytwarza ciśnienie, które należy uwzględnić w bilansie sił określających równowagę gwiazd, na co pierwszy zwrócił uwagę polski fizyk Czesław Białobrzeski (1878 - 1953).

- Pęd i energię fotonu można wyrazić przez częstość ω jako, odpowiednio, $\hbar\omega/c$ i $\hbar\omega$. Wówczas energia gazu (66) dana jest wyrażeniem

$$\varepsilon = \frac{\hbar}{\pi^2 c^3} \int_0^\infty \frac{d\omega \omega^3}{e^{\beta\hbar\omega} - 1}, \quad (72)$$

a rozkład widmowy promieniowania przyjmuje postać słynnego wzoru Plancka

$$\frac{d\varepsilon}{d\omega} = \frac{\hbar}{\pi^2 c^3} \frac{\omega^3}{e^{\beta\hbar\omega} - 1}. \quad (73)$$

- Fotony zachowują się jak klasyczne fale elektromagnetyczne, gdy długość ich fali jest duża w porównaniu ze skalą długości występującą w problemie. Opowiada to granicy małych częstości. Jeśli założyć, że $\hbar\omega \ll k_B T$, wówczas wzór Plancka daje rozkład widmowy wynikający z klasycznej teorii promieniowania

$$\frac{d\varepsilon}{d\omega} = \frac{k_B T}{\pi^2 c^3} \omega^2. \quad (74)$$

Jest rzeczą znamioną, że we wzorze (74) nieobecna jest stała Plancka.

- Rozkład widmowy Plancka (73) jest w przyrodzie mocno rozpowszechniony. Spektrum promieniowania nagranych ciał, w szczególności gwiazd, jest zwykle bardzo jemu bliskie. Wszechświat wypełnia reliktoowe promieniowanie tła o temperaturze 2.7 K doskonale opisywane formułą (73).