

Kondensacja Bose-Einsteina i przejście lambda

Wykład ten poświęcony jest zjawisku kondensacji Bose-Einsteina w gazie bozonów, które ma charakter przejścia fazowego zwanego *przejściem lambda*. Pochodzenie nazwy wyjaśni się pod koniec wykładu.

Idealny gaz bozonów

- Analizę kondensacji Bose-Einsteina odgraniczymy do przypadku gazu idealnego, kiedy można zaniedbać oddziaływania międzycząstkowe.
- Kondensacja Bose-Einsteina występuje w gazie bozonów, czyli cząstek obdarzonych spinem całkowitym ($0, \hbar, 2\hbar, \dots$), niepodlegających zakazowi Pauliego. W tym samym stanie kwantowym może więc występować nieograniczona liczba bozonów, co jest właśnie przejawem statystyki Bose-Einsteina.
- Punktem wyjścia do naszych rozważań będą formuły na liczbę cząstek i ich energię wyrażone przez równowagową funkcję rozkładu bozonów

$$f(\mathbf{p}) = \frac{g}{e^{\beta(\epsilon_{\mathbf{p}} - \mu)} - 1}, \quad (1)$$

gdzie \mathbf{p} jest pędem, a $\epsilon_{\mathbf{p}} = \frac{\mathbf{p}^2}{2m}$ energią bozonu, zaś m jego masą; g jest liczbą wewnętrznych stopni swobody bozonu (najczęściej liczbą stanów spinowych); $\beta \equiv \frac{1}{k_B T}$, przy czym T jest temperaturą gazu; μ jest potencjałem chemicznym - wielkością pozwalającą określić średnią liczbę cząstek gazu, która dana jest formułą

$$\langle N \rangle = \int \frac{d^3r d^3p}{(2\pi\hbar)^3} f(\mathbf{p}) = gV \int \frac{d^3p}{(2\pi\hbar)^3} \frac{1}{e^{\beta(\epsilon_{\mathbf{p}} - \mu)} - 1}. \quad (2)$$

- Energia gazu bozonów dana jest wzorem

$$U = \int \frac{d^3r d^3p}{(2\pi\hbar)^3} \epsilon_{\mathbf{p}} f(\mathbf{p}) = gV \int \frac{d^3p}{(2\pi\hbar)^3} \frac{\epsilon_{\mathbf{p}}}{e^{\beta(\epsilon_{\mathbf{p}} - \mu)} - 1}. \quad (3)$$

- Funkcje podcałkowe w wyrażeniach (2) i (3) 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

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

$$U = \frac{gV}{4\pi^2\hbar^3 m} \int_0^\infty \frac{dp p^4}{z^{-1}e^{\beta\epsilon_{\mathbf{p}}} - 1}, \quad (5)$$

gdzie zamiast potencjału chemicznego μ występuje „aktywność” $z \equiv e^{\beta\mu}$.

- Zastępujemy pęd bezwymiarową zmienną

$$x \equiv \frac{p}{\sqrt{2mk_B T}}, \quad (6)$$

formuły (4, 5) zapiszmy w postaci

$$\rho \equiv \frac{\langle N \rangle}{V} = \frac{\sqrt{2}g(mk_B T)^{3/2}}{\pi^2 \hbar^3} \int_0^\infty \frac{dx x^2}{z^{-1}e^{x^2} - 1}, \quad (7)$$

$$\varepsilon \equiv \frac{U}{V} = \frac{\sqrt{2}g(mk_B T)^{3/2}}{\pi^2 \hbar^3} k_B T \int_0^\infty \frac{dx x^4}{z^{-1}e^{x^2} - 1}, \quad (8)$$

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

Granica klasyczna

- Omówienie wyrażeń (7, 8) zaczniemy od znalezienia ich postaci w granicy klasycznej. Przekonamy się, że odtwarzamy wówczas znane formuły dla idealnego gazu klasycznego.
- Efekty kwantowe można pominąć, jeśli typowa długość fali de Broglie'a cząstek gazu jest dużo mniejsza od średniej odległości między cząstkami, która w przybliżeniu wynosi $\rho^{-1/3}$, gdzie ρ jest gęstością gazu. Należy pamiętać, że ρ^{-1} jest objętością przypadającą na jedną cząstkę. Długość fali de Broglie'a λ_B cząstki gazu ocenimy następująco. Jak wiemy, średnia kinetyczna energia cząstki wyraża się przez temperaturę jako $E = \frac{3}{2}k_B T$. Jeśli średnią energię zapisać wzorem $E = \frac{p^2}{2m}$, w którym p jest średnim pędem a m masą cząstki, to mamy $p = \sqrt{3mk_B T}$. Ponieważ λ_B jest ilorazem stałej Plancka h i pędu, więc znajdujemy typową długość fali de Broglie'a cząstki gazu jako $\lambda_B = \frac{2\pi\hbar}{\sqrt{3mk_B T}}$. A zatem gaz może być traktowany jako klasyczny, jeśli

$$\rho \left(\frac{4\pi^2 \hbar^2}{3mk_B T} \right)^{3/2} \ll 1. \quad (9)$$

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

- Obliczmy teraz całki w wyrażeniach (7, 8), zakładając, że $z^{-1} \gg 1$. Wtedy w mianownikach funkcji podcałkowych możemy pominąć -1 i otrzymujemy

$$\varepsilon = \frac{\sqrt{2}g(mk_B T)^{3/2}}{\pi^2 \hbar^3} k_B T z \int_0^\infty dx x^4 e^{-x^2}, \quad (10)$$

$$\rho = \frac{\sqrt{2}g(mk_B T)^{3/2}}{\pi^2 \hbar^3} z \int_0^\infty dx x^2 e^{-x^2}. \quad (11)$$

Wykonawszy całki typu gaussowskiego z pomocą wzorów

$$\int_0^\infty dx x^2 e^{-x^2} = \frac{\sqrt{\pi}}{4}, \quad \int_0^\infty dx x^4 e^{-x^2} = \frac{3\sqrt{\pi}}{8}, \quad (12)$$

dostajemy

$$\rho = g \left(\frac{mk_B T}{2\pi \hbar^2} \right)^{3/2} z, \quad (13)$$

$$\varepsilon = \frac{3}{2} g \left(\frac{mk_B T}{2\pi \hbar^2} \right)^{3/2} z k_B T. \quad (14)$$

- Równanie (13) pozwala stwierdzić, że warunek $z^{-1} \gg 1$ jest równoważny warunkowi klasyczności gazu (9). A zatem trudno się dziwić, że wyznaczając aktywność z równania (13) i podstawiając do (14), znajdujemy klasyczne wyrażenie na gęstość energii

$$\varepsilon = \frac{3}{2} \rho k_B T. \quad (15)$$

Kondensacja Bose-Einsteina

- Rozpatrzmy wyrażenie na gęstość bozonów

$$\rho = g \int \frac{d^3 p}{(2\pi\hbar)^3} \frac{1}{e^{\beta(\varepsilon_{\mathbf{p}} - \mu)} - 1}. \quad (16)$$

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 (16) wynosi

$$\rho_c = g \int \frac{d^3 p}{(2\pi\hbar)^3} \frac{1}{e^{\beta\varepsilon_{\mathbf{p}}} - 1} = \frac{g}{2\pi^2\hbar^3} \int_0^\infty \frac{dp p^2}{e^{\frac{p^2}{2mk_B T}} - 1}, \quad (17)$$

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

- Wprowadziwszy bezwymiarową zmienną

$$x \equiv \frac{p}{\sqrt{2mk_B T}} \quad (18)$$

i skorzystawszy ze wzoru

$$\int_0^\infty \frac{dx x^2}{e^{x^2} - 1} = \frac{\sqrt{\pi}}{4} \zeta(3/2), \quad (19)$$

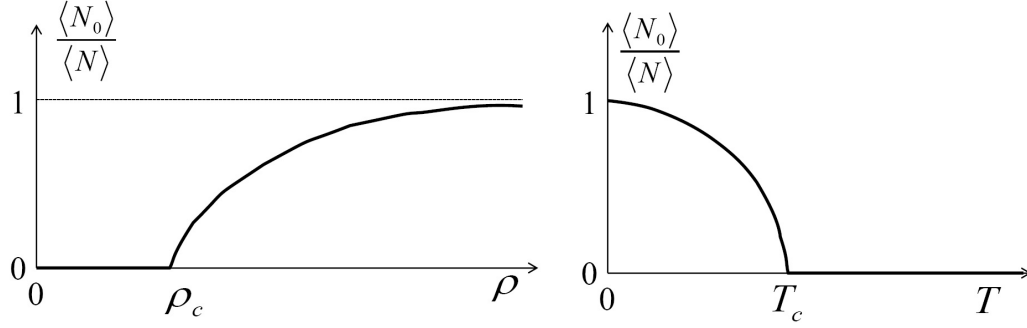
w którym $\zeta(z)$ jest funkcją zeta Riemanna, przy czym $\zeta(3/2) \approx 2.612$, znajdujemy

$$\rho_c = g \left(\frac{mk_B T}{2\pi\hbar^2} \right)^{3/2} \zeta(3/2). \quad (20)$$

- Czyżby gęstość bozonów nie mogła być większa niż ρ_c ? Owszem może, lecz jak to pogodzić z formułą (20)?
- Aby wyjaśnić przyczynę wystąpienia jakoby maksymalnej gęstości bozonów, trzeba by się cofnąć do wyprowadzenia wzorów (2) i (3). Okazuje się, że wtedy, gdy $\mu \rightarrow 0$, trzeba uwzględnić dodatkowo cząstki o zerowym pędzie, które nie wnoszą wkładu do energii układu, bo nie niosą energii kinetycznej.
- 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 (20). Podobnie będzie, jeśli przy ustalonej gęstości obniżymy temperaturę poniżej wartości krytycznej

$$T_c = \frac{2\pi\hbar^2}{mk_B} \left(\frac{\rho}{g\zeta(3/2)} \right)^{2/3}. \quad (21)$$

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



Rysunek 1: Względna liczba cząstek w kondensacie jako funkcja gęstości i temperatury.

- Jeśli gęstość bozonów przekracza wartość krytyczną (20), nadwyżka występuje jako kondensat - zbiór cząstek o zerowym pędzie. Ich względna liczba wynosi

$$\frac{\langle N_0 \rangle}{\langle N \rangle} = \begin{cases} 0, & \text{gdy } \rho < \rho_c, \\ 1 - \frac{\rho_c}{\rho} & \text{gdy } \rho > \rho_c. \end{cases} \quad (22)$$

- Zastępując ρ_c formułą (20) i wyliczywszy ρ z równania (21), wielkość kondensatu (22) wyraża się następująco

$$\frac{\langle N_0 \rangle}{\langle N \rangle} = \begin{cases} 0, & \text{gdy } T > T_c, \\ 1 - \left(\frac{T}{T_c}\right)^{3/2} & \text{gdy } T < T_c. \end{cases} \quad (23)$$

Zależności (22, 23) ilustruje Rys. 1. Jak widzimy, wszystkie cząstki gazu należą do kondensatu, gdy temperatura jest zerowa lub gęstość nieskończona. Do obu tych reżimów możemy zbliżać 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 (17) 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

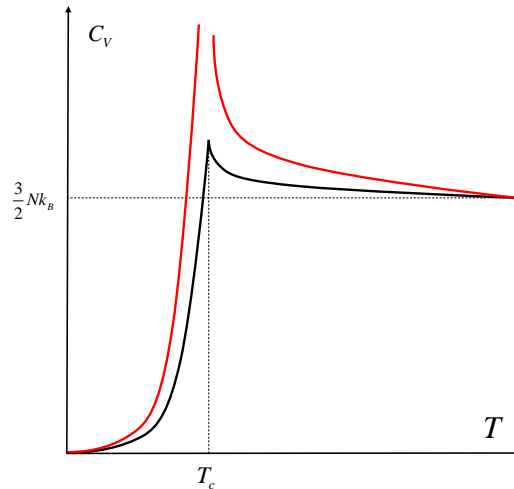
$$\varepsilon = g \int \frac{d^3p}{(2\pi\hbar)^3} \frac{\epsilon_{\mathbf{p}}}{e^{\beta\epsilon_{\mathbf{p}}} - 1} = \frac{g}{4\pi^2\hbar^3m} \int_0^\infty \frac{dp p^4}{e^{\frac{p^2}{2mk_B T}} - 1} = \frac{g(2mk_B T)^{5/2}}{4\pi^2\hbar^3m} \int_0^\infty \frac{dx x^4}{e^{x^2} - 1}. \quad (24)$$

Skorzystawszy ze wzoru

$$\int_0^\infty \frac{dx x^4}{e^{x^2} - 1} = \frac{3\sqrt{\pi}}{8} \zeta(5/2), \quad (25)$$

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

$$\varepsilon = \frac{3}{2} k_B T g \left(\frac{mk_B T}{2\pi\hbar^2} \right)^{3/2} \zeta(5/2). \quad (26)$$



Rysunek 2: Pojemność cieplna gazów bozonów jako funkcja temperatury

- Pojemność cieplna dla $T < T_c$ wynosi

$$C_V \equiv \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_V = \frac{15}{4} k_B g \left(\frac{m k_B T}{2\pi \hbar^2} \right)^{3/2} \zeta(5/2) V \quad (27)$$

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

- Wyliczenie pojemności cieplnej dla $T > T_c$ następuje z pewnymi trudnościami, gdyż nie można wyrazić całek ze wzorów (7, 8) poprzez funkcje elementarne. Trzeba więc stosować metody przybliżone, bądź przeprowadzić rachunki numeryczne.
- Rys. 2 pokazuje zależność C_V od T w pełnym zakresie temperatur. Pojemność cieplna idealnego gazu bozonów, oznaczona linią czarną, jest ciągła, lecz przy T_c nie jest funkcją gładką. Gdy $T \gg T_c$, pojemność cieplna jest równa w przybliżeniu wartości odpowiadającej klasycznemu gazowi idealnemu tj. $C_V = \frac{3}{2} N k_B$.
- 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.
- Jako przykład układu bozonów, w którym następuje kondensacja Bose-Einsteina, traktowano przez długie lata ciekły hel ^4He , ujawniający *nadciekłość* w temperaturze poniżej $T_c = 2.18$ 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 dobrym modelem ciekłego helu, bowiem oddziaływania, tak jak to się dzieje w cieczach, ogrywają znaczącą rolę i trudno je całkiem zignorować.
- Przejście fazowe ciekłego helu przy $T_c = 2.18$ K nazywane jest przejściem λ ze względu na charakterystyczne zachowanie pojemności cieplnej, której wykres pokazany na Rys. 2 czerwoną linią przypomina grecką literę λ . Ciepło to wykazuje rozbieżność przy $T = T_c$.