

WYKŁAD 20

Silnie zwyrodniałe gazy kwantowe

Statystyka nieoddziaływujących
gazów Bosego:
**kondensacja Bosego-
Einsteina**

- Przybliżenie przez gęstość stanów dla bosonów
- Własności potencjału chemicznego
- Kondensacja cząstek do stanu podstawowego
- Energia wewnętrzna kondensatu
- Równanie stanu i charakter przejścia fazowego
- Ciepło właściwe
- Porównanie z eksperymentem

Rozważymy obecnie własności silnie zwyrodniałego gazu bosonów o niezerowej masie spoczynkowej, dla którego liczba bosonów jest zachowana, np. ${}^4\text{He}$.

Gdy liczba cząstek nie jest zachowywana, termodynamika nieoddziaływujących bosonów jest bardzo prosta, bo znika potencjał chemiczny (patrz wykład dotyczący fononów i fotonów)

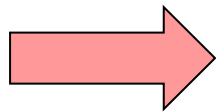
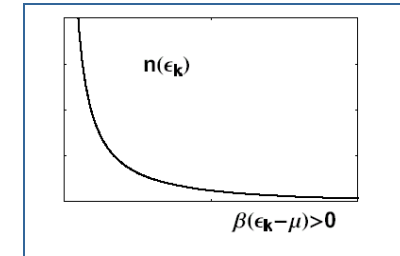
Jednak w układzie z **ustaloną liczbą cząstek** (w naszym przypadku – średniej liczby cząstek) ten, jakby się wydawało '*niewinny formalizm*' prowadzi do niezwykłych przewidywań, nie mających odpowiedników dla fermionów, czy fizyki klasycznej.

Założmy, że degeneracja związana ze spinem wynosi

$$\sigma = 2s + 1 \quad (s : \text{spin bosonu}).$$

oczywiście

$$n(\epsilon_k) = \frac{1}{e^{\beta(\epsilon_k - \mu)} - 1} \geq 0 \quad (\text{zawsze!}).$$



$$\mu \leq \epsilon_{min} (\equiv 0)$$

Zatem przy założeniu $\epsilon_{min} = 0$ dostajemy dla bosonów

$$\mu \leq 0 \quad \text{zawsze!}$$

Przypominam (wykład 15) :

w objętości $d^3\mathbf{x}d^3\mathbf{p}$ przestrzeni fazowej mamy $\frac{\sigma d^3\mathbf{x}d^3\mathbf{p}}{h^3}$ stanów (σ : degeneracja spinowa).

Jeśli dodatkowo kierunek pędu nie jest istotny, wtedy pędowa gęstość stanów

(wyciąkowana po objętości)dana jest przez $D(p)dp = \frac{\sigma V 4\pi p^2 dp}{h^3} = D(E)dE =$

$D(k)dk = D(\nu)d\nu = D(\omega)d\omega = D(\lambda)d\lambda$, gdzie

$$\mathbf{p} = \hbar\mathbf{k}, \quad \hbar = \frac{h}{2\pi}, \quad k \equiv |\mathbf{k}| = \frac{2\pi}{\lambda}, \quad E = \hbar\omega = \frac{p^2}{2m}, \quad \omega = 2\pi\nu.$$

W szczególności, dla bosonów:

$$\beta\Xi = \frac{\sigma V}{h^3} \int \ln(1 - e^{\beta(\mu - \frac{p^2}{2m})}) d^3\mathbf{p} = \frac{2\pi\sigma(2m)^{\frac{3}{2}}V}{h^3} \int \ln(1 - e^{\beta(\mu - E)}) \sqrt{E} dE$$

$$D(E)dE = \frac{2\pi\sigma(2m)^{\frac{3}{2}}V}{h^3} \sqrt{E} dE$$

Potencjał chemiczny wyliczymy, jak zwykle, z warunku na N :

$$N = \sum_{k, \sigma_k} n(\epsilon_k) = \sum_k \frac{\sigma}{e^{\beta(\epsilon_k - \mu)} - 1} = \frac{2\pi\sigma V}{h^3} (2m)^{3/2} \int_0^\infty \frac{\epsilon^{1/2} d\epsilon}{e^{\beta(\epsilon - \mu)} - 1}$$

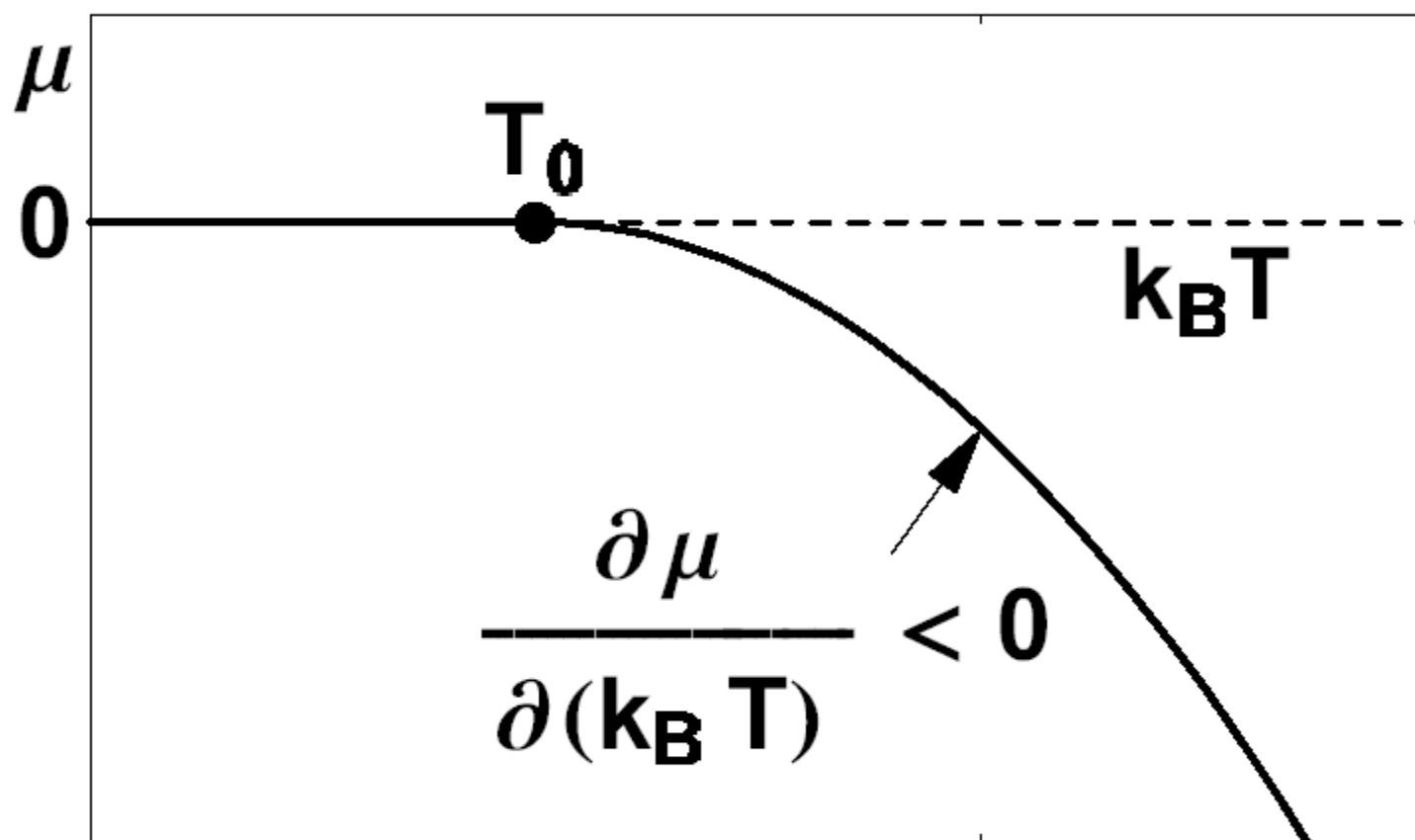
Zauważmy, że μ rośnie z malejącą temperaturą. Aby to zobaczyć wystarczy zróżniczkować

funkcję uwikłaną $N/V = \rho(\mu, k_B T)$ po temperaturze. Zakładając, że gęstość jest stała, dostajemy

$$\frac{\partial \rho}{\partial \mu} \frac{\partial \mu}{\partial k_B T} + \frac{\partial \rho}{\partial k_B T} = 0 \quad \Rightarrow \quad \frac{\partial \mu}{\partial k_B T} = - \frac{\frac{\partial \rho}{\partial k_B T}}{\frac{\partial \rho}{\partial \mu}}$$

$$\frac{\partial \mu}{\partial (k_B T)} = - \frac{\int_0^\infty \frac{\epsilon - \mu}{(k_B T)^2} \frac{e^{\beta(\epsilon - \mu)} \sqrt{\epsilon} d\epsilon}{(e^{\beta(\epsilon - \mu)} - 1)^2}}{\int_0^\infty \frac{1}{k_B T} \frac{e^{\beta(\epsilon - \mu)} \sqrt{\epsilon} d\epsilon}{(e^{\beta(\epsilon - \mu)} - 1)^2}}, \quad \Rightarrow \quad \frac{\partial \mu}{\partial (k_B T)} < 0$$

Stąd wnioskujemy, że jeśli dla danego układu znajdziemy dodatnią temperaturę T_0 dla której $\mu(T_0) = 0$, wtedy $\mu = 0$ dla wszystkich temperatur $T < T_0$.

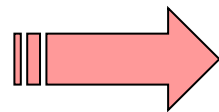


Istotnie, taka temperatura T_0 istnieje i można ją wyznaczyć kładąc $\mu = 0$ we wzorze

$$N = \sum_{k, \sigma_k} n(\epsilon_k) = \sum_k \frac{\sigma}{e^{\beta(\epsilon_k - \mu)} - 1} = \frac{2\pi\sigma V}{h^3} (2m)^{3/2} \int_0^\infty \frac{\epsilon^{1/2} d\epsilon}{e^{\beta(\epsilon - \mu)} - 1}.$$

Wtedy

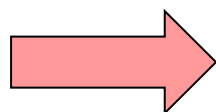
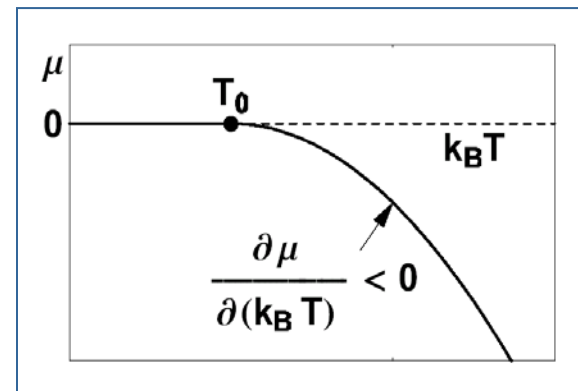
$$\begin{aligned} \rho &= N/V = \frac{2\pi\sigma}{h^3} (2m)^{3/2} \int_0^\infty \frac{\epsilon^{1/2} d\epsilon}{e^{\epsilon/k_B T_0} - 1} \\ &= 2\pi\sigma \left(\frac{2mk_B T_0}{h^2} \right)^{3/2} \underbrace{\int_0^\infty \frac{\sqrt{x} dx}{e^x - 1}}_{\Gamma(3/2)\zeta(3/2) \simeq 2.31} \end{aligned}$$



$$k_B T_0 \simeq \frac{3.32}{\sigma^{2/3}} \frac{\hbar^2}{m} \rho^{2/3} > 0.$$

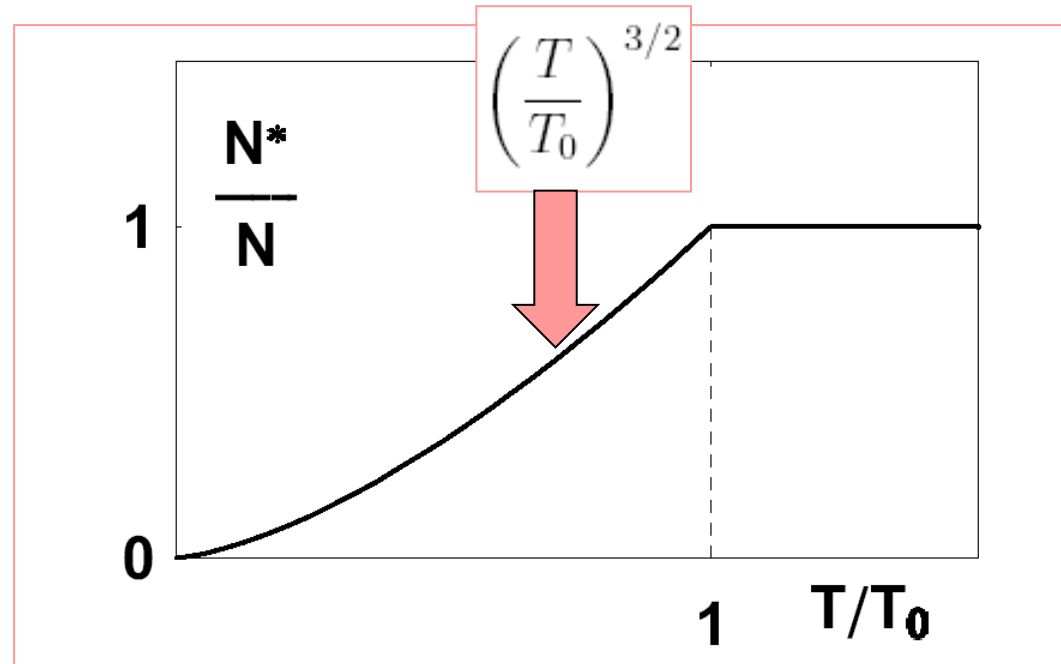
Jak wcześniej ustaliliśmy $\mu = 0$ dla T_0 oznacza $\mu = 0 \forall T < T_0$. Lecz przy $T < T_0$, warunek na N może być spełniony tylko dla **mniejszej liczby cząstek**

$$\begin{aligned}\rho &= N/V = \frac{2\pi\sigma}{h^3} (2m)^{3/2} \int_0^\infty \frac{\epsilon^{1/2} d\epsilon}{e^{\epsilon/k_B T_0} - 1} \\ &= 2\pi\sigma \left(\frac{2mk_B T_0}{h^2} \right)^{3/2} \underbrace{\int_0^\infty \frac{\sqrt{x} dx}{e^x - 1}}_{\Gamma(3/2)\zeta(3/2) \simeq 2.31}\end{aligned}$$



$$N^*(T) = \begin{cases} \left(\frac{T}{T_0} \right)^{3/2} N & (T < T_0) \\ N & (T \geq T_0) \end{cases}$$

$$N^*(T) = \begin{cases} \left(\frac{T}{T_0}\right)^{3/2} N & (T < T_0) \\ N & (T \geq T_0) \end{cases}$$



Co się dzieje z cząstkami ? Średnia liczba cząstek w układzie jest przecież stała i wynosi N . Gdzie są cząstki $N - N^*(T)$?

Co się dzieje z cząstkami ?

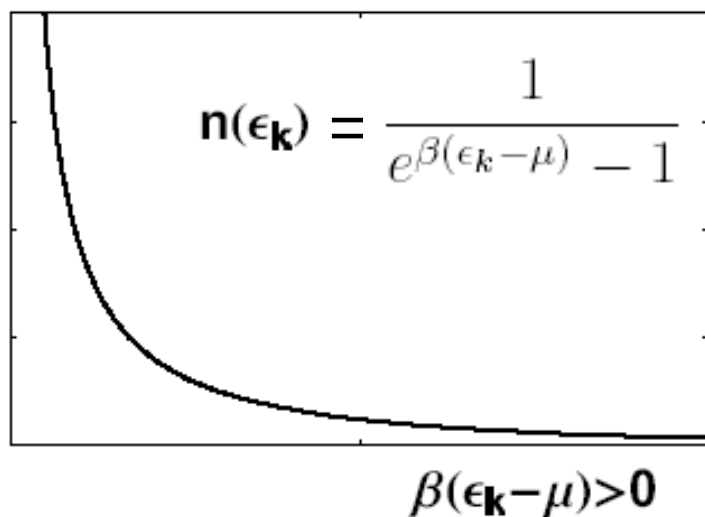
W tym celu przypatrzmy się jeszcze raz wzorowi na średnia liczbę cząstek:

$$N = \sigma \sum_k n(\epsilon_k) = \sum_{k, \sigma_k} \frac{1}{e^{\beta(\epsilon_k - \mu)} - 1}, \quad \text{który zastąpiliśmy przez:}$$

$$\frac{2\pi\sigma V}{h^3} (2m)^{3/2} \int_0^\infty \frac{\epsilon^{1/2} d\epsilon}{e^{\beta(\epsilon - \mu)} - 1}$$

Zatem jeśli cząstki "wylądowały" w stanie podstawowym o energii $\epsilon = 0$, wtedy wzór na N nie zliczyłby ich poprawnie. Rzeczywiście, to jest właśnie powód dla którego otrzymaliśmy $N^*(T) < N$.

Pokażemy to obecnie:



$$n(\epsilon_0) = \frac{1}{e^{\beta(\epsilon_0 - \mu)} - 1} \approx \frac{1}{\beta(\epsilon_0 - \mu)} \gg 1$$

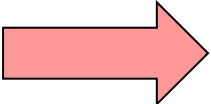
W szczególności $n(\epsilon_0)$ może być rzędu $\mathcal{O}(N)$, gdy $\beta(\epsilon_0 - \mu) \sim \mathcal{O}(N^{-1})$
 $\beta(\epsilon_0 - \mu) = \mathcal{O}(N^{-1})$. Jest to odzwierciedleniem faktu, że nic nie stoi na przeszkodzie
 aby wszystkie bosony były w stanie o minimum energii. Dla bosonów nie ma bowiem za-
 sady wykluczania jak w przypadku fermionów. Z drugiej strony, w przybliżeniu ciągłym,
 przyczynek do N wokół stanu podstawowego jest rzędu:

$$\tilde{n}_0 \sim V \int_0^{\epsilon_1} \frac{\epsilon^{1/2} d\epsilon}{e^{\beta(\epsilon - \mu)} - 1} \stackrel{\epsilon_1: \text{pierwszy stan wzbudzony}}{\simeq} V \int_0^{\epsilon_1} \frac{\epsilon^{1/2} d\epsilon}{\beta(\epsilon - \mu)} \lesssim V \int_0^{\epsilon_1} \frac{\epsilon^{1/2} d\epsilon}{\beta\epsilon} \sim V \epsilon_1^{1/2}.$$

$$\tilde{n}_0 \lesssim V \int_0^{\epsilon_1} \frac{\epsilon^{1/2} d\epsilon}{\beta \epsilon} \sim V \epsilon_1^{1/2}$$

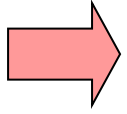
Jeśli teraz wziąć dla przykładu cząstkę swobodną w pudle:

$$\epsilon_{n_1 n_2 n_3} = \frac{p^2}{2m} = \frac{\hbar^2 k^2}{2m} = \frac{h^2}{8mV^{2/3}}(n_1^2 + n_2^2 + n_3^2),$$

 wtedy $\epsilon_1 \equiv \epsilon_{211} - \epsilon_{111} = \frac{h^2}{8mV^{2/3}}$

oraz $\tilde{n}_0 \sim V \cdot V^{-1/3} = V^{2/3} \sim N^{2/3}$

niezależnie od bliskości ϵ i μ (a więc *znika w granicy termodynamicznej*).



Stan podstawowy i jego obsadzenie muszą być *explicite* uwzględnione w formule na N :

$$N = \underbrace{\frac{\sigma}{e^{-\beta\mu} - 1}}_{N_0} + \frac{2\pi\sigma V}{h^3} (2m)^{3/2} \int_0^\infty \frac{\epsilon^{1/2} d\epsilon}{e^{\beta(\epsilon-\mu)} - 1}$$

Jeśli N_0 jest rzędu $\mathcal{O}(N)$ wtedy N_0/N nie znika w granicy termodynamicznej, w przeciwnym razie możemy zaniedbać.

Ktoś mógłby w tym momencie postawić zarzut, dlaczego nie zrobić podobnego rozumowania dla kolejnych stanów wzbudzonych; być może takie przyczynki też są rzędu $\mathcal{O}(N)$ do N . Otóż okazuje się, że nie: patrz dodatek

Rozwiązaniem paradoksu jest zastąpienie

$$N = \frac{2\pi\sigma V}{h^3} (2m)^{3/2} \int_0^\infty \frac{\epsilon^{1/2} d\epsilon}{e^{\beta(\epsilon-\mu)} - 1} \quad \text{przez}$$

$$N = \mathbf{N_0} + \underbrace{\frac{2\pi\sigma V}{h^3} (2m)^{3/2} \int_0^\infty \frac{\epsilon^{1/2} d\epsilon}{e^{\beta(\epsilon-\mu)} - 1}}_{N(T)} \quad \mathbf{N_0 \equiv N(\epsilon=0)}$$

w przypadku gdy $\mu=0$

Alternatywą mógłby być rachunek, gdzie sumowanie we wzorze $N = \sigma \sum_k n(\epsilon_k) = \sum_k \frac{1}{e^{\beta(\epsilon_k - \mu)} - 1}$,
przeprowadza się explicite po $k \equiv \{n_1, n_2, n_3\}$ z $\epsilon_{n_1 n_2 n_3} = \frac{h^2}{8mV^{2/3}}(n_1^2 + n_2^2 + n_3^2)$,

$$\boxed{\text{Dla } T < T_0}$$

$$n_0 \stackrel{\text{df}}{=} \frac{N_0}{N} \stackrel{\text{df}}{=} \frac{N - N^*(T)}{N} = \left[1 - \left(\frac{T}{T_0} \right)^{3/2} \right]$$

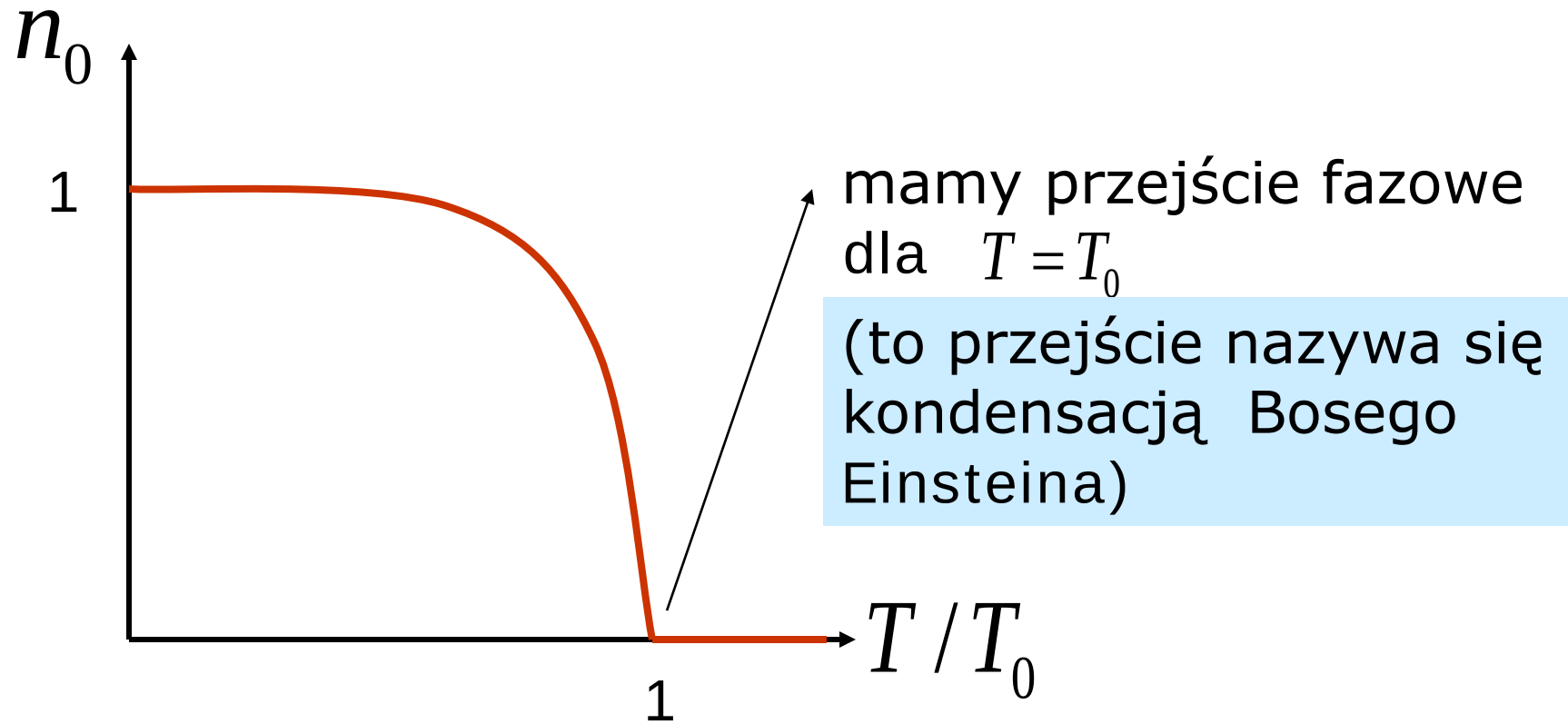
$$\boxed{\text{Dla } T > T_0 : n_0 = 0}$$

$$N = N^* = 2 \frac{\pi \sigma V}{h^3} (2m)^{3/2} \int_0^\infty \frac{\epsilon^{1/2}}{e^{\epsilon/k_B T - \beta \mu} - 1} d\epsilon = V \left(\frac{2 \pi m k_B T}{h^2} \right)^{3/2} \underbrace{\frac{2}{\sqrt{\pi}} \int_0^\infty \frac{x^{1/2}}{e^{x - \beta \mu} - 1} dx}_{\sum_{n=1}^\infty e^{n\beta \mu} / n^{3/2}}$$

ma rozwiązanie dla $\mu < 0$. W tym przypadku n_0 znika w granicy termodynamicznej. Stąd

$$n_0 = \left[1 - \left(\frac{T}{T_0}\right)^{3/2}\right], \quad T < T_0$$

$$= 0, \quad T > T_0$$

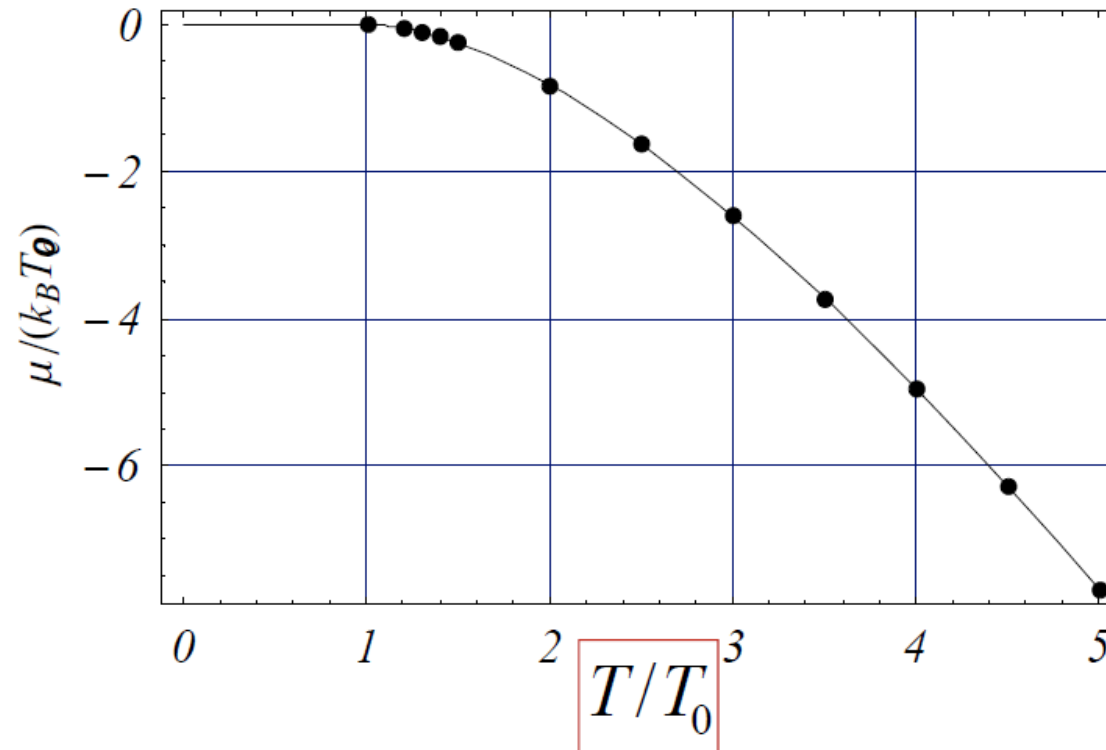


Jest to "kondensacja" molekuł w stanie podstawowym o pędzie $k=0$.

Funkcje termodynamiczne kondensatu

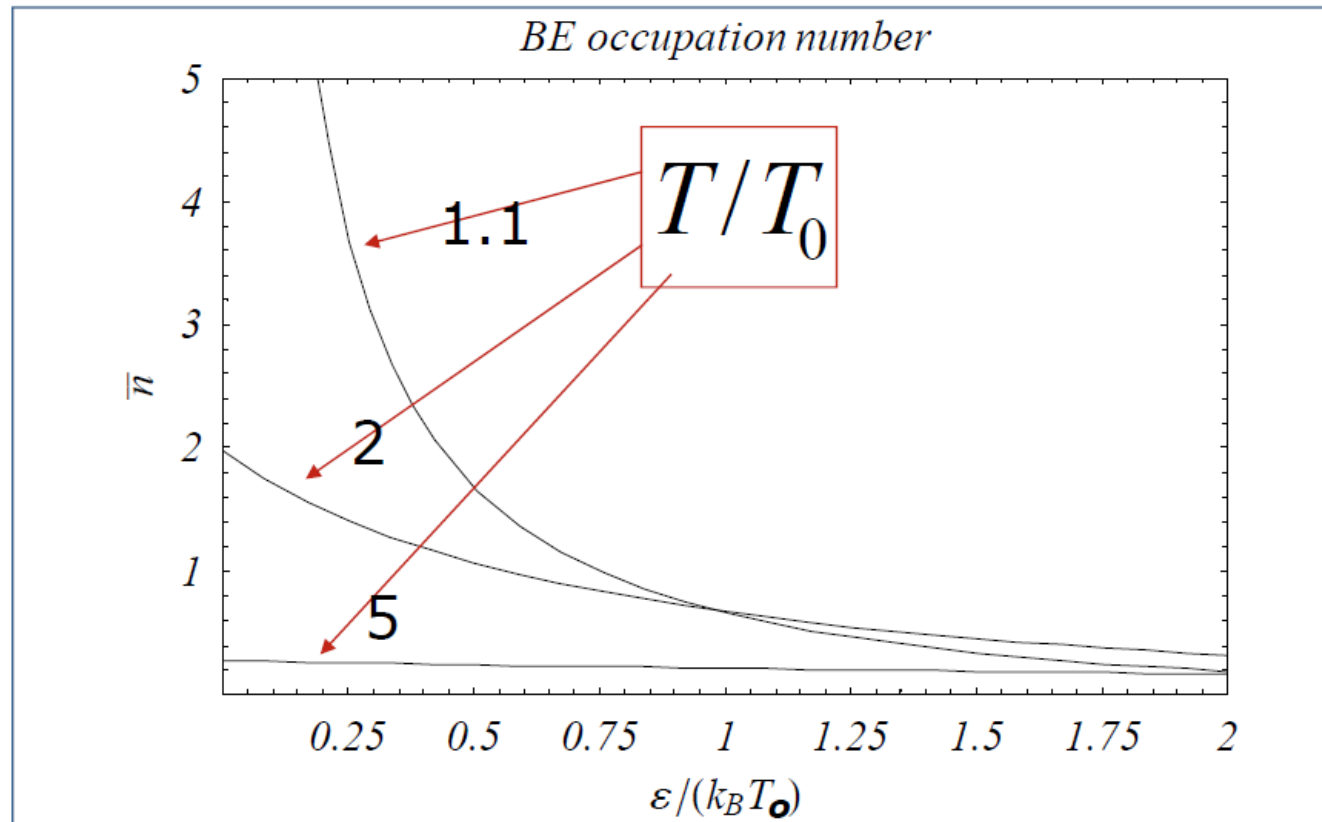
$$\rho = \frac{N}{V} = 2 \pi \sigma \left(\frac{2 m k_B T}{h^2} \right)^{3/2} \int_0^\infty \frac{x^{1/2}}{e^{x-\beta\mu} - 1} d\mathbf{x}$$

BE chemical potential



Obsadzenia poziomów w f-cji energii

$$\bar{n} \equiv n(\epsilon) = \frac{1}{e^{\beta(\epsilon-\mu)} \pm 1}$$



18

Energia wewnętrzna

$$E \equiv U = \sum_{\mathbf{k}, \sigma_{\mathbf{k}}} n(\epsilon_{\mathbf{k}}) \epsilon_{\mathbf{k}}$$

Przyczynęk dają jedynie cząstki o energii > 0

$$= \frac{2 \pi \sigma V}{h^3} (2 m)^{3/2} \int_0^{\infty} \epsilon \frac{\epsilon^{1/2}}{e^{(\epsilon - \mu) \beta} - 1} d\epsilon$$

$$= \frac{2 \pi \sigma V}{h^3} (2 m)^{3/2} (k_B T)^{5/2} \int_0^{\infty} \frac{x^{3/2}}{e^{x - \beta \mu} - 1} dx$$

$$\sim V T^{5/2} \quad (\text{dla } T \leq T_0)$$

Równanie stanu

$$p = \frac{2}{3} \left(\frac{2 \pi \sigma}{h^3} (2 m)^{3/2} (k_B T)^{5/2} \int_0^\infty \frac{x^{3/2}}{e^{x-\beta\mu} - 1} d\mathbf{x} \right)$$

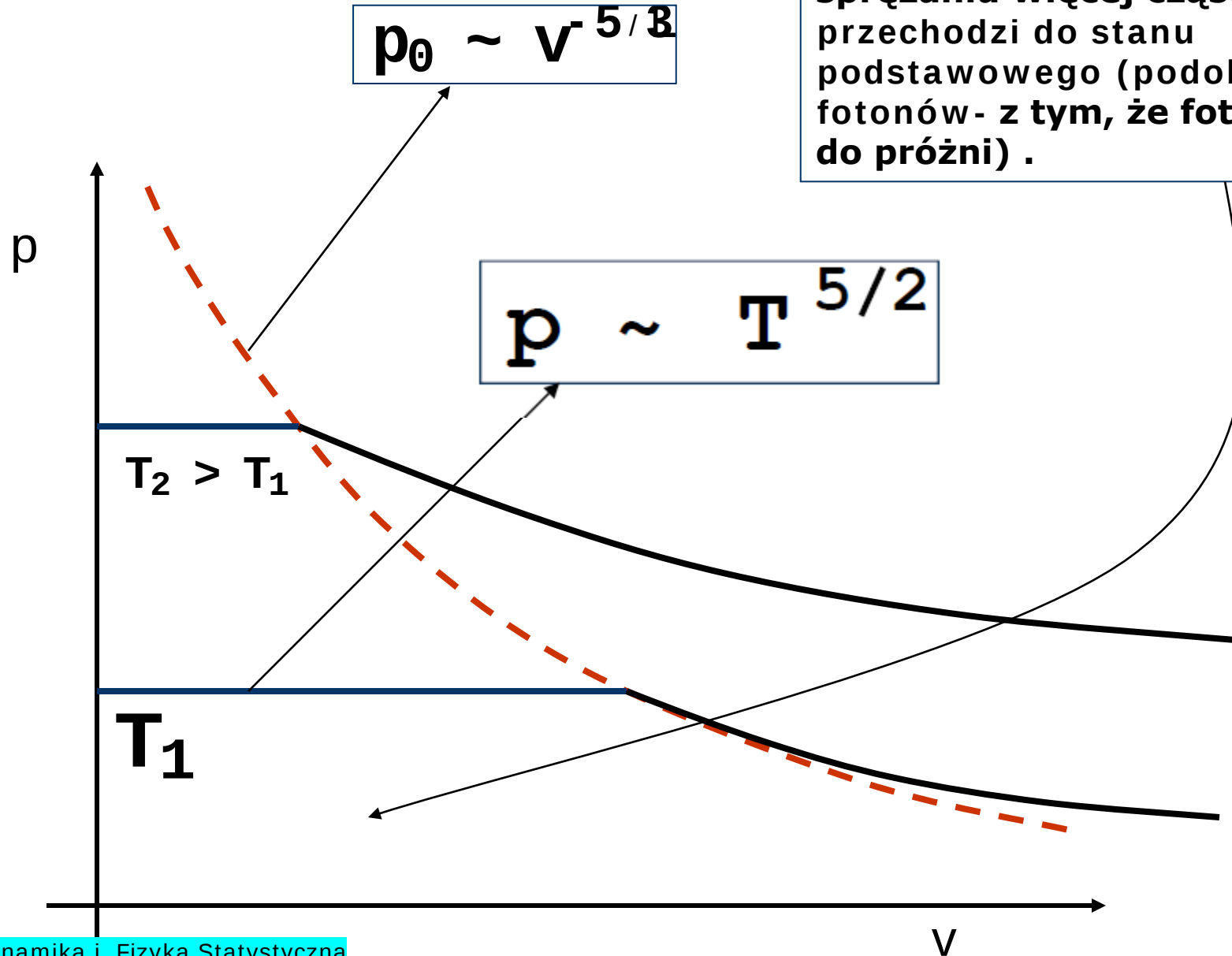
$$\sim T^{5/2} \quad (\text{dla } T \leq T_0; \text{ niezależnie od } V !)$$

$$\text{oraz wzdłuż } T = T_0 : \quad T_0 \sim \rho^{2/3} \sim v^{-2/3} \\ \Rightarrow p_0 \sim v^{-5/3}$$

$$\rho = \frac{N}{V} = 2 \pi \sigma \left(\frac{2 m k_B T}{h^2} \right)^{3/2} \int_0^\infty \frac{x^{1/2}}{e^{x-\beta\mu} - 1} d\mathbf{x}$$

20

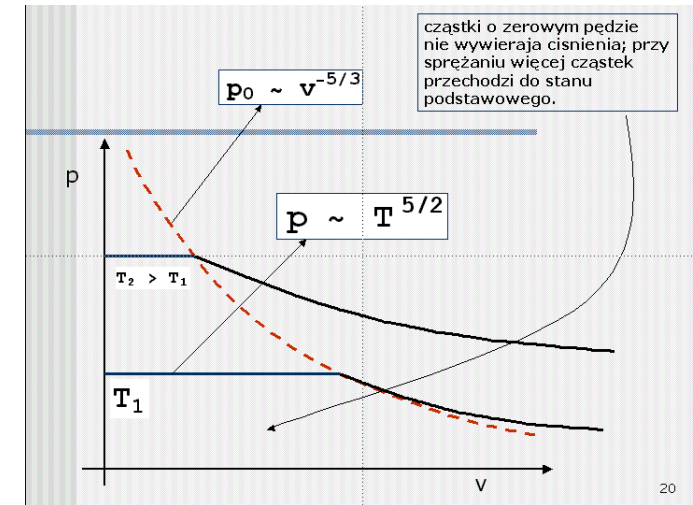
cząstki o zerowym pędzie
nie wywierają ciśnienia; przy
sprężaniu więcej cząstek
przechodzi do stanu
podstawowego (podobnie jak dla
fotonów - z tym, że fotony anihilowały
do próżni) .



KBE jest przejściem I-szego rodzaju

$$\left(\frac{dp}{dT}\right)_{\text{wzdłuż krz. współ.}} = \frac{\Delta H}{T_0 \Delta V} \quad (\text{r. Clapeyrona})$$

$$\Rightarrow \Delta H \neq 0$$



Jest to dosyć niezwykle przejście fazowe I-szego rodzaju, ponieważ kondensat nie ma objętości, a zatem system ma jednorodną makroskopową gęstość, a nie dwie różne gęstości jak np. dla cieczy i gazu.

Kondensacja zachodzi w przestrzeni pędów, ponieważ wszystkie cząstki kondensatu mają zerowy pęd.

Ciepło właściwe

$$C_V = \left(\frac{\partial E}{\partial T} \right)_V \sim T^{3/2} \quad T < T_0$$

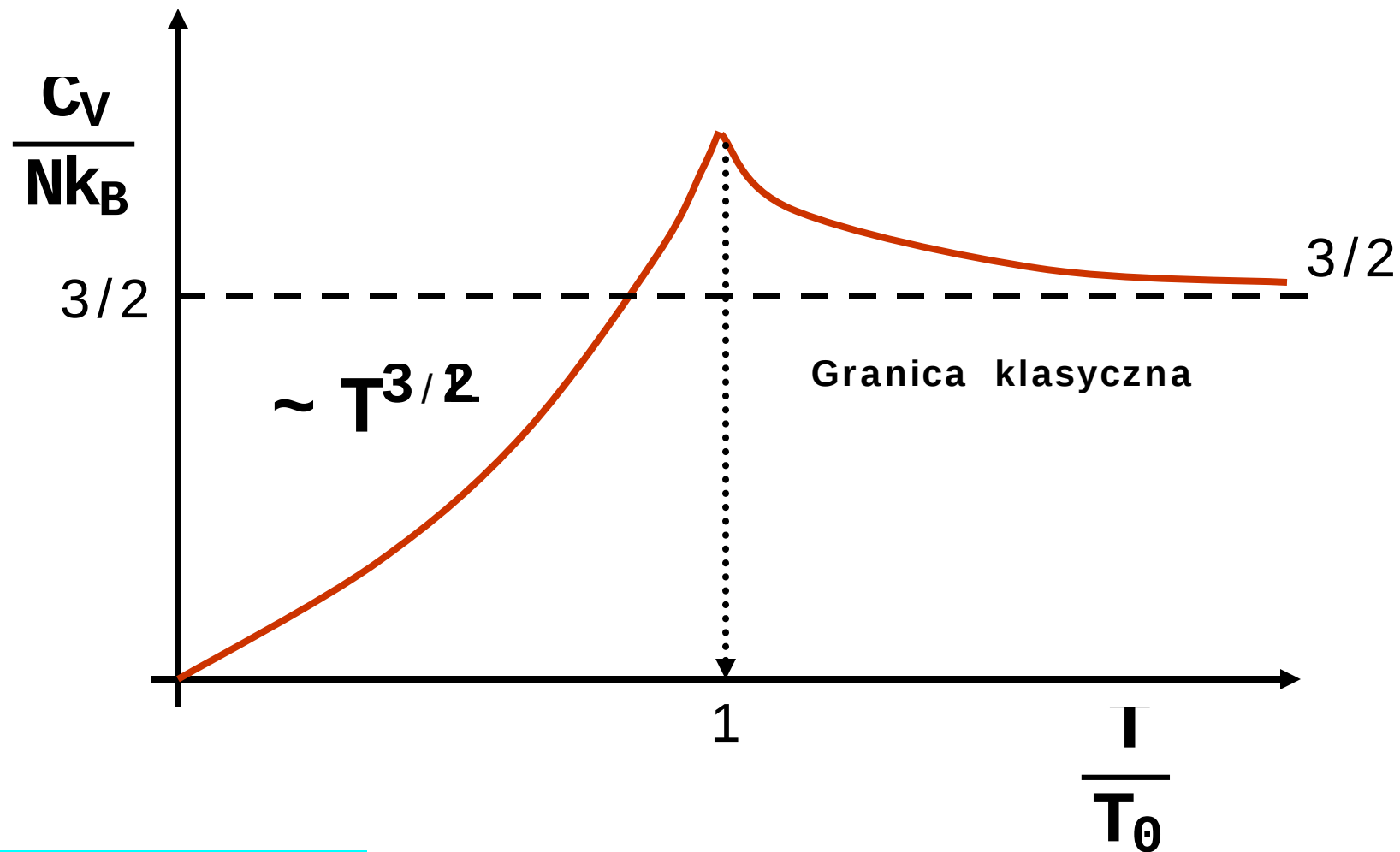
$$C_V (T = T_0) \simeq 1.925 k_B N > \frac{3}{2} k_B N \quad (T \rightarrow \infty)$$

$$\left(\frac{\partial C_V}{\partial T} \right)_{V, T \rightarrow T_0^-} = 2.89 \frac{N k_B}{T_0} \quad (T < T_0)$$

$$\left(\frac{\partial C_V}{\partial T} \right)_{V, T \rightarrow T_0^+} = -0.77 \frac{N k_B}{T_0} \quad (T > T_0)$$

Zatem w cieple właściwym mamy ostrze
w temperaturze $T = T_0$.

KBE - przewidziana przez Einsteina w 1924:

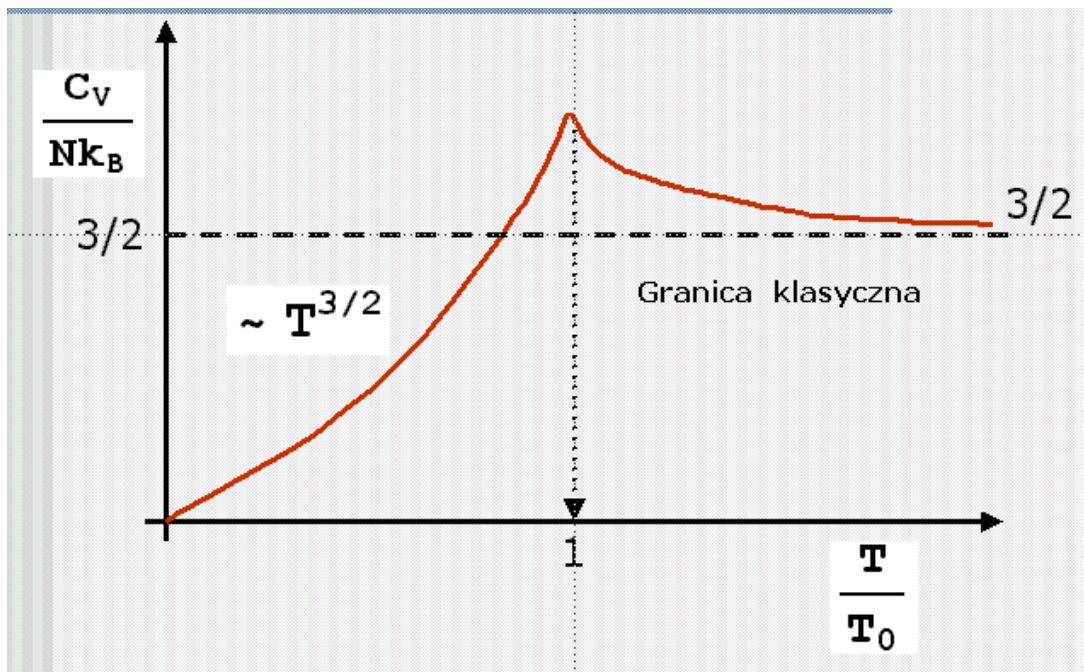


Nadpłynność w ciekłym helu ^4He ma związek z KBE:

- Dla $T = 4.22\text{K}$ ^4He staje się cieczą
- Dla $T_0 = 2.17$ ^4He staje się nadciekły
- London w 1938 zaproponował, że nadciekłość to KBE

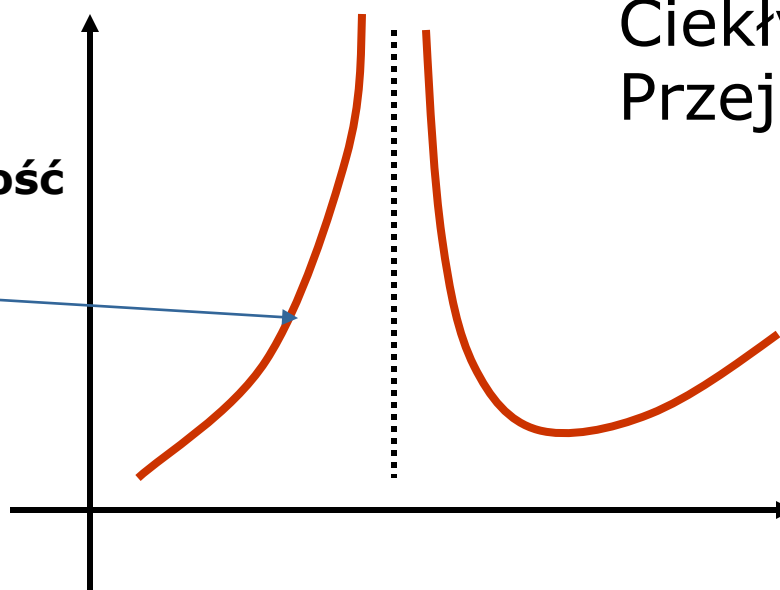
Z modelu nieoddziaływujących bosonów
 $T_0 = 3.15\text{ K}$

Stan nadciekły jest daleki od stanu nieoddz. bosonów, frakcja nadciekła nie dąży do 100%, a stabilizuje się wokół znacznie mniejszych wartości ($\sim 10\%$)



KBE

- Logarytmiczna rozbieżność
- Maleje jak T^3



Ciekły hel:
Przejście λ

W 1995 zrobiono prawdziwą KBE
dla ultrazimnego gazu atomów rubidu o małej
gęstości, zamkniętych w atomowych pułapkach.

$$M = 87 \text{ jm}$$

$$T_0 = 8.57 * 10^{-8}$$

$$\text{średnia odległość} = 4641.6 \text{ Å}$$

Koniec

DODATEK

Dowód, że obsadzenie stanów wzbudzonych znika w granicy termodynamicznej:

np. $n(\epsilon_1) \equiv n(\epsilon_{211} - \epsilon_{111}) = \frac{\sigma}{e^{\beta(\epsilon_1 - \mu)} - 1} \approx \frac{\sigma}{\beta(\epsilon_1 - \mu)}$

ale

$$\beta(\epsilon_1 - \mu) = \beta(\epsilon_0 - \mu) + \beta(\epsilon_1 - \epsilon_0) \gtrsim \beta(\epsilon_1 - \epsilon_0)$$
$$\simeq V^{-2/3} \simeq N^{-2/3}$$

$\Rightarrow n(\epsilon_1) \lesssim N^{2/3}$, w więc znika w granicy term.