

# Elementy fizyki statystycznej

Rozkłady statystyczne klasyczne i kwantowe

Wybrane własności gazu złożonego z jednakowych fermionów na przykładzie gazu elektronów w metalu

Kondensacja Bosego-Einsteina w gazie złożonym z jednakowych bozonów (dla zainteresowanych)

# Rozkłady statystyczne klasyczne i kwantowe

# Fizyka statystyczna

Zajmuje się badaniem układów złożonych z bardzo wielu obiektów (cząstek). Przy pomocy metod fizyki statystycznej można uzyskać informacje o średnich wartościach mikroskopowych wielkości fizycznych (takich jak położenie, pęd, energia kinetyczna) charakteryzujących stan poszczególnych cząstek i uzależnić od nich wielkości makroskopowe charakteryzujące stan całego układu takie jak np. jego energia wewnętrzna, ciśnienie, temperatura.

Praktyczny pomiar wielkości mikroskopowych dla wszystkich cząstek nie jest możliwy z uwagi m.in. na ogromną ilość cząstek wchodzących w skład układu. Mechanika kwantowa narzuca dodatkowe ograniczenia na pomiar mikroskopowych wielkości fizycznych na skutek zasady nieoznaczoności oraz nierozróżnialności jednakowych cząstek

## Podstawowe pojęcia fizyki statystycznej

Stan mikroskopowy (mikrostan)—stan układu opisany poprzez podanie maksymalnej informacji o stanie w jakim znajduje się każda z cząstek układu.

W fizyce klasycznej do jego scharakteryzowania niezbędne jest podanie informacji o położeniach i pędach wszystkich cząstek układu.

W mechanice kwantowej określa się go poprzez podanie wartości własnych wszystkich komutujących ze sobą operatorów wielkości fizycznych (które można jednocześnie zmierzyć), przy pomocy których można opisać stan w jakim znajdują się cząstki. Dla cząstek swobodnych nieoddziałujących ze sobą mogą to być składowe wektora pędu oraz rzut spinu na oś OZ.

Stan makroskopowy (makrostan)— stan układu określony poprzez podanie wartości wszystkich parametrów makroskopowych charakteryzujących stan układu. Jednemu stanowi makroskopowemu może odpowiadać kilka stanów mikroskopowych.

## Pomiar wielkości makroskopowych

W pomiarze wielkości makroskopowej  $X$  mierzymy zawsze wielkości uśrednione po pewnym przedziale czasu  $T$ , przy czym czas  $T$  jest na tyle długi że wynik w stanie stacjonarnym w zasadzie nie zależy od tego czasu

$$\langle X \rangle = \frac{1}{T} \int_0^T X(t) dt$$

W fizyce statystycznej zakłada się że średnią po czasie można zastąpić przez średnią po możliwych stanach mikroskopowych  $Q$  w jakich może znajdować się układ.

$$\langle X \rangle = \sum_Q P(Q) X(Q)$$

$P(Q)$ - prawdopodobieństwo tego iż układ znajduje się w stanie mikroskopowym  $Q$

$X(Q)$  –wartość zmiennej  $X$  w  $Q$ -tym stanie mikroskopowym

Wielkości  $P(Q)$  są określone przez rozkłady statystyczne opisujące zbiór obiektów (cząstek) wchodzących w skład układu

## Rozkład mikrokanoniczny

Opisuje układ odizolowany od otoczenia o stałej liczbie cząstek, nie wymieniający z otoczeniem także energii.

Przyjmuje się iż wszystkie stany mikroskopowe dopuszczalne przez warunki zewnętrzne są jednakowo prawdopodobne

Dla takich stanów  $P(Q) = \frac{1}{\sum_Q 1} = \frac{1}{N}$

gdzie sumowanie obejmuje wszystkie dopuszczalne stany mikroskopowe,  $N$ -liczba dopuszczalnych stanów mikroskopowych

Prawdopodobieństwo wystąpienia konkretnego stanu makroskopowego jest wprost proporcjonalne do liczby stanów mikroskopowych go realizujących (w których wielkości makroskopowe przyjmują wartości charakterystyczne dla danego stanu makroskopowego)

Wprowadzamy funkcję  $W(x)$  zwaną prawdopodobieństwem termodynamicznym określającą liczbę dozwolonych stanów mikroskopowych, dla których zmienna  $X$  przyjmuje wartość  $x$  a także funkcję  $P(x)$  określającą prawdopodobieństwo tego iż zmienna  $X$  przyjmie wartość  $x$ , daną wzorem

$$P(X = x) = \frac{W(X = x)}{\sum_x W(X = x)} = \frac{W(X = x)}{N}$$

Określamy średnią wartość wielkości  $X$  ze wzoru

$$\langle X \rangle = \sum_x x P(x) = \frac{\sum_x W(x) x}{\sum_x W(x)}$$

Sumowanie obejmuje wszystkie wartości jakie może przyjmować zmienna  $X$ . W przypadku gdy  $X$  przyjmuje wartości ze zbioru ciągłego trzeba sumę zastąpić całką

$$\langle X \rangle = \frac{\int_{-\infty}^{\infty} W(x) x dx}{\int_{-\infty}^{\infty} W(x) dx}$$

a  $W(x)dx$  określa liczbę mikrostanów dla których zmienna  $X$  przyjmuje wartości z przedziału  $(x, x + dx)$  (lub też w przypadku cząstek klasycznych objętość przestrzeni fazowej dla której spełniony jest ten warunek).

# Entropia

Dla dowolnego stanu makroskopowego można wprowadzić entropię równą

$$S = k_B \ln W(x) \quad k_B\text{-stała Boltzmanna, } k_B=1,38 \cdot 10^{-23} \text{ J/K.}$$

$W(x)$ -liczba stanów mikroskopowych realizujących dany stan makroskopowy w którym pewna wielkość makroskopowa  $X$  (np. energia) osiąga wartość  $x$  (prawdopodobieństwo termodynamiczne).

Entropia osiąga maksimum dla  $x$  odpowiadającym takim stanom makroskopowym, którym odpowiada największa liczba stanów mikroskopowych.

Układ izolowany dąży zawsze do osiągnięcia stanu o maksymalnej entropii. Dla układu złożonego z dwóch niezależnych od siebie podukładów mamy

$$W = W_1 W_2$$

A zatem entropia jest wielkością addytywną

$$S = S_1 + S_2$$



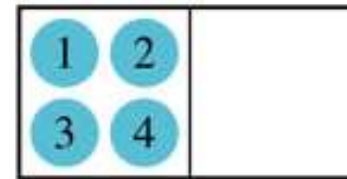
Przykład z fizyki klasycznej, kiedy zakładamy iż układ składa się z 4 cząstek, które są rozróżnialne. Mogą znajdować się one w dwóch stanach (w dwóch pudełkach). Makrostan jest określony poprzez liczbę cząstek w każdym ze stanów (pudełek) np. może do jego wyznaczenia służyć  $X$ -liczba określająca liczbę cząstek w 1 stanie (pudełku) przybierająca wartości ze zbioru  $X=0,1,2,3,4$ . Mikrostan jest określony przez określenie położenia każdej z 4 cząstek. Ilość makrostanów = 5, ilość mikrostanów = 16

| nr<br>makrostanu | Ilość cząstek w stanie (pudełku) |   | Liczba mikrostanów<br>realizujących stan<br>makroskopowy             | Prawdopodobieństwo<br>stanu makroskopowego |
|------------------|----------------------------------|---|----------------------------------------------------------------------|--------------------------------------------|
|                  | 1                                | 2 |                                                                      |                                            |
| I                | 4                                | 0 | $W(X=4) = \binom{4}{4} = \frac{4!}{4!0!} = 1$                        | $P(X=4) = 1/16$                            |
| II               | 3                                | 1 | $W(X=3) = \binom{4}{3} = \frac{4!}{3!1!} = \frac{24}{6 \cdot 1} = 4$ | $P(X=3) = 4/16$                            |
| III              | 2                                | 2 | $W(X=2) = \binom{4}{2} = \frac{4!}{2!2!} = \frac{24}{2 \cdot 2} = 6$ | $P(X=2) = 6/16$                            |
| IV               | 1                                | 3 | $W(X=1) = \binom{4}{1} = \frac{4!}{1!3!} = \frac{24}{1 \cdot 6} = 4$ | $P(X=1) = 4/16$                            |
| V                | 0                                | 4 | $W(X=0) = \binom{4}{0} = \frac{4!}{0!4!} = 1$                        | $P(X=0) = 1/16$                            |

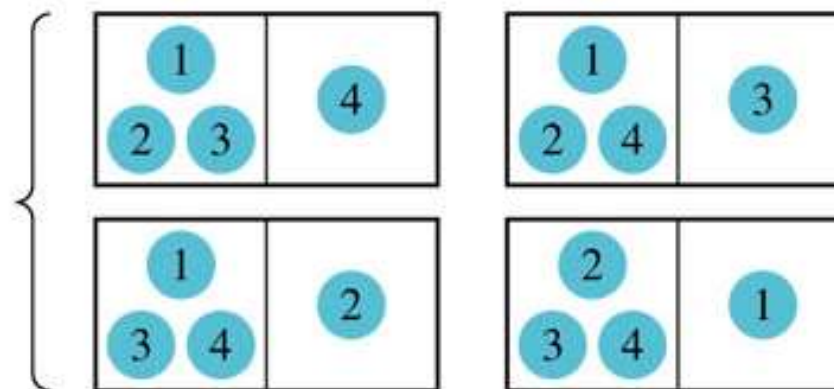
Numer makrostanu

Mikrostaný

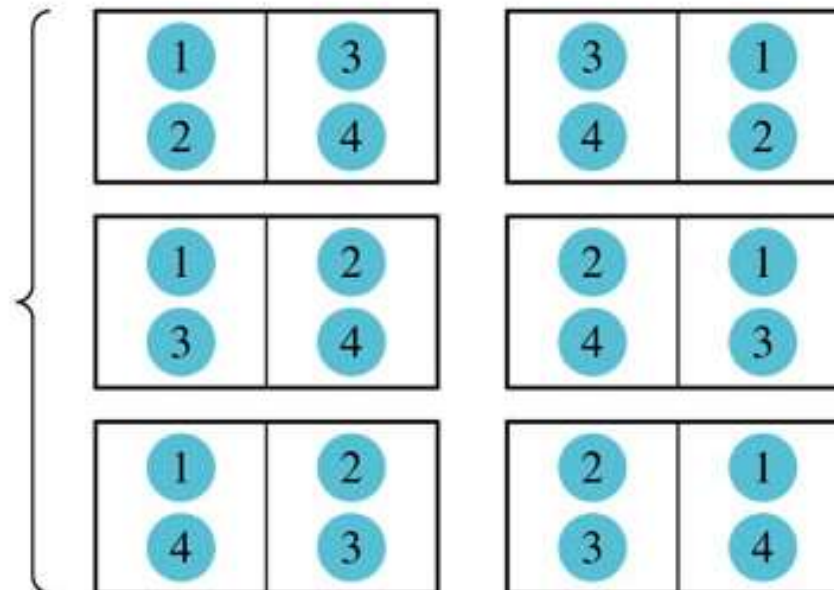
I  $W = 1$



II  $W = 4$



III  $W = 6$



Największym prawdopodobieństwem charakteryzuje się stan makroskopowy, któremu odpowiada równy podział cząstek pomiędzy obydwa stany (pudełka).

Różnice między prawdopodobieństwami wystąpienia makrostanów charakteryzujących się w miarę równomiernym podziałem cząstek pomiędzy obydwa stany (pudełka), a makrostanami dla których podział ten jest wyraźnie nierównomierny rosną ze wzrostem liczby cząstek.

Prawdopodobieństwo termodynamiczne zależy od tego czy rozpatrywany układ składa się z cząstek rozróżnialnych, czy też nierozróżnialnych. W tym drugim przypadku przyjmuje inne wartości w przypadku gdy cząstkami tymi są bozony, a inne gdy są nimi fermiony.

Rozpatrzmy układ złożony z 2 rozróżnialnych cząstek klasycznych oznaczonych literami  $a$  i  $b$ , z których każda może znaleźć się w jednym z 3 stanów oznaczonych cyframi 1,2,3. Stany makroskopowe różnią się ilością cząstek w każdym ze stanów, zaś stan mikroskopowy określamy poprzez ustalenie w jakim stanie znajduje się każda z cząstek.

| Nr makrostanu | nr<br>mikrostanu | podział cząstek między stany |     |     |
|---------------|------------------|------------------------------|-----|-----|
|               |                  | 1                            | 2   | 3   |
| I             | 1                | a,b                          | -   | -   |
| II            | 2                | -                            | a,b | -   |
| III           | 3                | -                            | -   | a,b |
| IV            | 4                | a                            | b   | -   |
|               | 5                | b                            | a   | -   |
| V             | 6                | a                            | -   | b   |
|               | 7                | b                            | -   | a   |
| VI            | 8                | -                            | a   | b   |
|               | 9                | -                            | b   | a   |

Makrostanom I, II, III (w których obie cząstki są w tym samym stanie) odpowiada 1 mikrostan, zaś makrostanom IV, V i VI (w którym cząstki są w różnych stanach) odpowiadają 2 mikrostany. Prawdopodobieństwo wystąpienia makrostanów IV,V,VI jest równe  $2/9$ . Jest ono dwukrotnie większe niż makrostanów I,II,II, dla których jest ono równe  $1/9$

Gdyby omawiane cząstki były **jednakowymi bozonami** to każdy ze stanów makroskopowych odpowiadał by jednemu stanowi mikroskopowemu i prawdopodobieństwo wystąpienia układu w każdym z nich byłoby jednakowe i równe  $1/6$ . Znaczącemu podwyższeniu uległo by więc prawdopodobieństwo makrostanów I, II i III, w których wszystkie bozony znajdą się w jednym stanie

podział cząstek między stany

| Nr makrostanu | nr mikrostanu | 1   | 2   | 3   |
|---------------|---------------|-----|-----|-----|
| I             | 1             | x,x | -   | -   |
| II            | 2             | -   | x,x | -   |
| III           | 3             | -   | -   | x,x |
| IV            | 4             | x   | x   | -   |
| V             | 5             | x   | -   | x   |
| VI            | 6             | -   | x   | x   |

Gdyby omawiane cząstki były **jednakowymi fermionami** to makrostany I,II,III nie mogły by być zrealizowane, zaś dla pozostałych makrostanów prawdopodobieństwo ich wystąpienia byłoby jednakowe i równe  $1/3$

# Rozkład kanoniczny

Opisuje układy o stałej liczbie **rozzróżnialnych** cząstek **mogące wymieniać energię z otoczeniem (rozkład klasyczny)**.

Prawdopodobieństwo znalezienia układu w stanach mikroskopowych różniących się energią nie jest jednakowe. Prawdopodobieństwo iż układ znajdzie się w konkretnym stanie mikroskopowym  $Q$  o energii  $E(Q) = \varepsilon$  jest opisane

**rozkładem Boltzmann**a i wynosi

$$P(Q(E = \varepsilon)) = \text{const} \exp\left(\frac{-\varepsilon}{k_B T}\right) = \frac{\exp\left(\frac{-\varepsilon}{k_B T}\right)}{\sum_Q \exp\left(\frac{-E(Q)}{k_B T}\right)} = \frac{\exp(-\beta \varepsilon)}{\sum_Q \exp(-\beta E(Q))}$$

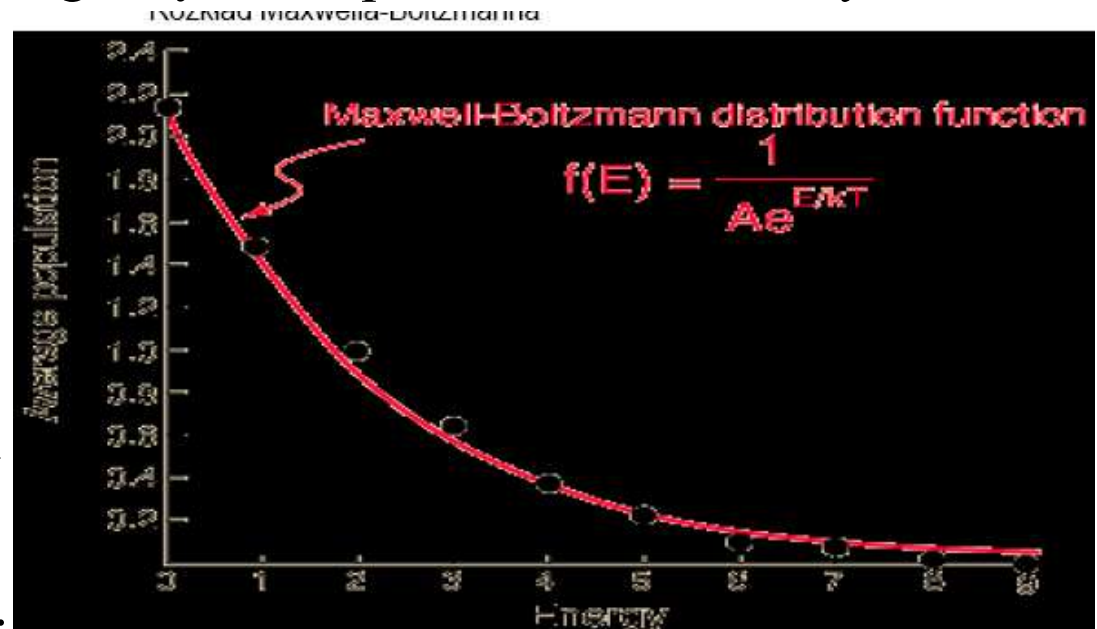
$$\beta = \frac{1}{k_B T}$$
$$k_B = 1,38 \cdot 10^{-23} \text{ J / K}$$

-stała Boltzmann

Uwaga: Istnieje możliwość iż tej samej energii będzie odpowiadać kilka różnych stanów mikroskopowych.

Tym samym wzorem można opisać także prawdopodobieństwo tego iż cząstka wchodząca w skład układu złożonego z bezpośrednio nie oddziałujących cząstek będzie znajdować się w stanie  $Q$  o energii  $\varepsilon$  przy czym  $E(Q)$  będzie oznaczać energie tej cząstki gdy układ znajduje się w stanie  $Q$ .

Liczba cząstek w stanie  $Q$  jest proporcjonalna do tego prawdopodobieństwa (dodatek 1).



## Rozkład Fermiego-Diraca

Służy do opisu układów złożonych z **nirozróżnialnych jednakowych fermionów (rozkład kwantowy)**, dla których liczba  $s$  opisująca kwadrat spinu przyjmuje wielkości będące nieparzystymi wielokrotnościami liczby  $\frac{1}{2}$ , **mogących wymieniać energię z otoczeniem**.

Średnia ilość fermionów znajdujących się w  $i$ -tym stanie kwantowym o energii  $\varepsilon_i$  jest równa (dodatek 1)

$$N_i = \frac{1}{e^{\frac{(\varepsilon_i - \mu)}{k_B T}} + 1} \stackrel{\text{ozn.}}{=} f_{FD}(\varepsilon) = \frac{1}{e^{\frac{(\varepsilon - \mu)}{k_B T}} + 1} \quad (*)$$

Wielkość tą można traktować jako funkcję  $f_{FD}(\varepsilon)$  energii cząstki  $\varepsilon_i = \varepsilon$  i nazywać funkcją rozkładu Fermiego-Diraca. Wartość potencjału chemicznego  $\mu$  można określić z warunku iż suma średnich ilości fermionów we wszystkich stanach kwantowych musi być równa liczbie fermionów  $N$  w układzie

$$N = \sum_i N_i = \sum_i \frac{1}{\exp\left(\frac{(\varepsilon_i - \mu)}{k_B T}\right) + 1}$$

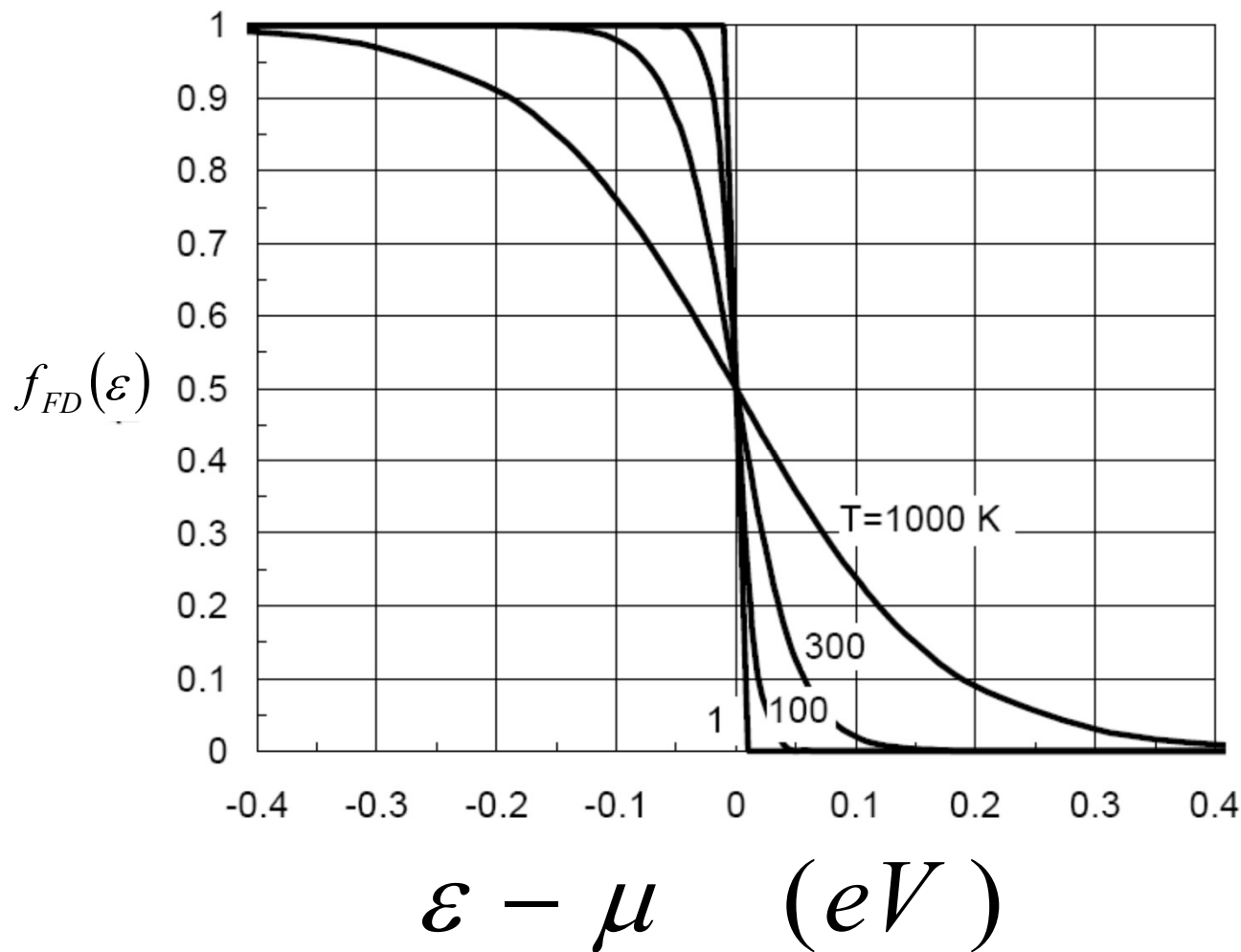
Energię układu można określić jako

$$U = \sum_i N_i \varepsilon_i = \sum_i \frac{\varepsilon_i}{e^{\frac{(\varepsilon_i - \mu)}{k_B T}} + 1}$$

Uwaga: Istnieje możliwość iż tej samej energii będzie odpowiadać kilka różnych stanów mikroskopowych. Ilość cząstek określona wzorem (\*) opisuje każdy z tych stanów oddzielnie.

$$f_{FD}(\varepsilon) = \frac{1}{\exp\left(\frac{\varepsilon - \mu}{k_B T}\right) + 1}$$

Z uwagi na fakt iż  $N_i$  może przybierać wartości z zakresu  $\langle 0,1 \rangle$  można traktować wielkość określoną powyżej jako prawdopodobieństwo obsadzenia stanu o energii  $\varepsilon_i$  przez fermion



W temperaturze  $T=0$  K wszystkie stany o energiach mniejszych od  $\mu$  są obsadzone  $N_i=1$ , a stany o energiach większych od  $\mu$  są puste  $N_i=0$ . W temperaturach wyższych rozkład Fermiego-Diraca ulega rozmyciu, a wartość potencjału chemicznego  $\mu$  określanego w przypadku gazu elektronowego mianem energii Fermiego zwykle nieznacznie obniża się. Zawsze

$$f_{FD}(\varepsilon = \mu) = \frac{1}{2}$$

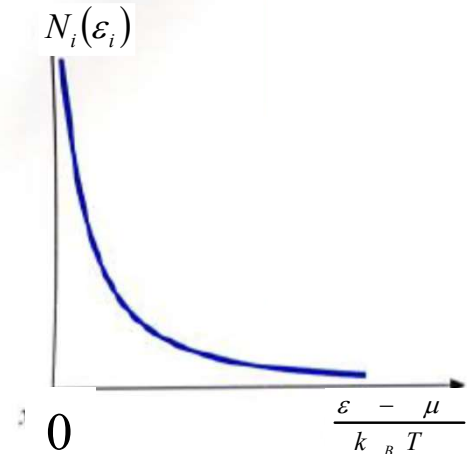


## Rozkład Bosego-Einsteina

Służy do opisu układów złożonych z nierozróżnialnych cząstek kwantowych bozonów, dla których liczba  $s$  opisująca kwadrat spinu przyjmuje wartości będące liczbami naturalnymi (łącznie z zerem).

Można pokazać (dodatek 1) iż średnia ilość bozonów w  $i$ -tym stanie kwantowym o energii  $\varepsilon_i$  jest równa

$$N_i(\varepsilon_i) = \frac{1}{\exp\left(\frac{\varepsilon_i - \mu}{k_B T}\right) - 1} \stackrel{\text{ozn.}}{=} f_B(\varepsilon) = \frac{1}{\exp\left(\frac{\varepsilon - \mu}{k_B T}\right) - 1} \quad (*)$$



Liczba ta może być dowolnie duża. Zakładamy przy tym iż energia cząstki nie może być mniejsza od potencjału chemicznego( aby nie  $N_i$  nie było ujemne).

Wartość potencjału chemicznego  $\mu$  można określić w zasadzie z warunku iż suma średnich ilości bozonów we wszystkich stanach kwantowych musi być równa liczbie bozonów  $N$  w układzie

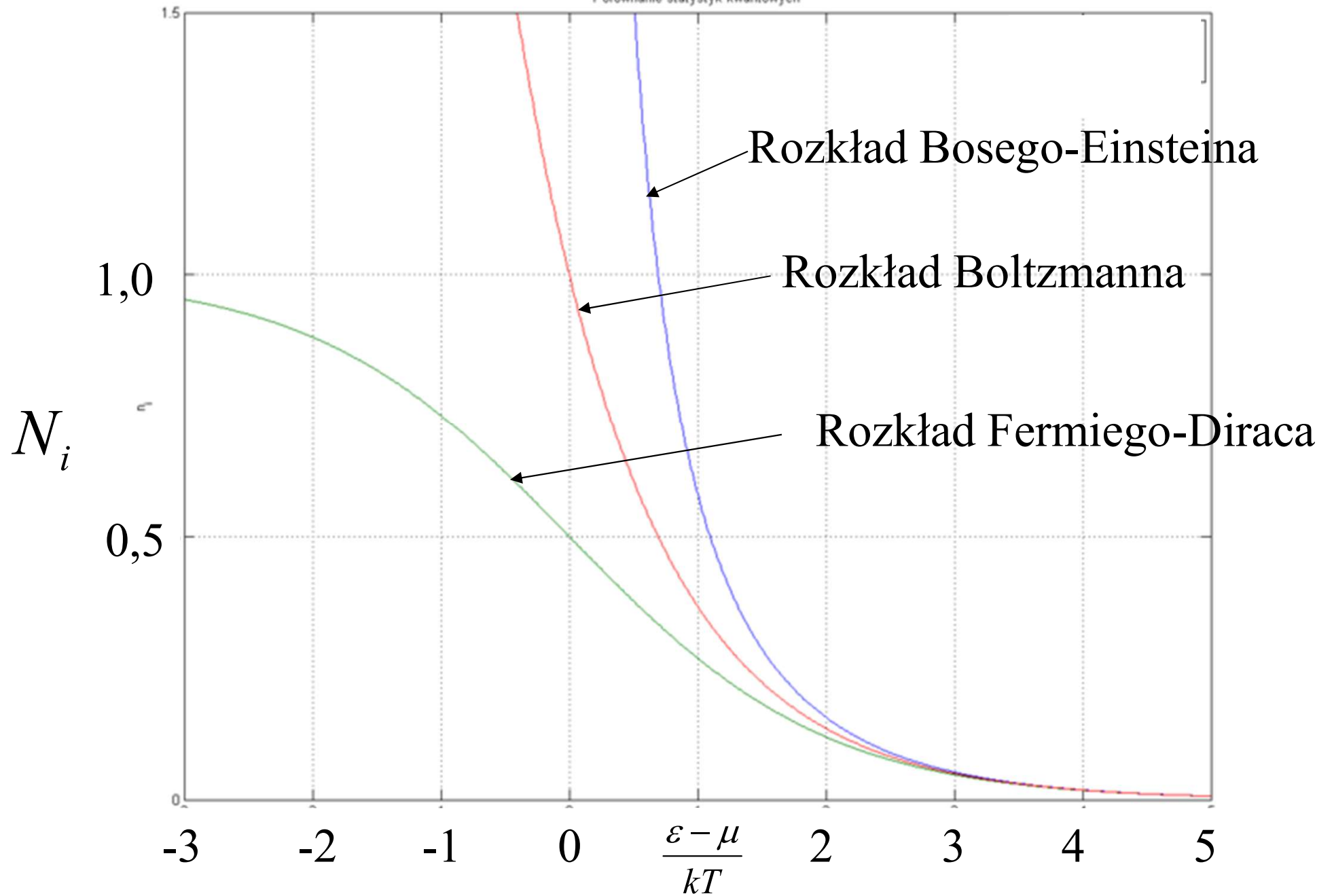
$$N = \sum_i N_i = \sum_i \frac{1}{\exp\left(\frac{\varepsilon_i - \mu}{k_B T}\right) - 1}$$

W układzie o nieustalonej liczbie bozonów przyjmuje się iż  $\mu=0$ .

Energię układu można określić jako

$$U = \sum_i N_i \varepsilon_i = \sum_i \frac{\varepsilon_i}{\exp\left(\frac{\varepsilon_i - \mu}{k_B T}\right) - 1}$$

Uwaga: Istnieje możliwość iż tej samej energii będzie odpowiadać kilka różnych stanów mikroskopowych. Ilość cząstek określona wzorem (\*) opisuje każdy z tych stanów oddzielnie.



# Porównanie rozkładów kwantowych i klasycznych

## Rozkład Fermiego-Diraca

$$f_{FD}(\varepsilon) = \frac{1}{\exp\left(\frac{\varepsilon - \mu}{k_B T}\right) + 1}$$

$$f_{FD}(\varepsilon) \stackrel{(\varepsilon - \mu)/k_B T \gg 1}{\approx} f_B(\varepsilon) \approx \frac{1}{\exp\left(\frac{\varepsilon - \mu}{k_B T}\right)} = \exp\left(-\frac{\varepsilon - \mu}{k_B T}\right) = \exp\left(\frac{\mu}{k_B T}\right) \exp\left(-\frac{\varepsilon}{k_B T}\right) = \text{const} \exp\left(-\frac{\varepsilon}{k_B T}\right)$$

## Rozkład Bosego-Einsteina

$$f_B(\varepsilon) = \frac{1}{\exp\left(\frac{\varepsilon - \mu}{k_B T}\right) - 1}$$

W przypadku kiedy zachodzi  $\varepsilon - \mu \gg k_B T$  to rozkłady Bosego-Einsteina oraz Fermiego-Diraca dążą do rozkładu wynikającego z klasycznego rozkładu Boltzmann'a.

Prawdopodobieństwo obsadzenia stanów o tak wysokich energiach jest nieduże i dlatego niezmiernie małe jest prawdopodobieństwo ich obsadzenia przez dwie cząstki, kiedy zaczynają silnie ingerować efekty związane z obsadzaniem tego samego stanu przez cząstki kwantowe.

Warunek  $\varepsilon - \mu \gg k_B T$  może być spełniony przez elektrony (fermiony) znajdujące się w stanach o energiach znacznie wyższych od energii Fermiego.

W metalach stany dla których  $\varepsilon - \mu \gg k_B T$  mogą być obsadzone jedynie w wysokich temperaturach gdy  $\mu < k_B T$ . W przypadku metali temperatury dla których  $\mu < k_B T$  są na tyle wysokie iż w tych temperaturach nie mogły by metale istnieć w fazie stałej, a zatem do opisu elektronów w metalu trzeba wykorzystywać rozkład Fermiego-Diraca.

Stany dla których  $\varepsilon - \mu \gg k_B T$  są obsadzone praktycznie tylko w półprzewodnikach, w których elektrony nie mogą obsadzać stanów o energiach bliskich energii Fermiego, gdyż leży ona w przerwie energetycznej, czyli odpowiada jej energia, której elektrony nie mogą posiadać

Własności gazu złożonego z jednakowych fermionów na przykładzie gazu elektronów w metalu (przykład wykorzystania rozkładu Fermiego-Diraca)

## Gaz elektronowy w metalu

Tworzą go elektrony z zewnętrznych powłok atomowych o najwyższych energiach. Gaz ten określamy gazem zdegenerowanym gdyż jego statystyczne właściwości opisuje rozkład kwantowy- funkcja Fermiego-Diraca.

Oddziaływanie elektronów z jonami jest na tyle słabe iż można w pierwszym przybliżeniu przyjąć iż poruszają się w obszarze bardzo rozległej studni potencjału o stałej wartości potencjału wewnątrz studni. Unormowana funkcja falowa będąca rozwiązaniem równia Schrödingera niezależnego od czasu ze stałym potencjałem ma postać

$$\psi(\vec{r}) = \frac{1}{\sqrt{V}} \exp(i\vec{k} \cdot \vec{r})$$

$V = L_x L_y L_z$  – objętość układu,  $L_x L_y L_z$  -wymiany układu,  $\vec{k}$  -wektor falowy. Zależność energii od wektora falowego jest w przyjętym przybliżeniu taka jaka

występuje w przypadku elektronów swobodnych  $E = \frac{\hbar^2 k^2}{2m}$  czyli  $|\vec{k}| = \frac{\sqrt{2mE}}{\hbar}$

Skończone rozmiary układu (studni potencjału) wprowadzają dodatkowe ograniczenia na dozwolone wartości wektora falowego  $\vec{k}$ , podobne do omawianych w przypadku prostokątnej studni potencjału

## Warunki Borna Karmana

Gdy nie interesują nas własności układu związane z jego powierzchnią przyjmujemy tzw. warunki Borna-Karmana, zakładając iż badany układ składa się z wielu identycznych układów, przy czym każdy zajmuje wnętrze sześcianu o krawędzi o długości  $L$ .

Wówczas na funkcje falową nakładamy warunki

$$\psi(x+L, y+L, z+L) = \psi(x, y, z)$$

Wynika z niej relacja

$$\exp(ik_x L) \exp(ik_y L) \exp(ik_z L) = 1$$

wprowadzająca ograniczenie na dozwolone wartości  $k_x, k_y, k_z$

$$k_x = \frac{2\pi}{L} n_x; k_y = \frac{2\pi}{L} n_y; k_z = \frac{2\pi}{L} n_z \quad n_x, n_y, n_z \text{ -liczby całkowite}$$

Składowe wektora falowego przyjmują dyskretne wartości ale w granicy  $L \rightarrow \infty$  różnice dozwolonych wartości tych składowych dążą do zera. Również do zera dąży różnica energii między dozwolonymi stanami kwantowymi.

Objętość w przestrzeni wektorów falowych przypadająca na stan kwantowy o określonym  $\vec{k} = (k_x, k_y, k_z)$  jest równa

$$V_{\vec{k}} = \left( \frac{2\pi}{L} \right)^3 = \frac{(2\pi)^3}{V}$$

$V$ -objętość układu

## Funkcja gęstości stanów

Funkcja gęstości stanów  $g(\varepsilon)$  określa liczbę stanów kwantowych o energii z zakresu  $(\varepsilon, \varepsilon + d\varepsilon)$ . Liczba tych stanów jest równa  $g(\varepsilon)d\varepsilon$ . Liczba stanów zawartych w przedziale  $(\varepsilon_1, \varepsilon_2)$  jest równa  $\int_{\varepsilon_1}^{\varepsilon_2} g(\varepsilon)d\varepsilon$

## Funkcja gęstości stanów dla gazu elektronów swobodnych w przestrzeni 3-wymiarowej

Energia elektronu swobodnego przyjmuje wartości dodatnie i jest wprost proporcjonalna do kwadratu wektora falowego.

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

Po zróżniczkowaniu obustronnym powyższej zależności

$$\text{otrzymujemy relację: } d\varepsilon = \frac{\hbar^2 k}{m} dk$$

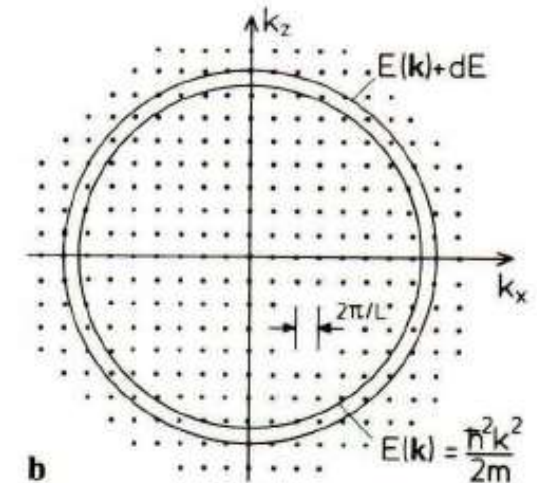
Postać funkcji gęstości stanów zależy od wymiaru przestrzeni w której może poruszać się elektron

W przypadku układu trójwymiarowego liczba stanów o energiach z przedziału  $(\varepsilon, \varepsilon + d\varepsilon)$  jest proporcjonalna do objętości cienkiej warstwy kulistej o promieniu  $|\vec{k}| = \frac{\sqrt{2m\varepsilon}}{\hbar}$  i grubości

$$dk = \frac{m}{\hbar^2 k} d\varepsilon = \frac{m}{\hbar^2 \sqrt{2m\varepsilon}} d\varepsilon = \frac{1}{\hbar} \sqrt{\frac{m}{2\varepsilon}} d\varepsilon.$$

Objętość tej warstwy jest równa

$$4\pi k^2 dk = \frac{4\pi \cdot 2m\varepsilon}{\hbar^2} \cdot \frac{1}{\hbar} \cdot \sqrt{\frac{m}{2\varepsilon}} d\varepsilon = \frac{8\pi}{\hbar^3} \cdot m^{3/2} \frac{1}{\sqrt{2}} \sqrt{\varepsilon} d\varepsilon$$



Dokładniej liczba stanów kwantowych jest równa podwojonej liczbie dozwolonych ze względu na warunki Borna-Karmana wektorów falowych o środkach w początku kuli zakończonych we wnętrzu tej warstwy kulistej.

Mnożenie przez dwa wynika z uwagi na możliwość obsadzenia jednego stanu określonego przez dozwolony wektor falowy przez dwa elektrony różniące się rzutem spinu na wyróżnioną oś.

W celu policzenia funkcji gęstości stanów trzeba więc objętość warstwy kulistej podzielić przez objętość zajmowaną przez jeden stan kwantowy i wynik końcowy pomnożyć przez 2.

Jednemu stanowi kwantowemu odpowiada objętość  $\frac{(2\pi)^3}{V}$  (V-objętość układu).



Ostatecznie otrzymujemy iż dla  $\varepsilon > 0$

$$g(\varepsilon) = \frac{V}{2\pi^2} \left( \frac{2m}{\hbar^2} \right)^{3/2} \sqrt{\varepsilon}$$

Charakterystyczną cechą tej funkcji jest proporcjonalność do pierwiastka z energii.

Funkcja gęstości stanów dla gazu elektronów swobodnych w przestrzeni 2 -wymiarowej (dodatek 2)

$$g(\varepsilon) = \frac{mS}{\pi\hbar^2}$$

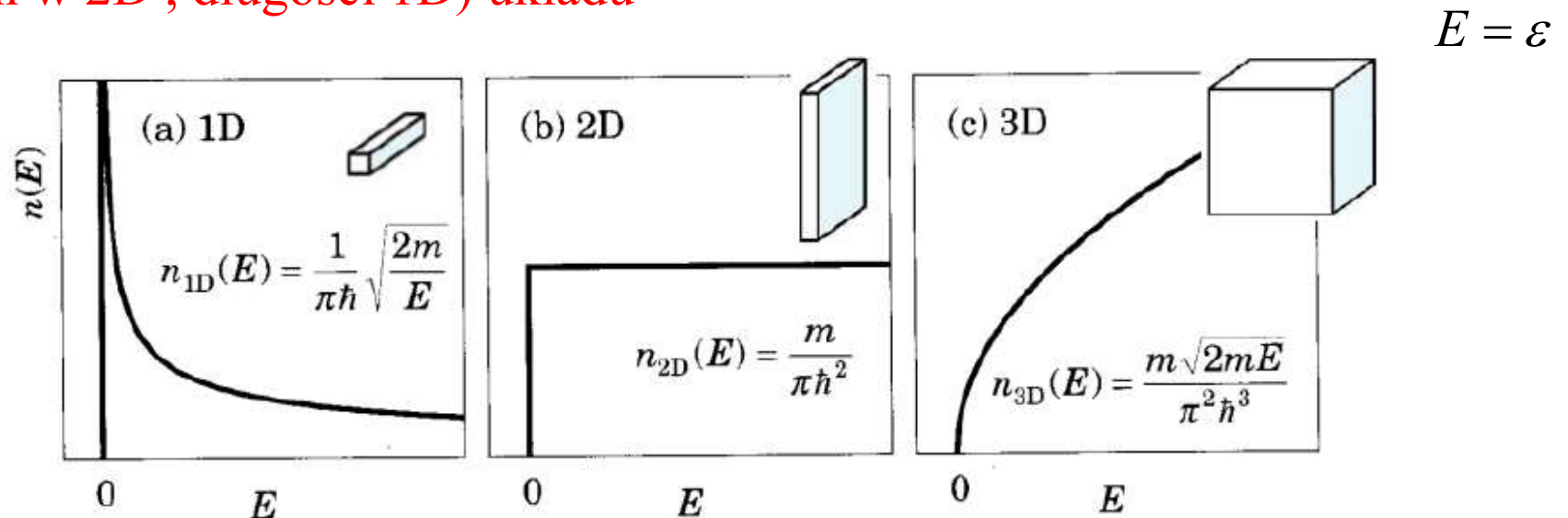
Charakterystyczną cechą tej funkcji jest jej niezależność od energii (S-powierzchnia układu)

Funkcja gęstości stanów dla gazu elektronów swobodnych w przestrzeni 1 -wymiarowej (dodatek 2)

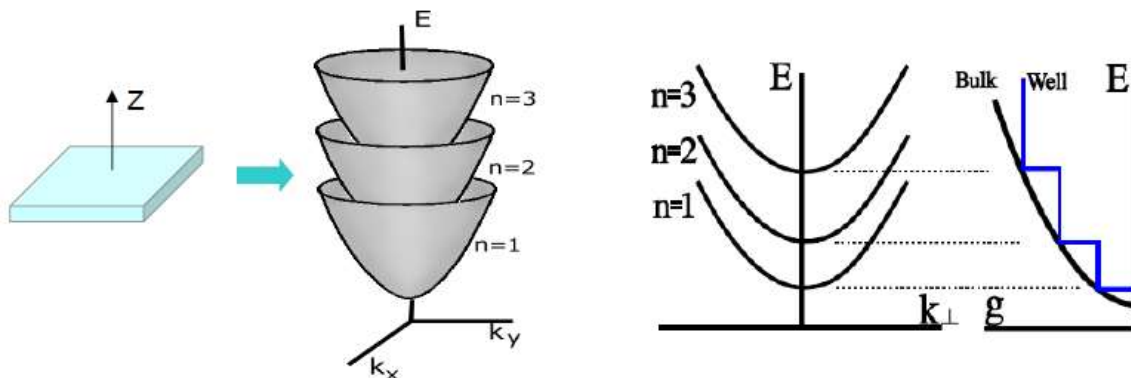
$$g(\varepsilon) = \frac{L\sqrt{2m}}{\pi\hbar} \frac{1}{\sqrt{\varepsilon}}$$

Charakterystyczną cechą tej funkcji jest jej odwrotna proporcjonalność od pierwiastka z energii. (L-długość układu)

Porównanie funkcji gęstości stanów otrzymanych dla gazu elektronów swobodnych poruszających się w przestrzeni (3D, 2D i 1D) określonych na jednostkę objętości (powierzchni w 2D, długości 1D) układu



Zależność energii  $E$  od wektora falowego oraz funkcja gęstości stanów dla elektronów w cienkiej warstwie metalicznej



Schodkowa postać funkcji gęstości stanów wynika z faktu iż pełna energia jest sumą energii w ruchu w płaszczyźnie równoległej do powierzchni oraz skwantowanej energii w studni 1 wymiarowej.  $E = E_n + \frac{\hbar^2 k^2}{2m}$

Schodki występują przy energiach odpowiadających poziomom dyskretnym w jednowymiarowej studni kwantowej

# Wyznaczanie energii Fermiego-potencjału chemicznego dla trójwymiarowego gazu elektronów swobodnych

Liczbę wszystkich elektronów w układzie można uzależnić od  $\mu$  posługując się wzorem

$$N = \int_0^{\infty} g(\varepsilon) f(\varepsilon) d\varepsilon = \int_0^{\infty} g(\varepsilon) \frac{1}{\exp\left(\frac{\varepsilon - \mu}{k_B T}\right) + 1} d\varepsilon$$

$$f(\varepsilon) = \frac{1}{\exp\left(\frac{\varepsilon - \mu}{k_B T}\right) + 1}$$

-średnia liczba elektronów w stanie o energii  $\varepsilon$

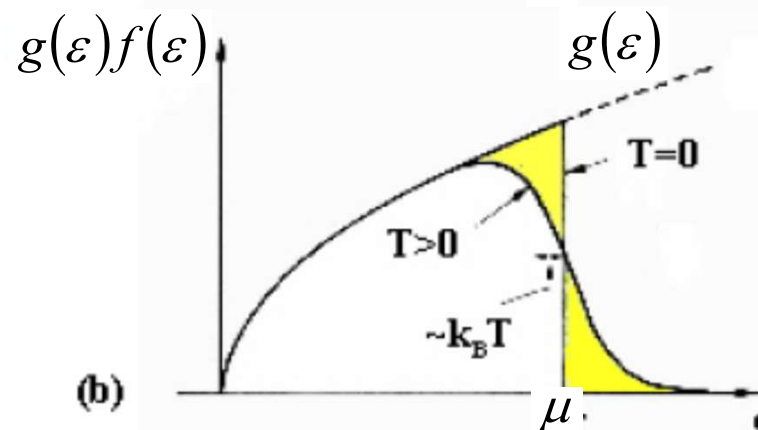
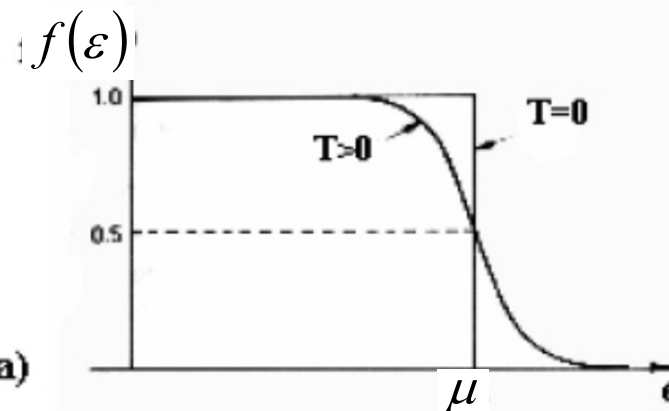
W temperaturze  $T=0K$  wiadomo iż

$$f(\varepsilon) = \frac{1}{\exp\left(\frac{\varepsilon - \mu}{k_B T}\right) + 1} = \begin{cases} 1 & \text{dla } \varepsilon < \mu \\ 0 & \text{dla } \varepsilon > \mu \end{cases}$$

$g(\varepsilon)f(\varepsilon)d\varepsilon$  -średnia liczba elektronów o energii z przedziału  $(\varepsilon, \varepsilon + d\varepsilon)$

A zatem

$$N = \int_0^{\mu} g(\varepsilon) d\varepsilon = \frac{V}{2\pi^2} \left(\frac{2m}{\hbar^2}\right)^{3/2} \int_0^{\mu} \sqrt{\varepsilon} d\varepsilon = \frac{V}{3\pi^2} \left(\frac{2m\mu}{\hbar^2}\right)^{3/2}$$



Wzrost temperatury zmienia obsadzenie stanów tylko z wąskiego zakresu energii

Znając koncentrację gazu elektronowego

$$n = \frac{N}{V} = \frac{1}{3\pi^2} \left( \frac{2m\mu}{\hbar^2} \right)^{3/2}$$

można określić potencjał chemiczny (energię Fermiego) w temperaturze  $T=0K$

$$E_F^{(0)} = \mu(T = 0K) = \frac{\hbar^2}{2m} (3\pi^2 n)^{2/3}$$

Dla srebra  
 $n = 5,85 \cdot 10^{28} \text{m}^{-3}$      $E_F^{(0)} = 5,25 \text{eV}$

Wysoka wartość energii Fermiego jest konsekwencją zakazu Pauliego

**Zależność potencjału chemicznego (energii Fermiego) gazu elektronowego od temperatury**

Z warunku

$$N = \int_0^\infty g(\varepsilon) f(\varepsilon) d\varepsilon = \int_0^\infty g(\varepsilon) \frac{1}{\exp\left(\frac{\varepsilon - \mu}{k_B T}\right) + 1} d\varepsilon$$

można wyznaczyć zależność energii Fermiego  $E_f = \mu$  od temperatury

W przypadku gdy  $E_F^{(0)} \gg k_B T$  (warunek spełniony w przypadku metali) to w przybliżeniu zachodzi

$$E_F(T) = E_F^{(0)} \left[ 1 - \frac{\pi^2}{12} \left( \frac{k_B T}{E_F^{(0)}} \right)^2 \right]$$

Dla  $T=300K$   $k_B T = 0.026 \text{ eV}$

$$E_F^{(0)} \approx (1 \text{eV}, 20 \text{eV})$$

Zależność energii Fermiego od temperatury jest niewielka, gdyż tylko niewielka część elektronów o energiach bliskich energii Fermiego zmienia stany energetyczne przy zmianie temperatury

# Średnia energia gazu elektronowego

W temperaturze  $T=0K$

$$E_F^{(0)} = \mu(T=0K) = \frac{\hbar^2}{2m} (3\pi^2 n)^{2/3}$$

$$\begin{aligned} U_0 &= \int_0^\infty \varepsilon g(\varepsilon) f(\varepsilon) d\varepsilon = \int_0^{E_F^{(0)}} \varepsilon g(\varepsilon) d\varepsilon = \frac{V}{2\pi^2} \left( \frac{2m}{\hbar^2} \right)^{3/2} \int_0^{E_F^{(0)}} \varepsilon^{3/2} d\varepsilon = \frac{V}{5\pi^2} \left( \frac{2m}{\hbar^2} \right)^{3/2} (E_F^{(0)})^{5/2} = \\ &= \frac{V}{5\pi^2} \left( \frac{2m}{\hbar^2} \right)^{3/2} \left( \frac{\hbar^2}{2m} \right)^{5/2} (3\pi^2 n)^{5/3} = \frac{V}{5\pi^2} \frac{\hbar^2}{2m} (3\pi^2 n)^{5/3} = \frac{V}{5\pi^2} \frac{\hbar^2}{2m} (3\pi^2 n)^{2/3} \cdot 3\pi^2 n = \frac{3}{5} E_F^{(0)} n V = \frac{3}{5} E_F^{(0)} N \end{aligned}$$

W temperaturze  $T>0K$

$$U = \int_0^\infty \varepsilon g(\varepsilon) \frac{1}{\exp\left(\frac{\varepsilon - \mu}{k_B T}\right) + 1} d\varepsilon = \frac{V}{2\pi^2} \left( \frac{2m}{\hbar^2} \right)^{3/2} \int_0^\infty \varepsilon^{3/2} \frac{1}{\exp\left(\frac{\varepsilon - \mu}{k_B T}\right) + 1} d\varepsilon \stackrel{E_F^{(0)} \gg k_B T}{\cong} U_0 \left[ 1 + \frac{5\pi^2}{12} \left( \frac{k_B T}{E_F^{(0)}} \right)^2 \right]$$

$U_0 = U(T=0K)$

Pojemność cieplna gazu elektronowego

$$C_v = \frac{dU}{dT} = U_0 \cdot \frac{5\pi^2}{6} \frac{k_B^2 T}{E_F^{(0)2}} = \frac{3}{5} E_F^{(0)} N \cdot \frac{5\pi^2}{6} \frac{k_B^2 T}{E_F^{(0)2}} = N \frac{\pi^2}{2} k_B \frac{k_B T}{E_F^{(0)}} \propto T$$

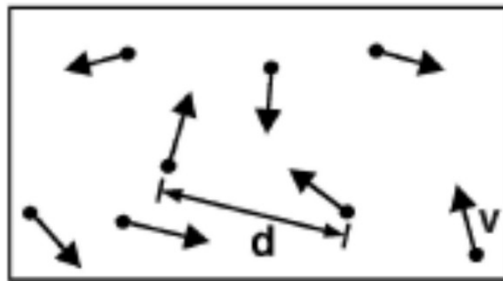
Wynik potwierdzony eksperymentalnie niezgodny z zasadą ekwipartycji energii zgodnie z którą pojemność cieplna winna nie zależeć od temperatury i być znacznie wyższa od wartości danej powyższym wzorem.

Wkład do ciepła właściwego metalu pochodzący od elektronów jest istotny tylko w bardzo niskich temperaturach, gdy znacząco maleje wkład do tego ciepła pochodzący od drgań atomów

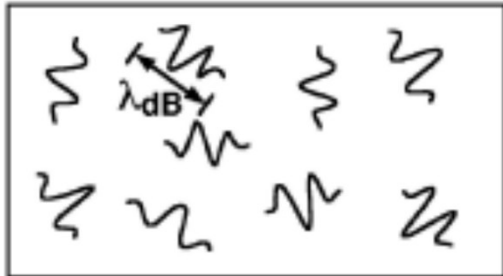
Kondensacja Bosego-Einsteina w gazie  
złożonym z jednakowych bozonów (  
częściowo dla zainteresowanych)

# Kondensacja Bosego-Einsteina

Efekt polegający na sprowadzeniu wszystkich atomów gazu złożonego z bozonów do najniższego stanu energetycznego tak iż zachowanie każdego z nich będzie opisane przez tę samą funkcję falową. Efekt został przewidziany teoretycznie przez Satyendra Bosego i Alberta Einsteina w 1924 roku. Może zająć z uwagi na to iż liczba bozonów w stanie o najniższej energii jest dowolnie duża oraz istnieje podwyższone prawdopodobieństwo termodynamiczne znalezienia wielu bozonów w tym samym stanie kwantowym pozostawanie w tym stanie kwantowym. Efekt może zająć w bardzo niskich temperaturach gdy szerokość paczki falowej opisującej poszczególne atomy o energii  $\frac{3}{2}k_B T$ , którą można oszacować jako  $\lambda = \sqrt{\frac{2\pi^2\hbar^2}{mk_B T}}$  staje się porównywalna ze średnią odległością między atomami i paczki falowe związane z atomami zaczynają się nakładać.



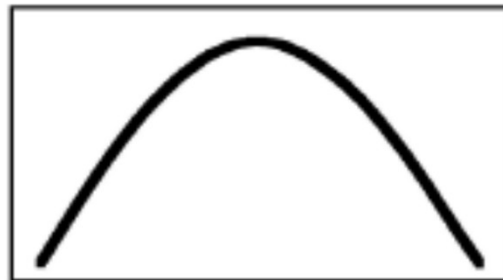
wysoka temperatura  $T$ :  
 prędkość termiczna  $v$   
 koncentracja  $d^{-3}$   
 „kule bilardowe”



niższa temperatura  $T$ :  
 długość fali de Broglie'a  
 $\lambda_{\text{dB}} = h/mv \sim T^{-1/2}$   
 „paczki falowe”



$T = T_c$ :  
 BEC  
 $\lambda_{\text{dB}} \approx d$   
 „atomowe paczki falowe  
 zachodzą na siebie”



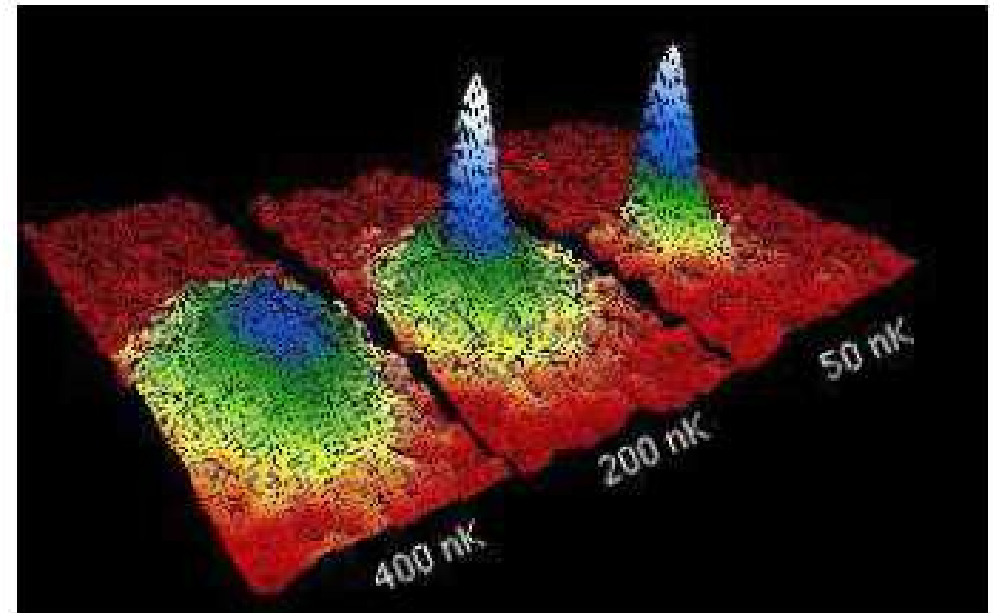
$T = 0 \text{ K}$ :  
 czysty kondensat  
 „gigantyczna fala materii”



Kondensacja przejawia się w pojawieniu się wąskiego maksimum na rozkładzie pędów cząstek. Wszystkie atomy są opisane przez tę samą funkcję falową. To że ich energia nie może spaść do zera wynika z faktu posiadania przez nich energii drgań zerowych w pułapce magnetycznej wytwarzającej potencjał o podobnej postaci jak oscylator harmoniczny.

To że rozkład pędów ma skończoną szerokość wynika z zasady nieoznaczoności Heisenberga i tego iż położenie atomów jest zlokalizowane w przestrzeni

W celu wyznaczenia funkcji rozkładu umożliwia się na ucieczkę atomów dzięki wyłączeniu pułapki magnetycznej i oświetla się chmurę atomów światłem laserowym o częstotliwości odpowiadającej częstotliwości przejść optycznych. Absorpcja promieniowania wywołuje powstanie cienia, który mierzy się przy pomocy kamery CCD.



# Pierwsze eksperymentalne uzyskanie kondensacji Bosego-Einsteina

Kondensat składający się z 2000 atomów  $^{87}\text{Rb}$  utrzymywanych w temperaturze  $T=20\text{ nK}$  w obszarze o wymiarach poprzecznych rzędu  $1,5\text{ cm}$  przez  $T=20\text{ s}$  uzyskany został 6.06 1995 przez C.E. Wiemana i E.A. Cornella (M.H. Anderson, J. R Ensher, M.R. Mathews, C.E Wieman, E.A. Cornell, Science 269 (1995) 198)

Kondensat złożony z 10 milionów atomów Na uzyskały został przez grupę W. Katterle we wrześniu 1996 w MIT w USA ( K. B. Davis, M.-O. Mewes, M.R. Andrews, N.J. van Druten, D.S. Durfee, D.M. Kurn, W. Katterle Phys. Rev. Lett. 75 (1995) 3969)

C.E. Wieman i E.A. Cornell i W. Katterle został nagrodzeni nagrodą Nobla z fizyki w roku 2001

# Nadciekłość a kondensacja Bosego-Einsteina

Występowanie fazy nadciekłej helu  $^4\text{He}$  w temperaturach  $T < 2\text{K}$  można powiązać w przejściem części atomów w stan kondensatu Bosego-Einsteina. Kondensacja jest utrudniona przez oddziaływania pomiędzy elektronami walencyjnymi różnych atomów  $^4\text{He}$ , które powodują iż atomów tych nie można w pełni traktować jako bozonów .

W fazie nadciekłej obserwuje się zanik lepkości helu oraz ogromny wzrost jego przewodności cieplnej.

Opis kondensacji Bosego-Einsteina w gazie  
złożonym z jednakowych bozonów jako  
przykład wykorzystania rozkładu Bosego  
Einsteina umieszczono jako materiał  
fakultatywny na końcu wykładu

## Przykładowe pytania testowe

1) Rozpatrzmy układ złożony z dwóch cząstek z których każda może znaleźć się w jednym z 3 stanów kwantowych oznaczonych cyframi 1,2,3. Stany makroskopowe różnią się ilością cząstek w każdym ze stanów, zaś stan mikroskopowy określamy poprzez ustalenie w jakim stanie znajduje się każda z cząstek.

Kiedy liczba mikrostanów odpowiadających makrostanowi w którym jedna cząstka znajdzie się w stanie określonym cyfrą 1 a druga w stanie określonym cyfrą 2 jest największa

- a) W przypadku gdy obie cząstki są nierozróżnialnymi bozonami
- b) W przypadku gdy obie cząstki są nierozróżnialnymi fermionami
- c) W przypadku gdy obie cząstki są rozróżnialnymi cząstkami klasycznymi
- d) Liczba mikrostanów odpowiadających temu makrostanowi jest jednakowa i nie zależy od tego z jakimi cząstkami mamy do czynienia

**Wybrać poprawną odpowiedź spośród podanych powyżej**

## Przykładowe pytania testowe

2) Rozpatrzmy układ złożony z dwóch cząstek z których każda może znaleźć się w jednym z 3 stanów kwantowych oznaczonych cyframi 1,2,3. Stany makroskopowe różnią się ilością cząstek w każdym ze stanów, zaś stan mikroskopowy określamy poprzez ustalenie w jakim stanie znajduje się każda z cząstek.

Kiedy stosunek liczby mikrostanów odpowiadających makrostanowi w którym obie cząstki znajdują się w stanie określonym cyfrą 1 do ilości wszystkich mikrostanów układu jest największy

- a) W przypadku gdy obie cząstki są nierozróżnialnymi bozonami
- b) W przypadku gdy obie cząstki są nierozróżnialnymi fermionami
- c) W przypadku gdy obie cząstki są rozróżnialnymi cząstkami klasycznymi
- d) Stosunek ten jest jednakowy i nie zależy od tego z jakimi cząstkami mamy do czynienia

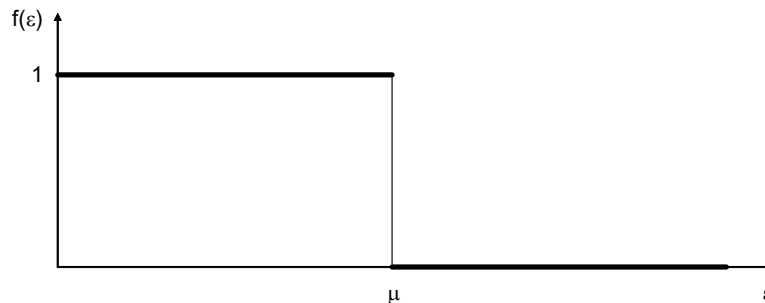
**Wybrać poprawną odpowiedź spośród podanych powyżej**

3) Który z poniższych wzorów wyraża rozkład statystyczny, który można wykorzystać do opisu statystycznych własności układu złożonego z jednakowych fermionów

a)  $f(\varepsilon) = \frac{1}{\exp\left(\frac{\varepsilon - \mu}{k_B T}\right) + 1}$       b)  $f(\varepsilon) = \frac{1}{\exp\left(\frac{\varepsilon - \mu}{k_B T}\right) - 1}$       c)  $f(\varepsilon) = \frac{1}{\exp\left(\frac{\varepsilon - \mu}{k_B T}\right)}$       d)  $f(\varepsilon) = A \exp\left(-\frac{\varepsilon}{k_B T}\right)$

Zaznaczyć poprawny wzór spośród podanych powyżej.

4) Poniższy wykres, w którym  $\mu$  oznacza potencjał chemiczny, jest wykresem funkcji określającej zależność średniej liczby cząstek znajdujących się w stanie kwantowym o energii  $\varepsilon$  w temperaturze  $T=0K$  od energii tego stanu.



Zaznaczyć wszystkie poprawne stwierdzenia spośród podanych poniżej.

- a) Wykres ten wyraża rozkład Fermiego-Diraca w temperaturze  $T=0K$ .
- b) Wykres ten wyraża rozkład Bosego-Einsteina w temperaturze  $T=0K$ .
- c) Wykres ten wyraża rozkład Boltzmann w temperaturze  $T=0K$ .
- d) Jest to wykres funkcji wyrażającej w  $T=0K$  rozkład służący do opisu cząstek kwantowych będących fermionami.
- e) Jest to wykres funkcji wyrażającej w  $T=0K$  rozkład służący do opisu cząstek kwantowych będących bozonami.

5) Które z poniższych stwierdzeń są stwierdzeniami prawdziwymi?

- a) Nie można znaleźć fermionów w stanie kwantowym o energii  $\varepsilon > \mu$  w temperaturze  $T=0K$ .
- b) Nie można znaleźć bozonów w stanie kwantowym o energii  $\varepsilon > \mu$  w temperaturze  $T=0K$ .
- c) W danym stanie kwantowym można znaleźć najwyżej 1 fermion.
- d) Prawdopodobieństwo znalezienia fermionu w dowolnym stanie kwantowym o energii  $\varepsilon < \mu$  w temperaturze wyższej od  $0K$  np.  $T=300K$  ( $T>0K$ ) jest równe 1.

**Zaznaczyć wszystkie poprawne stwierdzenia spośród podanych powyżej.**

6) Który z poniższych rozkładów statystycznych można stosować do opisu gazu elektronów swobodnych w metalu

- a) rozkład Boltzmann
- b) rozkład Fermiego–Diraca
- c) rozkład Bosego-Einsteina
- d) rozkład Maxwella

**Zaznaczyć właściwą odpowiedź.**

7) Który z poniższych rozkładów statystycznych można stosować do opisu gazu złożonego z jednakowych nierozróżnialnych cząstek kwantowych będących bozonami

- a) rozkład Boltzmann
- b) rozkład Fermiego–Diraca
- c) rozkład Bosego-Einsteina
- d) rozkład Maxwella

**Zaznaczyć właściwą odpowiedź.**

8) Które poniższych stwierdzeń jest prawdziwe

- a) Wkład do pojemności cieplnej (ciepła właściwego) metalu pochodzący od elektronów nie zależy od temperatury
- b) Wkład do pojemności cieplnej metalu pochodzący od elektronów w przybliżeniu rośnie liniowo ze wzrostem temperatury
- c) Wkład do pojemności cieplnej metalu pochodzący od elektronów można określić wykorzystując zasadę ekwipartycji energii
- d) W temperaturze pokojowej wkład do pojemności cieplnej metalu pochodzący od elektronów jest bardzo zbliżony do wkładu do tej pojemności pochodzącego od drgań atomów



**Dodatek 1** dla zainteresowanych  
(wyprowadzenie wzorów opisujących  
rozkłady Boltzmann, Fermiego-Diraca  
i Bosego –Einsteina)

## Zarys wyprowadzenia rozkładu Boltzmann

Ogólnie dla układu złożonego z  $N$  rozróżnialnych cząstek, które można podzielić na  $M$  stanów liczba mikrostanów odpowiadających makrostanowi dla którego mamy

$N_1$  cząstek w stanie 1

$N_2$  cząstek w stanie 2

$N_m$  cząstek w stanie  $M$

wynosi

$$W = \binom{N}{N_1} \binom{N - N_1}{N_2} \binom{N - N_1 - N_2}{N_3} \cdots \binom{N_m}{N_m} = \frac{N!}{N_1! N_2! \cdots N_m!}$$

Przyjmijmy iż  $N$  cząstek możemy dzielić na  $M$  komórek ( stanów) , przy czym cząstki znajdujące się w różnych komórkach charakteryzują się różną energią (cząstki znajdujące się w komórce  $i$ -tej posiadają energię  $\mathcal{E}_i$  )

Liczbę cząstek znajdujących się w komórce  $i$ -tej oznaczamy przez  $N_i$ .

Układ złożony z  $M$  komórek stanowi układ izolowany nie wymieniający energii i cząstek z otoczeniem

$$\text{A zatem zachodzi } \sum_{i=1}^M N_i = N = \text{const} \quad \sum_{i=1}^M N_i \mathcal{E}_i = U = \text{const}$$

Liczba stanów mikroskopowych realizujących stan makroskopowy w którym mamy  $N_1$  cząstek o energii  $\mathcal{E}_1$ ,  $N_2$  cząstek o energii  $\mathcal{E}_2$ ,  $N_m$  cząstek o energii  $\mathcal{E}_m$

$$\text{wynosi } W = \frac{N!}{N_1! N_2! \dots N_m!} = N! \prod_i \frac{1}{N_i!}$$

Jeżeli dodatkowo założymy iż stan o energii  $\mathcal{E}_i$  jest  $g_i$  krotnie zdegenerowany (czyli odpowiada mu  $g_i$  stanów) to ponieważ istnieje  $(g_i)^{N_i}$  sposobów rozmieszczenia  $N_i$  cząstek w  $g_i$  stanach to liczba stanów mikroskopowych ulega zwiększeniu do

$$W = N! \prod_i \frac{(g_i)^{N_i}}{N_i!}$$

Entropia danego stanu makroskopowego wynosi

$$S = k_B \ln W = k_B \ln \left( N! \prod_i \left( \frac{(g_i)^{N_i}}{N_i!} \right) \right)$$

Korzystając ze wzoru Stirlinga  $\ln(n!) \approx n \ln n - n$  słusznego dla dużych  $n$  mamy

$$\begin{aligned}
 S &= k_B \ln W = k_B \ln \left( N! \prod_i \left( \frac{(g_i)^{N_i}}{N_i!} \right) \right) = k_B \left( \ln N! + \sum_i (N_i \ln g_i - \ln N_i!) \right) \approx \\
 &\approx k_B (N \ln N - N + \sum_i N_i \ln g_i - \sum_i N_i \ln N_i + \sum_i N_i) = \sum_i N_i = N \\
 &= k_B (N \ln N + \sum_i N_i \ln g_i - \sum_i N_i \ln N_i)
 \end{aligned}$$

W stanie równowagi entropia ta musi osiągnąć maksimum, przy zachowaniu stałej liczby cząstek  $N$  i energii  $U$  całego układu.

$$\sum_{i=1}^M N_i = N = \text{const} \quad \sum_{i=1}^M N_i \varepsilon_i = U = \text{const}$$

Warunek ten sprowadza się do zerowania się wyrażenia

$$\delta S - \tilde{\alpha} \delta N - \tilde{\beta} \delta U = 0 \quad (*) \quad \tilde{\alpha}, \tilde{\beta} \text{ - mnożniki Lagrange'a}$$

Wyrażenie powyższe zależy od różniczki entropii, różniczki ilości cząstek i różniczki energii, które wyrażają się wzorami

$$\delta S = k_B \sum_i (\ln g_i - \ln N_i - 1) \delta N_i \quad \delta N = \sum_i \delta N_i \quad \delta U = \sum_i \varepsilon_i \delta N_i$$

Przyjmując iż  $\ln N_i \gg 1$  z warunku (\*) wynika iż

$$\sum_i \left( k_B \ln \frac{g_i}{N_i} - \tilde{\alpha} - \tilde{\beta} \varepsilon_i \right) \delta N_i = 0$$

Warunek ten będzie spełniony wówczas gdy

$$k_B \ln\left(\frac{g_i}{N_i}\right) - \tilde{\alpha} - \tilde{\beta}\varepsilon_i = 0 \quad \text{czyli} \quad \ln\left(\frac{g_i}{N_i}\right) = \frac{\tilde{\alpha} + \tilde{\beta}\varepsilon_i}{k_B} = \alpha + \beta\varepsilon_i$$

$$N_i = g_i \exp(-\alpha - \beta\varepsilon_i) = g_i \exp(-\alpha) \exp(-\beta\varepsilon_i) \quad \alpha = \frac{\tilde{\alpha}}{k_B}; \beta = \frac{\tilde{\beta}}{k_B}$$

Wynik ten wskazuje na to iż liczba cząstek mających energię  $\varepsilon_i$  maleje wykładniczo ze wzrostem tej energii oraz jest proporcjonalna do liczby stanów mikroskopowych w których cząstka ma tą energię

Entropia układu jest równa

$$\begin{aligned} S &\approx k_B (N \ln N + \sum_i N_i \ln g_i - \sum_i N_i \ln N_i) = k_B \left( N \ln N + \sum_i N_i (\alpha + \beta\varepsilon_i) \right) = \\ &= k_B (N \ln N + \alpha N + \beta U) \end{aligned}$$

Temperaturę  $T$  wprowadzoną w termodynamice można w fizyce statystycznej powiązać z entropią wzorem  $\frac{1}{T} = \frac{\partial S}{\partial U}$

$$\text{a zatem w naszym przypadku} \quad \frac{1}{T} = k_B \beta \quad \text{czyli} \quad \beta = \frac{1}{k_B T}$$

$$N_i = g_i \exp(-\alpha) \exp\left(-\frac{\varepsilon_i}{k_B T}\right)$$

A zatem prawdopodobieństwo znalezienia się cząstki w stanie mikroskopowym  $Q$  o energii  $E(Q) = \varepsilon$  jest równe

$$P(Q(E = \varepsilon)) = \text{const} \exp\left(\frac{-\varepsilon}{k_B T}\right)$$

Podobna relacja określa prawdopodobieństwo znalezienia układu w stanie mikroskopowym  $Q$  o energii  $E(Q) = \varepsilon$

Stałą pojawiającą się w powyższym wzorze można wyznaczyć z warunku unormowania prawdopodobieństwa  $\sum_Q P(Q(E)) = 1$  w

którym sumujemy po wszystkich stanach mikroskopowych o różnych energiach z którego wynika iż

$$\text{const} = \frac{1}{\sum_Q \exp\left(\frac{-E(Q)}{k_B T}\right)}$$

## Wyprowadzenie rozkładu Fermiego-Diraca

Zakładamy iż stan o energii  $\varepsilon_i$  i jest  $g_i$  krotnie zdegenerowany  
Ilość sposobów rozmieszczenia  $N_i$ –fermionów ( $N_i < g_i$ ) między stany o energii  $\varepsilon_i$  (w każdym stanie może być tylko 1 fermion) jest równa

$$W_i = \frac{g_i(g_i - 1) \dots (g_i - N_i + 1)}{N_i!} = \frac{g_i!}{N_i!(g_i - N_i)!}$$

(pierwszy fermion możemy rozmieścić na  $g_i$  sposobów, drugi na  $g_i - 1$  sposobów,  $N_i$ -ty na  $g_i - N_i + 1$  sposobów ; dzielenie przez  $N_i!$  wynika z faktu nierozróżnialności fermionów )

Całkowite prawdopodobieństwo dla całego układu jest równe iloczynowi prawdopodobieństw dla stanów o różnych energiach

$$W = \prod_i W_i = \prod_i \frac{g_i!}{N_i!(g_i - N_i)!}$$

a jego entropia jest równa

$$S = k_B \ln \left( \prod_i \frac{g_i!}{N_i!(g_i - N_i)!} \right) = k_B \sum_i \ln \left( \frac{g_i!}{N_i!(g_i - N_i)!} \right)$$

Korzystając ze wzoru Stirlinga  $\ln(n!) \approx n \ln n - n$  mamy

$$\begin{aligned}
 S = k_B \ln W &= k_B \sum_i \ln \left( \frac{g_i!}{N_i! (g_i - N_i)!} \right) = k_B \sum_i (\ln g_i! - \ln N_i! - \ln (g_i - N_i)!) \approx \\
 &= \sum_i k_B (g_i \ln g_i - g_i - N_i \ln N_i + N_i - (g_i - N_i) \ln (g_i - N_i) + g_i - N_i) = \\
 &= \sum_i k_B (g_i \ln g_i - N_i \ln N_i - (g_i - N_i) \ln (g_i - N_i))
 \end{aligned}$$

W stanie równowagi entropia ta musi osiągnąć maksimum, przy zachowaniu stałej liczby cząstek  $N$  i energii  $U$  całego układu.

$$\sum_{i=1}^M N_i = N = \text{const} \quad \sum_{i=1}^M N_i \varepsilon_i = U = \text{const}$$

Warunek ten sprowadza się do zerowania się wyrażenia

$$\delta S - \tilde{\alpha} \delta N - \tilde{\beta} \delta U = 0 \quad (*) \quad \tilde{\alpha}, \tilde{\beta} - \text{mnożniki Lagrange'a}$$

Wyrażenie powyższe zależy od różniczki entropii, różniczki ilości cząstek i różniczki energii, które wyrażają się wzorami

$$\begin{aligned}
 \delta S &= k_B \left[ \sum_i (-\ln N_i \delta N_i - \delta N_i + \ln (g_i - N_i) \delta N_i + \delta N_i) \right] = k_B \sum_i \ln \left( \frac{g_i - N_i}{N_i} \right) \delta N_i \\
 \delta N &= \sum_i \delta N_i \quad \delta U = \sum_i \varepsilon_i \delta N_i
 \end{aligned}$$



Z warunku (\*) wynika iż

$$\sum_i \left( k_B \ln \frac{g_i - N_i}{N_i} - \tilde{\alpha} - \tilde{\beta} \varepsilon_i \right) \delta N_i = 0$$

Może być ono spełnione gdy

$$\ln \frac{g_i - N_i}{N_i} = \frac{\tilde{\alpha}}{k_B} + \frac{\tilde{\beta}}{k_B} \varepsilon_i$$

$$\ln \left( \frac{g_i}{N_i} - 1 \right) = \frac{\tilde{\alpha}}{k_B} + \frac{\tilde{\beta}}{k_B} \varepsilon_i$$

$$\frac{g_i}{N_i} = \exp \left( \frac{\tilde{\alpha}}{k_B} + \frac{\tilde{\beta}}{k_B} \varepsilon_i \right) + 1$$

$$N_i = \frac{g_i}{\exp(\beta(-\mu + \varepsilon_i)) + 1}$$

gdzie  $\beta = \frac{\tilde{\beta}}{k_B}; \mu = -\frac{\tilde{\alpha}}{\tilde{\beta}}$

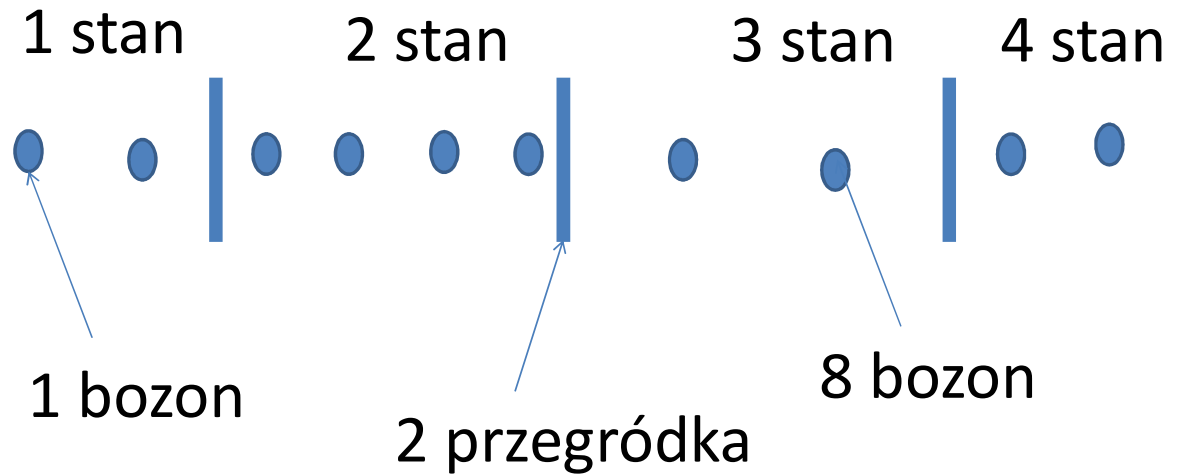
Można pokazać iż  $\beta = \frac{1}{k_B T}$  a zatem przy nieuwzględnieniu degeneracji stanów o tej samej energii liczba elektronów w stanie o energii  $\varepsilon_i$  wyraża się rozkładem Fermiego-Diraca

# Wyprowadzenie rozkładu Bosego-Einsteina

Zakładamy iż stan o energii  $\varepsilon_i$  jest  $g_i$  krotnie zdegenerowany

Ilość sposobów rozmieszczenia  $N_i$ –bozonów między stany o energii  $\varepsilon_i$  (w każdym stanie może być dowolna ilość bozonów) jest równe

$$W_i = \frac{(g_i - 1 + N_i)!}{(g_i - 1)! N_i!}$$



Licznik wzoru określa ilość możliwych ustawień w kolejności elementów zbioru liczącego  $g_i - 1 + N_i$  elementów. Elementami zbioru jest  $g_i - 1$  „przegródka”

oddzielających od siebie stany kwantowe oraz  $N_i$  bozonów

Dzielenie przez  $N_i!$  wynika z faktu nierozróżnialności bozonów,

przez  $(g_i - 1)!$  z faktu iż wszystkie przegrodyki są jednakowe.

Całkowite prawdopodobieństwo dla całego układu jest równe iloczynowi prawdopodobieństw dla stanów o różnych energiach

$$W = \prod_i W_i = \prod_i \frac{(g_i - 1 + N_i)!}{(g_i - 1)! N_i!}$$

a jego entropia jest równa

$$S = k_B \ln \left( \prod_i \frac{(g_i - 1 + N_i)!}{(g_i - 1)! N_i!} \right) = k_B \sum_i \ln \left( \frac{(g_i - 1 + N_i)!}{(g_i - 1)! N_i!} \right)$$

Korzystając ze wzoru Stirlinga  $\ln(n!) \approx n \ln n - n$  mamy

$$\begin{aligned}
 S &= k_B \ln W = k_B \sum_i \ln \left( \frac{(g_i - 1 + N_i)!}{(g_i - 1)! N_i!} \right) = k_B \sum_i (\ln((g_i - 1 + N_i)!) - \ln((g_i - 1)!) - \ln N_i!) \approx \\
 &= k_B \sum_i ((g_i - 1 + N_i) \ln(g_i - 1 + N_i) - g_i + 1 - N_i - (g_i - 1) \ln(g_i - 1) + g_i - 1 - N_i \ln N_i + N_i) = \\
 &= k_B \sum_i ((g_i - 1 + N_i) \ln(g_i - 1 + N_i) - (g_i - 1) \ln(g_i - 1) - N_i \ln N_i) \quad g_i + N_i \gg 1 \approx \\
 &k_B \sum_i ((g_i + N_i) \ln(g_i + N_i) - (g_i - 1) \ln(g_i - 1) - N_i \ln N_i)
 \end{aligned}$$

W stanie równowagi entropia ta musi osiągnąć maksimum, przy zachowaniu stałej liczby cząstek  $N$  i energii  $U$  całego układu. Warunek ten sprowadza się do zerowania się wyrażenia  $\delta S - \tilde{\alpha} \delta N - \tilde{\beta} \delta U = 0$

(\*)

$\tilde{\alpha}, \tilde{\beta}$  - mnożniki Lagrange'a

Wyrażenie powyższe zależy od różniczki entropii, różniczki ilości cząstek i różniczki energii, które wyrażają się wzorami

$$\begin{aligned}
 \delta S &= k_B \left[ \sum_i (\ln(g_i + N_i) \delta N_i + \delta N_i - \ln N_i \delta N_i - \delta N_i) \right] = k_B \sum_i \ln \left( \frac{g_i + N_i}{N_i} \right) \delta N_i \\
 \delta N &= \sum_i \delta N_i \qquad \delta U = \sum_i \varepsilon_i \delta N_i
 \end{aligned}$$

Z warunku (\*) wynika iż

$$\sum_i \left( k_B \ln \frac{g_i + N_i}{N_i} - \tilde{\alpha} - \tilde{\beta} \varepsilon_i \right) \delta N_i = 0$$

Może być ono spełnione gdy

$$\ln \frac{g_i + N_i}{N_i} = \frac{\tilde{\alpha}}{k_B} + \frac{\tilde{\beta}}{k_B} \varepsilon_i$$

$$\ln \left( \frac{g_i}{N_i} + 1 \right) = \frac{\tilde{\alpha}}{k_B} + \frac{\tilde{\beta}}{k_B} \varepsilon_i$$

$$\frac{g_i}{N_i} = \exp \left( \frac{\tilde{\alpha}}{k_B} + \frac{\tilde{\beta}}{k_B} \varepsilon_i \right) - 1$$

$$N_i = \frac{g_i}{\exp(\beta(-\mu + \varepsilon_i)) - 1}$$

gdzie  $\beta = \frac{\tilde{\beta}}{k_B}; \mu = -\frac{\tilde{\alpha}}{\tilde{\beta}}$

Można pokazać iż  $\beta = \frac{1}{k_B T}$  a zatem przy nieuwzględnieniu degeneracji stanów o tej samej energii liczba elektronów w stanie o energii  $\varepsilon_i$  wyraża się rozkładem Bosego-Einsteina

## Dodatek 2 dla zainteresowanych

(wyprowadzenie funkcji gęstości stanów dla gazu elektronów swobodnych w przestrzeniach dwu

wymiarowej i jednowymiarowej

**Funkcja gęstości stanów dla gazu elektronów swobodnych w przestrzeni 2 -wymiarowej**

Objętość warstwy kulistej dla układu w przestrzeni 3-wymiarowej zamieniamy na powierzchnię paska na brzegu koła o polu

$$2\pi k dk = 2\pi \cdot \frac{\sqrt{2m\varepsilon}}{\hbar} \cdot \frac{1}{\hbar} \cdot \sqrt{\frac{m}{2\varepsilon}} d\varepsilon = \frac{2\pi m}{\hbar^2} d\varepsilon$$

Ostatecznie uwzględniając to iż jednemu stanowi kwantowemu odpowiada pole  $\frac{(2\pi)^2}{S}$  (S-pole powierzchni układu) otrzymujemy iż dla  $\varepsilon > 0$

$$g(\varepsilon) d\varepsilon = \frac{S}{(2\pi)^2} \cdot 2\pi k dk \cdot 2 = \frac{S}{(2\pi)^2} \cdot \frac{2\pi m}{\hbar^2} d\varepsilon \cdot 2 = \frac{mS}{\pi \hbar^2} d\varepsilon \quad g(\varepsilon) = \frac{mS}{\pi \hbar^2}$$

gęstość stanów jest stała

## Funkcja gęstości stanów dla gazu elektronów swobodnych w przestrzeni 1 -wymiarowej

Pole powierzchni paska na brzegu koła zamieniamy na długość dwóch odcinków prostej o długości każdego odcinka

$$dk = \frac{m}{\hbar^2 k} d\varepsilon = \frac{m}{\hbar^2 \frac{\sqrt{2m\varepsilon}}{\hbar}} d\varepsilon = \frac{1}{\hbar} \sqrt{\frac{m}{2\varepsilon}} d\varepsilon$$

Łączna długość tych odcinków

$$dl = 2dk = \frac{1}{\hbar} \sqrt{2m} \frac{1}{\sqrt{\varepsilon}} d\varepsilon.$$

Ostatecznie uwzględniając to iż jednemu stanowi kwantowemu odpowiada długość  $\frac{2\pi}{L}$  (L-długość kryształu) otrzymujemy iż dla  $\varepsilon > 0$

$$g(\varepsilon) d\varepsilon = dl \cdot \frac{L}{2\pi} \cdot 2 = \frac{L\sqrt{2m}}{\pi\hbar} \frac{1}{\sqrt{\varepsilon}} d\varepsilon$$

$$g(\varepsilon) = \frac{L\sqrt{2m}}{\pi\hbar} \frac{1}{\sqrt{\varepsilon}}$$

Opis kondensacji Bosego-Einsteina w gazie  
złożonym z jednakowych bozonów –  
przykład wykorzystania rozkładu Bosego  
Einsteina ( materiał fakultatywny)

# Gaz bozonowy -Oszacowanie zależności od temperatury $T$ potencjału chemicznego $\mu$ trójwymiarowego gazu bozonowego

$$f_B(\varepsilon) = \frac{1}{\exp\left(\frac{\varepsilon - \mu}{kT}\right) - 1}$$

funkcja rozkładu Bosego-Einsteina

$$g(\varepsilon) = \frac{2s+1}{2} \frac{V}{4\pi^3} \left(\frac{2m}{\hbar^2}\right)^{3/2} \sqrt{\varepsilon}$$

Funkcja gęstości stanów dla cząstek  
których energia jest funkcją kwadratową  
wektora falowego  
 $s$ -liczba określająca spin bozonu  
 $V$ -objętość kryształu

W temperaturach odpowiednio wysokich liczbę bozonów  $N$  można powiązać z potencjałem chemicznym i temperaturą wykorzystując wzór

$$N = \int_0^{\infty} g(\varepsilon) f_B(\varepsilon) d\varepsilon = V \frac{2s+1}{4\pi^2} \left(\frac{2m}{\hbar^2}\right)^{3/2} \int_0^{\infty} \sqrt{\varepsilon} \frac{1}{\exp\left(\frac{\varepsilon - \mu}{k_B T}\right) - 1} d\varepsilon$$

Potencjał chemiczny gazu bozonowego  $\mu$  jest ujemny. W celu zachowania stałej liczby bozonów potencjał chemiczny musi rosnąć przy spadku temperatury.



W pewnej temperaturze  $T_0$  potencjał osiąga poziom  $\mu = 0$ . Wówczas

$$N = \frac{2s+1}{4\pi^2} \left( \frac{2m}{\hbar^2} \right)^{3/2} V \int_0^\infty \sqrt{\varepsilon} \frac{1}{\exp\left(\frac{\varepsilon}{k_B T_0}\right) - 1} d\varepsilon$$

Z powyższego wzoru można wyznaczyć temperaturę  $T_0$ . Jest ona równa

$$T_0 = \frac{1}{k_B} \left( \frac{N}{\Gamma\left(\frac{3}{2}\right) \zeta\left(\frac{3}{2}\right) B} \right)^{2/3} \approx \left( \frac{N}{V} \right)^{2/3} B = \frac{2s+1}{4\pi^2} V \left( \frac{2m}{\hbar^2} \right)^{3/2}$$

$$\Gamma\left(\frac{3}{2}\right) = \frac{1}{2} \sqrt{\pi} \quad \text{-wartość funkcji Gamma –Eulera,}$$

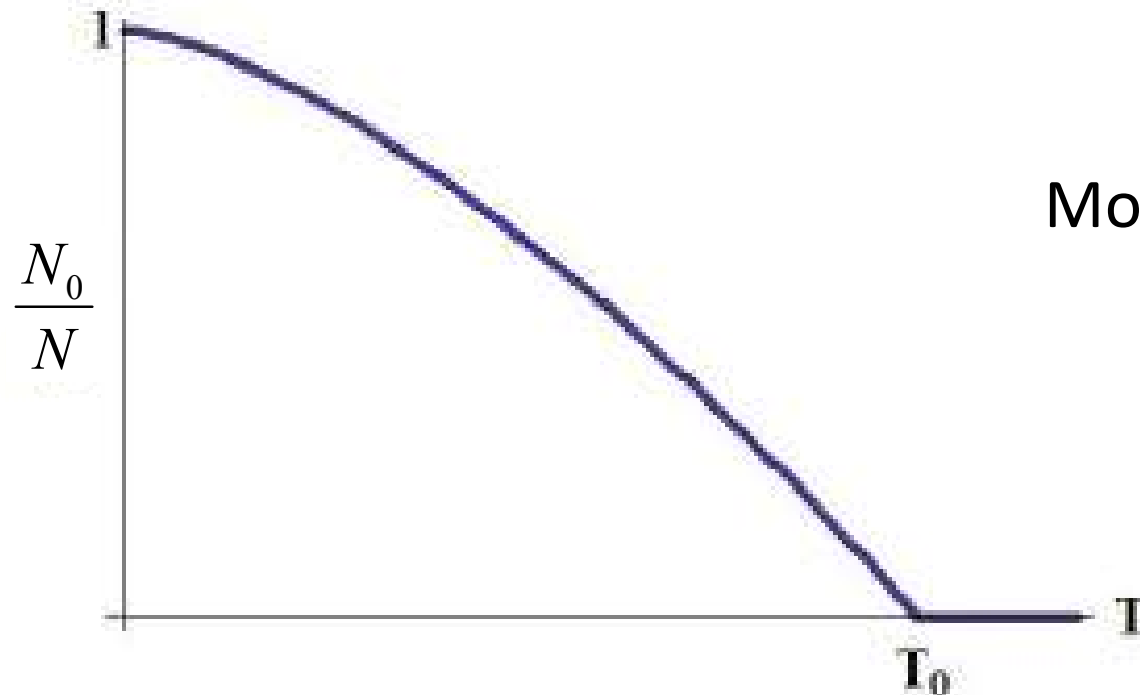
$$\zeta\left(\frac{3}{2}\right) = 2.612 \quad \text{-wartość funkcji Dżeta-Riemana}$$

Można pokazać iż w temperaturach wyższych od  $T_0$

$$\mu = - \left( \frac{N}{\pi B k_B T_0} \right)^2 \left[ \left( \frac{T}{T_0} \right)^{3/2} - 1 \right]^2$$

W temperaturach niższych od  $T_0$  nie może następować podwyższanie potencjału chemicznego (gdyż rozkład przyjmowałby dla  $0 < \varepsilon < \mu$  ujemne wartości). Za to liczba bozonów okupujących stan podstawowy o minimalnej energii w temperaturach  $T < T_0$  rośnie, co jest przejawem efektu kondensacji Bosego-Einsteina. Liczbę bozonów  $N_0$  zajmujących stan o najniższej energii liczymy korzystając z relacji

$$N(T) = N(T = T_0) = N_0 + \int_0^{\infty} g(\varepsilon) f_B(\varepsilon) d\varepsilon = N_0 + \int_0^{\infty} \frac{2s+1}{4\pi^2} \left( \frac{2m}{\hbar^2} \right)^{3/2} \sqrt{\varepsilon} \frac{1}{\exp\left(\frac{\varepsilon - \mu(t = T_0)}{k_B T}\right) - 1} d\varepsilon$$



Można pokazać iż

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

W  $T=0K$  wszystkie cząstki zajmują stan podstawowy o energii równej zero.

# Kondensacja Bosego-Einsteina

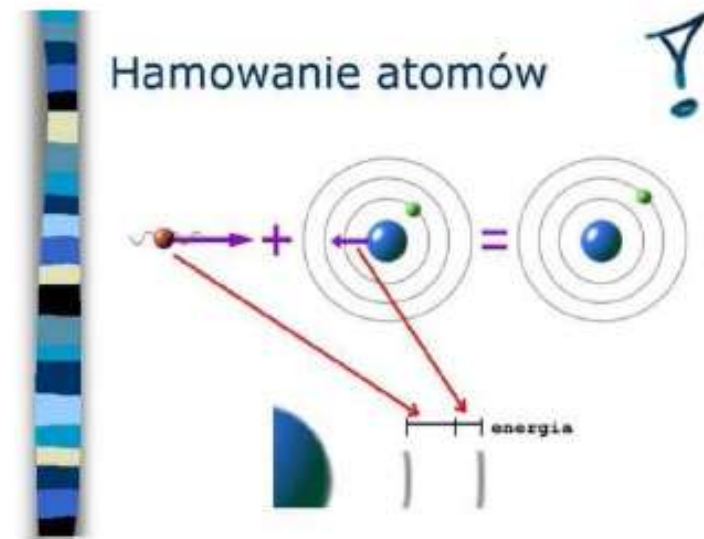
Efekt kondensacji może zajść w bardzo niskich temperaturach. Z teorii zgodnie z którą  $T_0 \approx \left(\frac{N}{V}\right)^{2/3}$  wynika iż wartość temperatury kondensacji  $T_0$  można podwyższyć zwiększając koncentracje atomów jednakże przy zbyt wysokich koncentracjach oddziaływanie między atomami powodują zwykle skroplenie gazu zanim osiągnie on temperaturę kondensacji, co sprawia iż ten sposób osiągnięcia kondensacji jest bardzo trudny do przeprowadzenia.

W praktyce doprowadzenie do kondensacji wymaga obniżenia temperatury do wartości rzędu nK

# Etapy chłodzenia kondensatu prowadzącej do kondensacji Bosego-Einsteina

## 1) Chłodzenie laserowe atomów

- Realizowane za pomocą 3 par przeciwbieżnych wiązek laserowych o energii fotonów nieznacznie mniejszej od tej odpowiadającej przejściom optycznym. Przejścia optyczne wiążące się z pochłonięciem fotonu zachodzą dzięki efektowi Dopplera tylko w przypadku zderzeń atomów z fononami biegnącymi w kierunku atomu. W procesie zderzenia prędkość atomu maleje.
- W wyniku wielu zderzeń prędkość atomów maleje z kilkuset m/s do kilkunastu cm/s, a temperatura układu obniżyć się do rzędu  $\mu\text{K}$ .



# Etapy chłodzenia kondensatu

- 2) Wykorzystanie pułapki magnetycznej i odparowanie termiczne poprzez odwrócenie spinów części atomów
- W obszar niejednorodnego pola magnetycznego o minimalnej indukcji wciągane są atomy o określonym kierunku rzutu spinu, a usuwane są atomy o przeciwnej orientacji spinu.
  - Przykładając zmienne pole magnetyczne skierowane prostopadle do pola stałego o częstotliwości rezonansowej momentów magnetycznych atomów (zakresu fal radiowych) można doprowadzić do odwrócenia spinu części atomów o najwyższych energiach i wyrzuceniu ich z pułapki
  - W wyniku operacji można atomy w pułapce schłodzić do temperatur rzędu kilkudziesięciu nK