

Od równowagi szczegółowej do rozkładu Fermiego–Diraca

* Centrum Fizyki Teoretycznej PAN

Krzysztof PAWŁOWSKI*

Czytelniku, czy wiesz, że gdy czytasz ten artykuł, cząsteczki powietrza odbijają się od Ciebie, ogrzewają Cię, wywierają na Ciebie ciśnienie i zderzają się ze sobą. Są w ciągłym ruchu, ale jako całość tworzą stan równowagi i pozornie „nic wokół Ciebie się nie dzieje”. Ta stabilność wynika z zasady równowagi szczegółowej – bohaterki tego artykułu. Popatrzmy, jak ta intuicyjna i bardzo ogólna zasada, stosująca się do wszystkich układów fizycznych, pozwala wyprowadzić wielkie równania fizyki statystycznej: rozkład Boltzmanna, rozkład Bosego–Einsteina oraz rozkład Fermiego–Diraca.

Przyjrzyjmy się powietrzu w stanie równowagi. Niektóre cząsteczki powietrza są szybkie, inne wolne. Gdybyśmy przyjrżeli się im z bliska, zobaczylibyśmy, że ich prędkości często zmieniają się na skutek zderzeń. Pomimo tych ciągłych zmian powietrze wokół nas nie wypłynie nagle z naszego pokoju ani nie zacznie się samoistnie nagrzewać. To oznacza, że w świecie mikroskopowym prędkości i położenia cząstek zmieniają się, pozostając blisko globalnych średnich. Aby to miało miejsce, każde fizyczne zdarzenie i zdarzenie do niego przeciwne powinny zachodzić średnio tak samo często – wtedy układ będzie „globalnie” stabilny. To jest właśnie zasada równowagi szczegółowej – stwierdzenie, że dla dowolnego procesu w układzie równowagowym proces do niego odwrotny powinien zachodzić z tym samym prawdopodobieństwem. Jeśli więc w gazie dwie cząstki o energiach E_1 i E_2 zderzają się ze sobą tak, że po zderzeniu ich energie wynoszą E_3 i E_4 , to proces odwrotny – spotkanie się dwóch cząstek o energiach E_3 i E_4 i takie ich zderzenie, że przyjmą energie E_1 i E_2 – powinien zdarzać się z tą samą częstością.

Zobaczmy, jakie są konsekwencje tej zasady, gdy połączymy ją z naszą intuicją. Zastanówmy się, jak często dochodzi do zderzenia cząstek o danych energiach E_1 i E_2 ? Aby odpowiedzieć na to pytanie, warto najpierw pomyśleć, jaka jest szansa na to, że losowa cząstka ma energię E_1 . Zapewne będzie to prawdopodobieństwo proporcjonalne do tego, ile cząstek właśnie ma tę energię – oznaczmy tę liczbę (całkowitą) przez N_1 , natomiast N_2 niech oznacza liczbę cząstek o energii E_2 itd. Natomiast średnią liczbę cząstek o energii E oznaczmy funkcją $N(E)$ – to jest funkcja „globalna”, którą chcielibyśmy znaleźć. Naturalnym założeniem wydaje się przyjęcie, że liczba zderzeń cząstek o energiach E_1 i E_2 powinna być proporcjonalna do liczby ich par:

$$P(E_1, E_2 \rightarrow E_3, E_4) = cN_1N_2.$$

Liczby N_1 oraz N_2 nawet w układzie równowagowym zmieniają się w czasie. Powyższe równanie, zakładając niezależność obsadzeń energii E_1 oraz E_2 po uśrednieniu po długim czasie pozwoli policzyć średnią liczbę procesów ($E_1, E_2 \rightarrow E_3, E_4$):

$$(1) \quad P_{\text{sr}}(E_1, E_2 \rightarrow E_3, E_4) = cN(E_1)N(E_2).$$

Zauważmy, że o ile chwilowa liczba cząstek o danej energii (np. N_1) musi być liczbą naturalną, to średnie obsadzenie jest dowolną liczbą nieujemną. Tak jak można mieć średnio 1/3 jajka na wytłaczankę (np. gdy mamy jedno ostatnie jajko w wytłaczance oraz dwie puste wytłaczanki, to mamy średnio 1/3 jajka na wytłaczankę), tak samo nie ma problemu z tym, że daną energię będzie miało średnio np. pół cząstki.

Skoro układ ma być w równowadze szczegółowej, to proces odwrotny, przez analogiczne rozumowanie zachodzący z prawdopodobieństwem cN_3N_4 , powinien zachodzić średnio tak samo często:

$$\begin{aligned} cN(E_1)N(E_2) &= P_{\text{sr}}(E_1, E_2 \rightarrow E_3, E_4) = P_{\text{sr}}(E_3, E_4 \rightarrow E_1, E_2) \\ &= cN(E_3)N(E_4). \end{aligned}$$

Powyższe równanie po wyciągnięciu logarytmu z obu jego stron oraz wprowadzeniu nowej funkcji $g(E) = \ln N(E)$ można przepisać w nieco prostszej postaci

$$g(E_1) + g(E_2) = g(E_3) + g(E_4).$$

Równowaga termodynamiczna to taki stan układu, który jest stacjonarny i w którym nie ma tzw. makroskopowych prądów. Pręt, którego jeden koniec jest stale podgrzewany, a drugi schładzany, nie osiągnie stanu równowagi – osiągnie stan stacjonarny, ale wewnątrz pręta będą zachodziły „przepływy ciepła”, tzn. makroskopowe procesy wywołane podtrzymywaną z zewnątrz różnicą temperatur na końcach.

Kiedy rozważamy energie, których wartości mogą być dowolnymi liczbami rzeczywistymi dodatnimi, to może się okazać, że prawdopodobieństwo wylosowania konkretnej wartości energii jest zawsze równe zero. Żeby uniknąć tego rodzaju problemów, możemy np. podzielić zakres energii na przedziały ustalonej długości i pytać o prawdopodobieństwo, że energia znajdzie się w danym przedziale. Długość przedziału może być dowolnie mała i zwykle na końcu rozważań wykonuje się przejście graniczne z długością przedziału dążącą do zera.

Czytelnik Dociekliwy może mieć duże zastrzeżenia do równania (1). Jednym z nieoczywistych założeń jest przyjęcie, że współczynnik c jest niezależny od energii. Wyprowadzenie można poprawić, bez zmiany toku rozumowania, zakładając, że współczynnik c jest funkcją energii $c = c(E_1, E_2, E_3, E_4)$, ale symetryczną ze względu na zamianę $(E_1, E_2) \rightarrow (E_3, E_4)$.

Rozwiązanie równania (2), przy założeniu różniczkowalności g , przebiega następująco. W szczególnym przypadku, gdy $x = E - \delta$, $y = \delta$, $w = E + \delta$, a $z = -\delta$, równanie można sprowadzić do postaci $g'(x) = g(0)$. Skoro pochodna funkcji g jest stała, to funkcja ma postać $g(x) = ax + b$.

Od 20 maja 2019 roku Międzynarodowe Biuro Miar i Wag ustaliło wartość stałej Boltzmanna na $k_B = 1,380649 \times 10^{-23} \frac{J}{K}$. Tym samym stała Boltzmanna stała się podstawową wielkością używaną do definicji wielu jednostek SI.

Zasada Boltzmanna przydaje się w każdym układzie, w którym interesuje nas liczba cząstek o danej energii w konkretnej temperaturze. Bezpośrednim zastosowaniem jest m.in. wzór barometryczny (opisujący spadek gęstości i ciśnienia wraz z wysokością), ale wzór Boltzmanna pojawia się w wielu miejscach. Pozwala na przykład obliczyć, ile elektronów pokona przerwę energetyczną w półprzewodnikach, co jest kluczowe dla działania elektroniki, czy oszacować nikłą nadwyżkę spinów mierzonych w urządzeniach NMR, co z kolei umożliwia precyzyjne obrazowanie medyczne w szpitalach.

Bezpośrednią konsekwencją tego wzoru jest istnienie kondensatu Bosego–Einsteina – nietypowej fazy materii, ale też poprawny opis działania lasera czy wspomniany w tekście opis rozkładu energii wypromieniowanej przez ciała w stałej temperaturze.

Pamiętamy przy tym, że energia ma być zachowana w tym procesie, tzn. $E_1 + E_2 = E_3 + E_4$. Prowadzi nas to do równania funkcyjnego – szukamy funkcji $g(x)$ spełniającej równanie

$$(2) \quad g(x) + g(y) = g(w) + g(z) \quad \text{dla} \quad x + y = w + z.$$

To duże ograniczenie na funkcję g – jedynym ciągłym rozwiązaniem jest funkcja liniowa $g(E) = aE + b$, dająca następujący wzór na średnią liczbę cząstek o energii E :

$$N(E) = \exp(g(E)) = A \exp(aE).$$

Zauważmy, że gdyby współczynnik a był dodatni, to uzyskalibyśmy niefizyczny wynik – równowaga wymagałaby, aby średnia liczba cząstek o energii E rosła wraz z ich energią. Energia jest nieograniczona z góry, a tym samym cząstek byłoby nieskończenie wiele. Ta sprzeczność prowadzi do wniosku, że współczynnik a musi być ujemny. Wykonując eksperymenty i wprowadzając pojęcie temperatury T , możemy, w zgodzie z obecnymi konwencjami, ustalić, że $a = -1/(k_B T)$, gdzie k_B to stała Boltzmanna, uzyskując wzór:

$$N(E) \propto \exp\left(-\frac{E}{k_B T}\right).$$

To bardzo ważny wynik – odtworzyliśmy tzw. rozkład Boltzmanna, czyli zależność liczby cząstek o energii E od wartości tej energii!

Rozkład Boltzmanna, mimo że stosuje się do wielu sytuacji fizycznych, zawodzi w odniesieniu m.in. do rozkładu energii emitowanej przez ciała w stałej temperaturze. Problem został rozwiązany przez Plancka, który założył kwantowanie energii, tworząc podwaliny mechaniki kwantowej. Czy zasadę równowagi szczegółowej można stosować w świecie kwantowym? Otóż można, chociaż czasami trzeba zmodyfikować wzór na prawdopodobieństwo (1)! Oprócz wyprowadzenia podanego powyżej rozważymy jeszcze dwie inne wersje. Pierwsza uwzględni cząstki „towarzyskie”, które tym częściej uzyskują daną energię, im więcej cząstek taką energię już ma. Cząstki drugiego typu, wręcz przeciwnie, nigdy nie uzyskują energii, którą jakaś cząstka już ma. Dla pierwszego typu cząstek rozważymy taką modyfikację równania (1):

$$P(E_1, E_2 \rightarrow E_3, E_4) = c N_1 N_2 (N_3 + 1) (N_4 + 1).$$

Taka postać spełnia warunek „towarzyskości”, gdyż szansa, że cząstka uzyska energię E_3 jest wzmocniona przez czynnik $N_3 + 1$, a jednocześnie jeśli prawie żadna cząstka nie miała energii E_3 lub E_4 , to równanie jest bliskie poprzedniej wersji (1), o którym wiadomo, że sprawdza się w wielu sytuacjach. Ponownie powołując się na zasadę równowagi szczegółowej, otrzymujemy:

$$\begin{aligned} N(E_1) N(E_2) (N(E_3) + 1) (N(E_4) + 1) \\ = N(E_3) N(E_4) (N(E_1) + 1) (N(E_2) + 1), \end{aligned}$$

które prowadzi do:

$$\frac{N(E_1)}{N(E_1) + 1} \frac{N(E_2)}{N(E_2) + 1} = \frac{N(E_3)}{N(E_3) + 1} \frac{N(E_4)}{N(E_4) + 1}.$$

Po wyciągnięciu logarytmu z obu stron powyższego równania otrzymujemy ponownie równanie funkcyjne (2) tylko dla funkcji $\tilde{g}(E) = \ln \frac{N(E)}{N(E)+1}$. Powtarzając rozumowanie z poprzedniej części artykułu dla $\tilde{g}(E)$, uzyskujemy inny wzór na liczbę cząstek o energii E :

$$(3) \quad N_{B-E}(E) = \frac{1}{\exp\left(\frac{E-\mu}{k_B T}\right) - 1}.$$

To kolejny przełomowy wzór w fizyce, znany jako rozkład Bosego–Einsteina. Te „towarzyskie” cząstki nazywamy bozonami. Najpierw Satyendra Bose przyjął, że tak zachowują się cząstki światła, czyli fotony. Albert Einstein zaproponował rozwinięcie tego pomysłu na atomy. Należy zauważyć, że w typowych warunkach, gdy $E \gg k_B T$, nie trzeba się przejmować bozonową naturą materii i przybliżone prawo Boltzmanna daje wystarczająco dobre przybliżenie.

Wprowadzając wzór (3) około 1924 roku, Bose i Einstein nie wiedzieli jeszcze o istnieniu cząstek „introwertyków”, tych drugiego typu. Formalnie spełniają one

zakaz Pauliego, który zabrania dwóm identycznym cząstkom być na tym samym poziomie energetycznym. Prowadzi to do następującego prawdopodobieństwa przejścia:

$$P(E_1, E_2 \rightarrow E_3, E_4) = c N_1 N_2 (1 - N_3) (1 - N_4).$$

Zauważmy, że powyższy wzór daje zero, jeśli w układzie w danej chwili byłaby cząstka na poziomie E_3 lub E_4 – wzór gwarantuje więc spełnienie zakazu Pauliego. Powtórzenie rozumowania z poprzedniej części artykułu, prowadzi do wzoru

$$N_{F-D}(E) = \frac{1}{\exp\left(\frac{E-\mu}{k_B T}\right) + 1},$$

Rozkład Fermiego–Diraca jest nieoceniony w wielu sytuacjach – od zrozumienia tablicy Mendelejewa poprzez opisy ruchu elektronów, zrozumienie półprzewodników aż po zastosowania astrofizyczne, takie jak wyjaśnianie cyklu życia gwiazd i obliczanie wielkości gwiazdy neutronowej.

powszechnie znanego jako rozkład Fermiego–Diraca. W tym rozkładzie średnia liczba cząstek o danej energii jest zawsze mniejsza niż 1.

Okazuje się, że cząstki elementarne budujące materię to zwykłe fermiony – fermionami są elektrony, protony czy neutrony. Jeśli jednak parzysta liczba fermionów utworzy jeden atom, wtedy cały atom będzie się zachowywał jak bozon. Wiele cząstek elementarnych odpowiedzialnych za oddziaływania jest bozonami. Bozonem jest też cząstka światła, czyli foton. A co decyduje o tym, że dana cząstka jest fermionem lub bozonem? To już osobna historia, której niestety nie da się wyjaśnić, używając pojęcia równowagi szczegółowej.

Matematyka i polskie wiersze

Aleksy SCHUBERT*

*Instytut Informatyki, Uniwersytet Warszawski; poeta piszący pod pseudonimem Alx z Poewiki

Niedawno zespół *Coma* przypomniał śpiewaną pierwotnie przez Andrzeja Zauchę piosenkę *Przybysze z Matplanety* ze słowami Magdaleny Wojtaszewskiej i muzyką Rafała Błażejewskiego oraz Marcelego Latoszka.

Fraszka Jana Kochanowskiego *Na matematyka* mogłaby uchodzić za trafne, niemal ostateczne podsumowanie relacji między matematyką a sztuką poezji. Umówmy się bowiem, że choć w obu dziedzinach podstawową materią pracy jest słowo, to matematycy dążą przede wszystkim do maksymalnej jednoznaczności wyrazu, podczas gdy poeci z upodobaniem zanurzają się w robiących wrażenie wieloznacznościach i niejasnościach. Nic więc dziwnego, że przedstawiciele jednej z tych sztuk łatwo okopują się na swoich pozycjach, uznając drugich co najwyżej za ufoludków – dziwacznych przybyszy z jakiejś *Matplanety*, którzy, owszem, posiadają może u siebie pewien *podzbiór tęgich walców*, lecz niewiele mają wspólnego z prawdziwym życiem. Drugim z kolei, równie łatwo jest uznać poetyckie wytwory tych pierwszych za całkowicie niezrozumiałe wodolejstwo. Tymczasem obie te dziedziny mogą z siebie czerpać twórcze inspiracje, o czym spróbuję tutaj nieco opowiedzieć.

Zanim jednak przejdę do właściwego wątku mojej tu prozy, chciałbym wyjaśnić, czym niniejszy tekst jest, a czym nie jest. Przede wszystkim nie jestem literaturoznawcą, który spędził całe życie na zgłębianiu relacji między matematyką a polską poezją; nie należy więc traktować tego tekstu jako głosu eksperta w tej dziedzinie. Jest to raczej zbiór kilku – mam nadzieję – interesujących punktów zaczepienia, ukazujących wybrane powiązania poezji z matematyką, na jakie udało mi się natrafić w swoich czytelnicznych przygodach z matematyką, bez ambicji wyczerpania tematu. Z pewnością można wskazać w nim luki oraz istotne pominięcia, za które z góry przepraszam. Być może jednak w przyszłości znajdzie się ktoś, kto podejmie się stworzenia pełniejszego obrazu tych relacji. Nie byłoby też od rzeczy, gdyby niniejszy tekst został zinterpretowany jako wyraz potrzeby zaistnienia takiego opracowania.

Tymczasem, do rzeczy. Gdy byłem w pierwszej klasie liceum, ktoś zapytał mnie, czy znam trygonometryczną rymowaną. Odpowiedziałem przecząco, więc zaraz usłyszałem taki oto tekst:

*W pierwszej wszystkie są dodatnie,
w drugiej tylko sinus,
w trzeciej tangens i cotangens,
a w czwartej cosinus.*