

12 Gás Ideal de Bósons

*Essas notas estão baseadas no capítulo 7 do livro do Pathria (ref. 2) e capítulo 7 do Sethna (ref. 3), capítulo 6 do Gould&Tobochnik (ref. 1), capítulo 3 da Vauclair (ref. 4), capítulo 10 do Salinas (ref. 5) e no artigo “The elusive chemical potential”, R. Baierlein, Am. J. Phys. **69** (4), 423 (2001).*

Como fizemos para o caso dos férmions, podemos inicialmente escrever as equações fundamentais para um gás ideal de bósons. Para a função de partição, temos,

$$\ln \mathcal{Z}(T, V, \mu) = - \sum_j \ln \{1 - \exp[-\beta(\epsilon_j - \mu)]\} \quad (1)$$

lembrando sempre que a soma é sobre os estados de partícula única.

No limite termodinâmico, partindo do potencial grande canônico, podemos expressar a pressão como

$$p(T, \mu) = -k_B T \lim_{V \rightarrow \infty} \frac{1}{V} \ln \mathcal{Z}(T, V, \mu) \quad (2)$$

O valor esperado de ocupação para os bósons (também conhecida como *distribuição de Bose-Einstein*) fica

$$\langle n_j \rangle = \frac{1}{e^{\beta(\epsilon_j - \mu)} - 1} \quad (3)$$

e o número termodinâmico de partículas é

$$N = \sum_j \langle n_j \rangle = \sum_j \frac{1}{e^{\beta(\epsilon_j - \mu)} - 1} \quad (4)$$

Finalmente, a energia interna se escreve na forma

$$U = \sum_j \epsilon_j \langle n_j \rangle = \sum_j \epsilon_j \frac{1}{e^{\beta(\epsilon_j - \mu)} - 1} \quad (5)$$

Já comentamos no capítulo anterior que, para um gás de bósons, o potencial químico necessariamente tem que ser negativo ou nulo. Para temperaturas altas, essa condição é evidente. Para baixas temperaturas, o potencial químico pode se anular. Essa situação gera efeitos físicos inesperados que discutiremos aqui. O fato do potencial químico ser negativo reflete a tendência dos bósons (ideais) de acumularem-se nos estados de uma partícula, e, a medida que a temperatura diminui, nos estados de mais baixa energia.

Vamos discutir dois exemplos de gás ideal de bósons que permitem explorar as consequências físicas da estatística quântica de sistemas de partículas com spin inteiro. Temos duas situações bem distintas, uma quando o número de partículas não é fixo porque as partículas tem massa zero e, portanto, energia de ponto zero, com partículas existindo virtualmente. No outro caso, as partículas tem massa, e podem ter um número fixo.

12.1 Condensação de Bose-Einstein

Vamos considerar um gás de bósons não-interagentes que possuem massa. Nesse caso, o número de partículas é uma grandeza termodinâmica bem definida.

O melhor sistema para isso é um gás de átomos, com spin total inteiro, bosônicos, portanto. Não vamos analisar o problema em detalhe, mas apenas desenvolver o suficiente para podermos ter uma percepção da física envolvida. Para isso, vamos considerar um sistema de bósons sem spin, com massa m , não-relativísticos, e com energia ϵ igual a

$$h = \frac{p^2}{2m} = \frac{-\nabla^2}{2m} \quad (6)$$

onde h refere-se ao hamiltoniano de uma partícula (atenção para a nomenclatura; infelizmente ela se confunde com a constante de Planck). A função de onda é simplesmente

$$\psi = \frac{e^{i\vec{k}\cdot\vec{r}}}{V} \quad (7)$$

e a energia da partícula se escreve

$$\epsilon = \frac{\hbar k^2}{2m} \quad (8)$$

Para T muito grande, recuperamos o caso (semi-)clássico e o potencial químico é

$$\frac{\mu}{k_B T} = \ln \left\{ \frac{1}{2} \frac{N}{V} \left(\frac{h^2}{2\pi m k_B T} \right)^{3/2} \right\} = \ln \left\{ \frac{1}{2} n \lambda_T^3 \right\} \quad (9)$$

O critério para validarmos a aproximação semi-clássica é

$$n \lambda_T^3 \ll 1 \quad (10)$$

Efeitos quânticos começam a aparecer quando o sistema fica menos diluído e/ou a temperatura aumenta. Quando $n \lambda_T^3$ é pequeno mas não desprezível, temos que considerar os efeitos quânticos. A situação fica mais drástica quando $n \lambda_T^3$ fica da ordem da unidade. Nesse caso, a distinção entre férmions e bósons se faz necessária. A figura 1 mostra o potencial químico em função da temperatura para uma densidade fixa, onde podemos observar quando os efeitos de spin tornam-se visíveis. Quando a temperatura diminui o suficiente (dependendo da concentração e da massa das partículas), o potencial químico atinge o valor nulo. Enquanto isso não é um problema para férmions, esse é o limite máximo para bósons. Claramente, nessas circunstâncias, a equação 9 não é mais válida. Na prática, a medida que a temperatura diminui, mais e mais partículas condensam no estado fundamental formando um condensado.

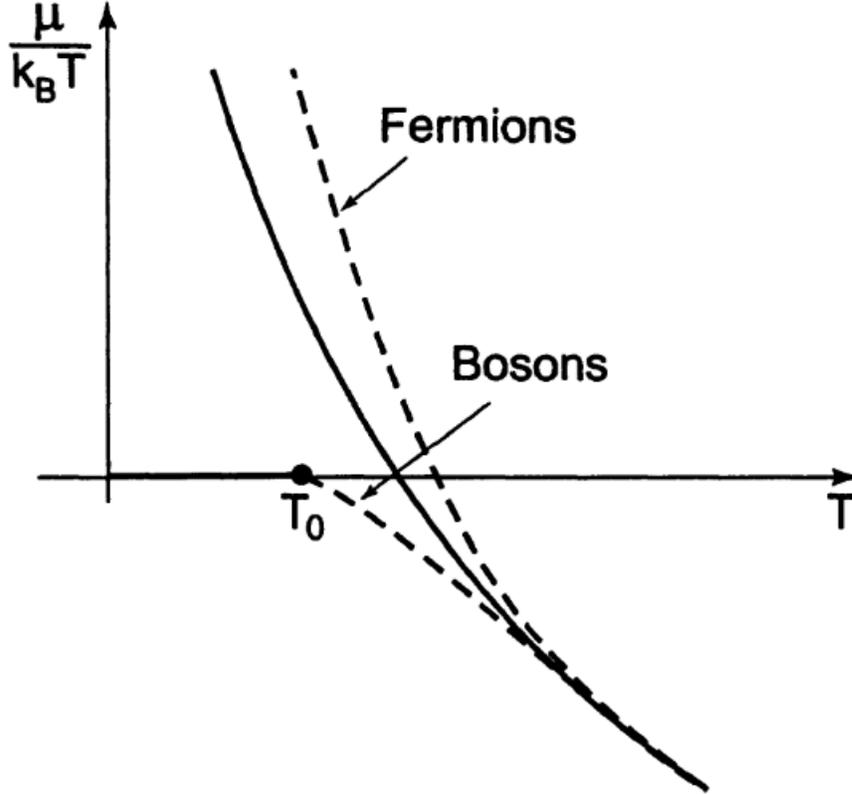


Figura 1: Potencial químico em função da temperatura para uma densidade fixa para férmions e bósons livres. A linha cheia indica o limite clássico. A temperatura T_0 indica o início da condensação de Bose-Einstein. Extraído da ref. 5.

Podemos examinar qualitativamente a situação observando que temos um número fixo de partículas, determinado pelo potencial químico:

$$N(\mu) = \int_0^{\infty} \frac{g(\epsilon)}{e^{(\epsilon-\mu)/kT} - 1} d\epsilon \quad (11)$$

Em geral, conhecemos N . Para conhecermos μ , variamos o seu valor na equação 11 até encontrarmos o número de partículas correto. No entanto, sabemos que o potencial químico não pode superar o valor de menor energia que um único átomo pode ter, o que nesse caso é zero. Logo, μ deve sempre ser negativo. Para um grande número de partículas, aumentamos o valor de μ forçando um número maior de partículas em cada estado de uma partícula. Quando μ aproxima-se de zero, o número de partículas diverge.

Para bósons livres em três dimensões, o valor de $N(\mu)$ converge para um valor finito. O número máximo de partículas que pode estar contido na caixa, na aproximação contínua da densidade de estados, é obtido para $\mu = 0$:

$$\begin{aligned}
N_{max}^{cont} &= \int \frac{g(\epsilon)}{e^{\epsilon/kT} - 1} d\epsilon \\
&= \frac{Vm^{3/2}}{\sqrt{2}\pi^2\hbar^3} \int_0^\infty d\epsilon \frac{\sqrt{\epsilon}}{e^{\epsilon/kT} - 1} \\
&= V \left(\frac{\sqrt{2\pi mkT}}{h} \right)^3 \frac{2}{\sqrt{\pi}} \int_0^\infty \frac{\sqrt{z}}{e^z - 1} dz \\
&= \left(\frac{V}{\lambda_T^3} \right) \zeta(3/2)
\end{aligned} \tag{12}$$

onde ζ é a *função zeta de Riemann* (caso especial das *funções de Bose-Einstein* que veremos mais adiante), onde $\zeta(3/2) \approx 2,612$.

Aqui temos o nosso resultado fundamental. A densidade de partículas atinge um valor crítico para $n_{max}^{cont} = N_{max}^{cont}/V = \zeta(3/2)/\lambda_T = 2,612$ partículas/volume de de Broglie. *A estatística quântica começa a dominar quando as partículas encontram-se aproximadamente em um volume de de Broglie.*

A questão que nos interessa é o que acontece quando tentamos introduzir ainda mais partículas. Na prática, o que fazemos não é acrescentar mais partículas, mas trabalhar com um número fixo e baixar a temperatura. Quando a temperatura fica abaixo da temperatura crítica, T_c ,

$$kT_c = \frac{h^2}{2\pi m} \left(\frac{N}{V\zeta(3/2)} \right)^{3/2} \tag{13}$$

a aproximação contínua falha. A figura 2 exemplifica essa situação. Quando o potencial químico aproxima-se do menor valor de energia possível, a diferença entre esses dois valores é muito menor que a diferença de energia entre o estado fundamental e o primeiro estado excitado de uma única partícula (ϵ_0 e ϵ_1 na figura). Consequentemente, a aproximação contínua

falha. Na prática, com a aproximação contínua, estávamos desprezando a participação do estado fundamental, o qual agora tem a tendência a acomodar um grande número de partículas. Na verdade, ele absorve o número excedente de partículas em relação àquele calculado a uma certa temperatura na aproximação contínua. Essas partículas vão se encontrar todas no estado fundamental, com a mesma fase, e o que temos é uma *transição de fase*, formando um *condensado de Bose-Einstein*.

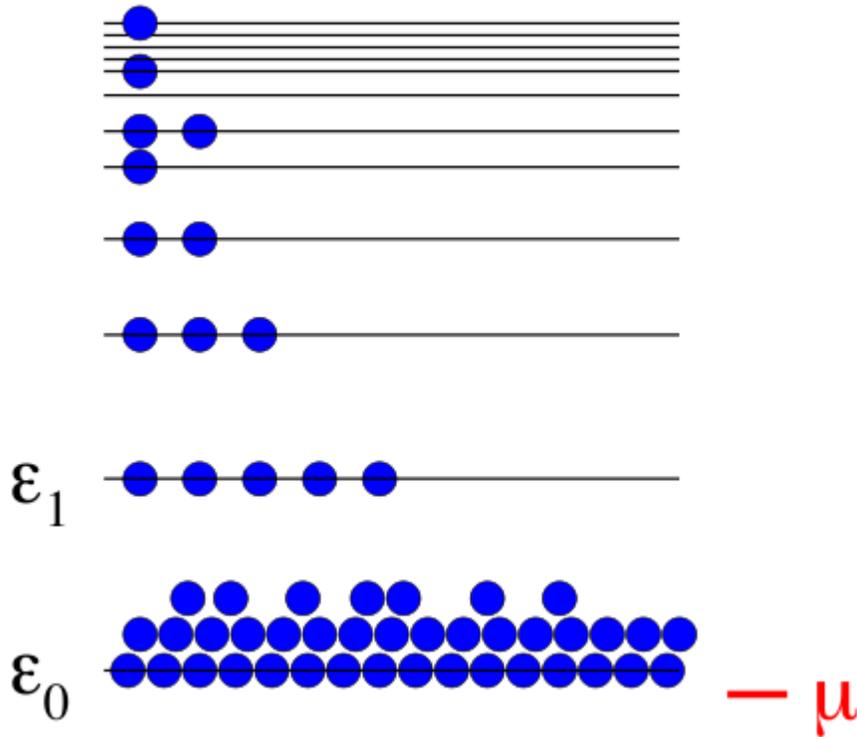


Figura 2: Níveis discretos de energia quando o potencial químico aproxima-se de ϵ_0 . Extraído da ref. 3.

Vamos examinar em mais detalhe o que acontece nesse limite. Para isso, retomamos nossa expressão para a pressão, escrevendo-a em termos da fugacidade z e de β :

$$\frac{pV}{k_B T} = \ln \mathcal{Z} = - \sum_j \ln(1 - ze^{-\beta \epsilon_j}) \quad (14)$$

e

$$N = \sum_j \frac{1}{z^{-1}e^{\beta\epsilon_j} - 1} \quad (15)$$

O gás de átomos está contido em uma caixa. Utilizando as condições de contorno periódicas e aproximando a densidade de estados como um contínuo, temos a densidade de estados

$$g(\epsilon)d\epsilon = \frac{m}{2\pi^2\hbar^3}\sqrt{2m\epsilon}d\epsilon \quad (16)$$

O resultado que obtivemos antes simplesmente substituí a densidade de estados na soma dos estados. Aqui está o ponto delicado de nossa aproximação. Ao somarmos (integrarmos) na energia, estamos atribuindo um peso zero para os estados com $\epsilon = 0$. Embora essa estratégia não é um problema no limite semi-clássico, uma vez que estamos falando de apenas um estado em relação a uma infinidade de outros, a situação torna-se crítica quando estamos no limite degenerado. Para gases de bósons, um grande número de partículas pode encontrar-se no estado fundamental e não é possível desprezar o peso estatístico desse estado. Temos que corrigir essa contribuição. Para isso, vamos extrair esse estado da somatória antes de transformá-la em uma integração. A justificativa rigorosa pode ser encontrada no Apêndice F da ref. 2. As equações 14 e 15 escrevem-se agora na forma

$$\frac{p}{k_B T} = -\frac{2\pi}{h^3}(2m)^{3/2} \int_0^\infty d\epsilon \sqrt{\epsilon} \ln(1 - ze^{-\beta\epsilon}) - \frac{1}{V} \ln(1 - z) \quad (17)$$

e

$$n = \frac{N}{V} = \frac{2\pi}{h^3}(2m)^{3/2} \int_0^\infty d\epsilon \frac{\sqrt{\epsilon}}{z^{-1}e^{\beta\epsilon} - 1} + \frac{1}{V} \frac{z}{1 - z} \quad (18)$$

O limite da integral foi estendido a zero uma vez que, como vimos, essa contribuição tem peso nulo na integral. Vamos examinar agora em mais detalhe o último termo que destacamos da somatória.

Para $z \ll 1$, no limite semi-clássico, cada termo é da ordem de $1/N$ e, portanto, é desprezível no limite termodinâmico. A medida que z aumenta (a temperatura diminui), esse valor aproxima-se da unidade e, conseqüentemente o termo $z/V(1-z)$ pode tornar-se uma fração significativa de N/V . Note que os termos da eq. 18 referem-se ao número de partículas nos estados excitados e no estado fundamental, ou seja,

$$\frac{N_0}{V} = \frac{1}{V} \frac{z}{1-z} \quad (19)$$

e

$$\frac{N_e}{V} = \frac{2\pi}{h^3} (2m)^{3/2} \int_0^\infty d\epsilon \frac{\sqrt{\epsilon}}{z^{-1}e^{\beta\epsilon} - 1} \quad (20)$$

onde N_0 é o número de partículas no estado fundamental e N_e é o número de partículas nos estados excitados. A medida que $T \rightarrow 0$, N_0 torna-se uma parte significativa de N . É esse fenômeno que dá origem a condensação de Bose-Einstein. Reescrevendo N_0 , temos

$$z = \frac{N_0}{(N_0 + 1)} \quad (21)$$

Reescrevendo com esse resultado o segundo termo para a pressão, temos

$$\frac{1}{V} \ln(1-z) = \frac{1}{V} \ln(N_0 + 1) \approx 0(N^{-1} \ln N) \quad (22)$$

e podemos desprezar para todos e quaisquer valores de z .

Podemos agora calcular a pressão e o número de partículas, substituindo $\beta\epsilon = x$:

$$\begin{aligned} \frac{p}{k_B T} &= -\frac{2}{\pi^{1/2}} \lambda_T^{3/2} \int_0^\infty dx \sqrt{x} \ln(1 - ze^{-x}) \\ &= -\frac{2}{\pi^{1/2}} \lambda_T^{3/2} \left\{ \frac{2}{3} x^{3/2} \ln(1 - ze^{-x}) \Big|_0^\infty - \frac{3}{2} \int_0^\infty dx \frac{x^{3/2}}{z^{-1}e^x - 1} \right\} \\ &= \frac{4}{3\pi^{1/2}} \int_0^\infty dx \frac{x^{3/2}}{1 - ze^{-x}} = \frac{1}{\lambda_T^3} g_{5/2}(z) \end{aligned} \quad (23)$$

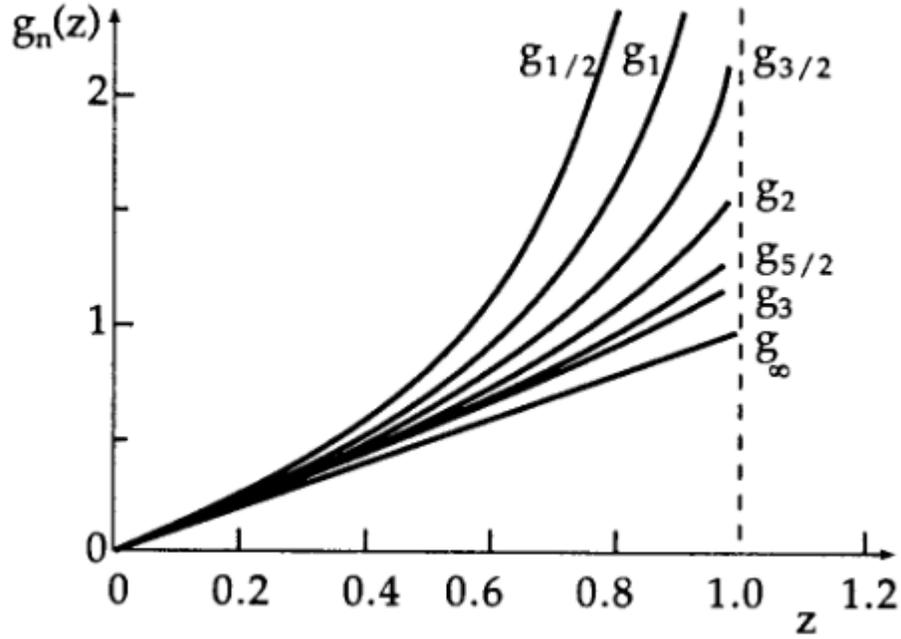


Figura 3: Funções $g_\nu(z)$. Extraído da ref. .

e,

$$\frac{N - N_0}{V} = \frac{2}{\pi^{1/2}} \lambda_T^{3/2} \int_0^\infty dx \frac{x^{1/2}}{z^{-1}e^x - 1} = \frac{1}{\lambda_T^3} g_{3/2}(z) \quad (24)$$

onde introduzimos as *funções de Bose-Einstein* (ver Apêndice D da ref. 2) (ver a figura para o comportamento das mesmas),

$$g_\nu(z) = \frac{1}{\Gamma(\nu)} \int_0^\infty dx \frac{x^{\nu-1}}{z^{-1}e^x - 1} = z + \frac{z^2}{2^\nu} + \frac{z^3}{3^\nu} + \dots \quad (25)$$

As equações 23 e 24 são as equações essenciais para descrever o sistema. Eliminando z temos a *equação de estado* do sistema em questão. Podemos calcular a energia interna,

$$\begin{aligned} U &= -\frac{\partial}{\partial \beta} \ln \mathcal{Z}|_{z,V} = kT^2 \left\{ \frac{\partial}{\partial T} \left(\frac{pV}{kT} \right) \right\}_{z,V} \\ &= kT^2 V g_{5/2}(z) \left\{ \frac{d}{dT} \left(\frac{1}{\lambda_T^3} \right) \right\} = \frac{3}{2} kT \frac{V}{\lambda_T^3} g_{5/2}(z) \end{aligned} \quad (26)$$

Combinando as equações, temos,

$$pV = \frac{2}{3}U \quad (27)$$

que é a equação de estado já encontrada anteriormente.

Para valores pequenos de z , utilizamos a expansão da eq. 25 (e desprezamos N_0 em relação a N). Com isso, podemos eliminar z se fizermos uma inversão da série da eq. 24 e a substituirmos na equação 23. A equação de estado toma a forma de uma *expansão virial* (já vimos algo semelhante por ocasião da discussão do gás real clássico):

$$\frac{p}{nkT} = \sum_{l=1}^{\infty} a_l \left(\frac{\lambda_T^3}{v} \right)^{l-1} \quad (28)$$

onde $v = 1/n$ é o volume por partícula (já definido anteriormente) e os coeficientes a_l são conhecidos como os *coeficientes do virial* do sistema. Os primeiros valores são,

$$\begin{aligned} a_1 &= 1 \\ a_2 &= -\frac{1}{4\sqrt{2}} = -0,17678 \\ a_3 &= -\left(\frac{2}{9\sqrt{3}} - \frac{1}{8} \right) = -0,00330 \\ a_4 &= -\left(\frac{3}{32} + \frac{5}{32\sqrt{2}} - \frac{1}{2\sqrt{6}} \right) = -0,00011 \\ \text{etc ...} & \end{aligned} \quad (29)$$

Para o calor específico, temos,

$$\begin{aligned} \frac{c_V}{Nk_B} &= \frac{1}{Nk_B} \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_{N,V} = \frac{3}{2} \left\{ \frac{\partial}{\partial T} \left(\frac{pV}{Nk_B} \right) \right\}_v \\ &= \frac{3}{2} \sum_{l=1}^{\infty} \frac{5-3l}{2} a_l \left(\frac{\lambda_T^3}{v} \right)^{l-1} \end{aligned}$$

$$= \frac{3}{2} \left[1 + 0,0884 \left(\frac{\lambda_T^3}{v} \right) + 0,0066 \left(\frac{\lambda_T^3}{v} \right)^2 + 0,0004 \left(\frac{\lambda_T^3}{v} \right)^3 + \dots \right] \quad (30)$$

Para $T \rightarrow \infty$ ($\lambda_T \rightarrow 0$) recuperamos o resultado clássico. Para temperaturas finitas, mas altas (condição de validade desses resultados) o calor específico tem um valor maior do que o seu valor limite ou seja o calor específico tem uma derivada negativa para temperaturas altas. No entanto, o calor específico deve ir para zero quando $T \rightarrow 0$, temos que ter um máximo em algum ponto. Isso vai acontecer exatamente na temperatura crítica (quando o potencial químico se anula) e o máximo é na verdade na forma de um cume (*cusp*), com a derivada do calor específico com a temperatura sendo descontínua. Examinaremos esse ponto mais tarde. Antes vamos olhar o que acontece para temperaturas mais baixa.

A medida que a temperatura diminui, a expansão do virial não é mais possível. Temos que voltar às equações anteriores. Para encontrarmos z temos de utilizar a equação 24, que pode ser reescrita na forma

$$N_e = V \frac{(2\pi m k_B T)^{3/2}}{h^3} g_{3/2}(z) \quad (31)$$

onde N_e é o número de partículas nos estados excitados ($\epsilon \neq 0$). Exceto no caso em que z é muito próximo da unidade, $N_e \simeq N$. z tem como valor limitante a unidade. A medida que $T \rightarrow 0$, temos

$$z = \frac{N_0}{N_0 + 1} \rightarrow \frac{N}{N + 1} \quad (32)$$

que é muito próximo da unidade (mas inferior). O valor de $g_{3/2}(z)$ cresce monotonicamente com z , como vimos, sendo limitada ao seu valor máximo para $z = 1$,

$$g_{3/2}(1) = 1 + \frac{1}{2^{3/2}} + \frac{1}{3^{3/2}} + \dots \equiv \zeta(3/2) \simeq 2,612 \quad (33)$$

Portanto, uma vez fixados V, T , o número de partículas em equilíbrio em todos os estados excitados tem um valor limite,

$$N_e \leq \left(\frac{V}{\lambda_T^3} \right) \zeta(3/2) \equiv N_{max} \quad (34)$$

que é o valor encontrado anteriormente. Temos agora uma imagem mais precisa do que acontece. Enquanto o número de partículas for inferior ao número máximo, temos $N_e \simeq N$ e o potencial químico é determinado pela equação 31. Quando o número de partículas excede o valor máximo, não é mais possível para os estados excitados absorverem partículas. Essas colapsarão inteiramente para o estado fundamental, $\epsilon = 0$, o qual possui capacidade ilimitada de absorver partículas. O número de partículas no estado fundamental é dado por

$$N_0 = N - \left(\frac{V}{\lambda_T^3} \right) \zeta(3/2) \quad (35)$$

e o potencial químico é

$$z = \frac{N_0}{N_0 + 1} \simeq 1 - \frac{1}{N_0} \quad (36)$$

ou seja, próximo da unidade, e recuperamos nosso resultado discutido qualitativamente, de um número macroscópico de partículas acumulando-se em um único estado quântico ($\epsilon = 0$). O fenômeno pode ser comparado a condensação de um vapor em líquido. No entanto, há duas diferenças fundamentais: (a) a condensação de Bose-Einstein é um fenômeno puramente quântico (na ausência de interações) e (b) ela ocorre no espaço dos momentos e não no espaço de coordenadas espaciais.

Resumindo nossos resultados, a condição para a condensação de Bose-Einstein é que

$$N > VT^{3/2} \frac{(2\pi mk_B)^{3/2}}{h^3} \zeta(3/2) \quad (37)$$

ou, se mantivermos N fixo e variarmos a temperatura,

$$T < T_c = \frac{h^2}{2\pi mk_B} \left(\frac{N}{V\zeta(3/2)} \right)^{2/3} \quad (38)$$

Para $T < T_c$, o sistema é uma mistura de duas fases:

(i) uma fase *normal* formada por $N_e \{= N(T/T_c)^{3/2}\}$ partículas distribuídas nos estados excitados, e

(ii) uma fase *condensada* formada por $N_0 \{= N - N_e\}$ partículas acumuladas no estado fundamental.

A figura mostra a variação das frações N_e/N e N_0/N em função da temperatura. Para $T > T_c$ o sistema tem apenas uma fase (normal) e o número de partículas no estado fundamental é $z/(1-z) \approx 0(1)$, que é desprezível quando comparado com N . A situação muda para $T = T_c$ quando as partículas começam a condensar-se no estado fundamental. Próximos da temperatura crítica, e aproximando-se por baixo, a fração de partículas no condensado tende a zero com a dependência

$$\frac{N_0}{N} = 1 - \left(\frac{T}{T_c}\right)^{3/2} \approx \frac{3T_c - T}{2T_c} \quad (39)$$

A figura mostra a dependência de z com a temperatura (na verdade, com v/λ_T^3 , a variável da expansão do virial, que é proporcional a $T^{3/2}$).

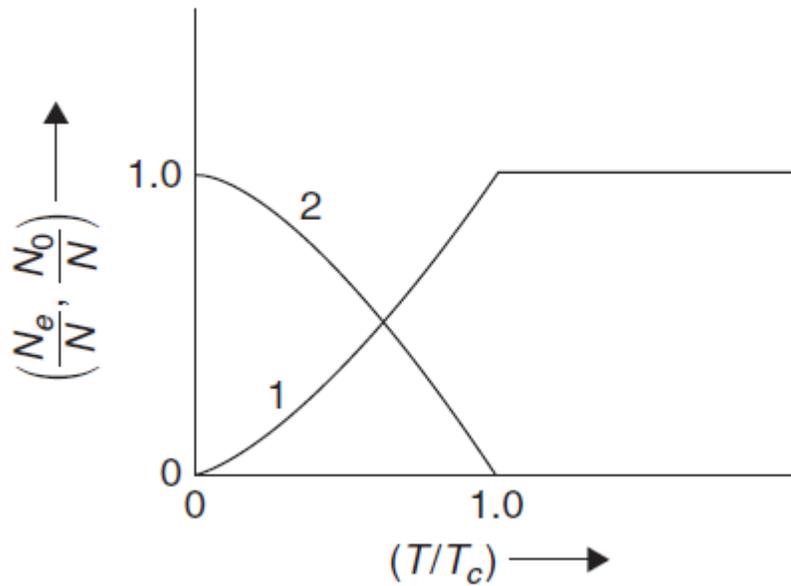


Figura 4: Frações da fase normal e da fase condensada para o gás ideal em função da temperatura. Extraído da ref. 2.

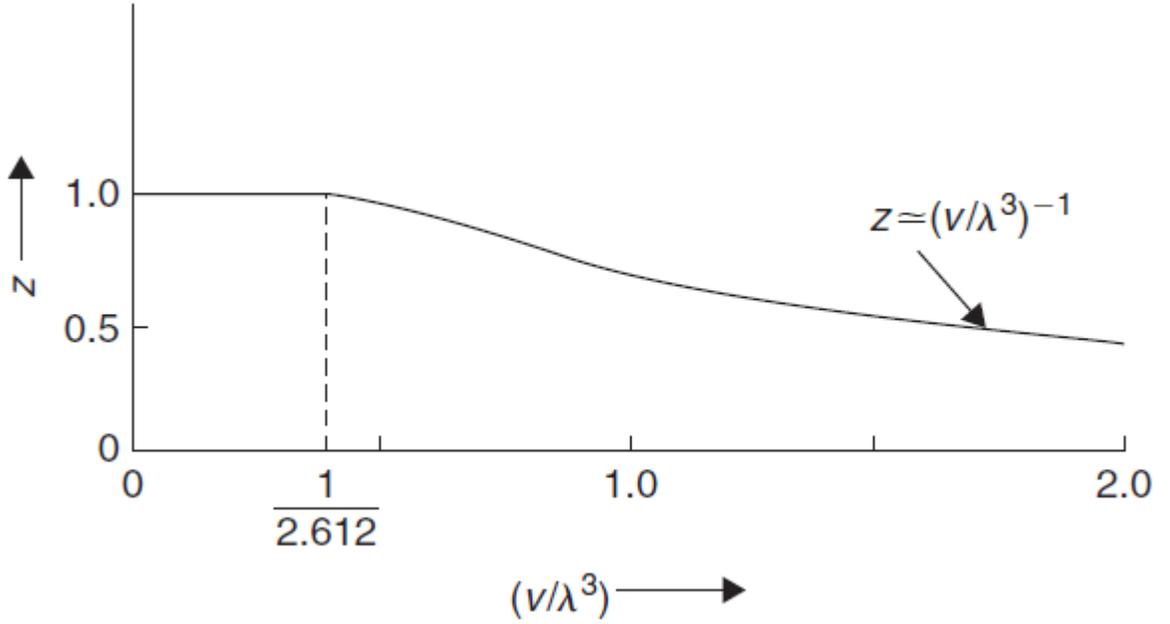


Figura 5: Fugacidade, z , para um gás de Bose-Einstein em função de (v/λ_T^3) . Extraído da ref. 2.

Vamos agora analisar a equação de estado do sistema. Mais precisamente, o diagrama (p, T) mantendo v fixo. Para $T < T_c$, a pressão é obtida da equação 23, fazendo $z = 1$,

$$p(T) = \frac{k_B T}{\lambda_T^3} \zeta(5/2) \quad (40)$$

que é proporcional a $T^{5/2}$ e é *independente* de v (compressibilidade infinita). Na temperatura de transição, a pressão é,

$$p(T_c) = \left(\frac{2\pi m}{h^2} \right)^{3/2} (k_B T_c)^{5/2} \zeta(5/2) \quad (41)$$

que pode ser escrita na forma

$$p(T_c) = \frac{\zeta(5/2)}{\zeta(3/2)} (nk_B T_c) \simeq 0,5134 (nk_B T_c) \quad (42)$$

A pressão exercida pelas partículas do gás de Bose-Einstein na temperatura de transição é aproximadamente metade do valor exercido por um gás de Boltzmann, equivalente. Para

temperaturas acima da temperatura crítica,

$$p = nk_B T \frac{g_{5/2}(z)}{g_{3/2}(z)} \quad (43)$$

onde $z(T)$ é determinado pela relação implícita

$$g_{3/2}(z) = \frac{\lambda_T^3}{v} = n \frac{h^2}{(2\pi m k_B T)^{3/2}} \quad (44)$$

Não há uma forma simples de escrevermos a pressão em termos da temperatura. Para $T \gg T_c$ podemos utilizar a expansão do virial. Para $T \rightarrow \infty$, recuperamos o valor clássico, $p = nk_B T$. A figura 6 mostra o diagrama $p \times T$, onde a linha de transição refere-se a equação 40. A pressão segue a curva de transição entre $T = 0$ e $T = T_c$, quando separa-se assintoticamente, convergindo para o valor clássico. Essa figura representa também a variação de U com a temperatura (sempre com v fixo) Podemos novamente verificar a forma do calor específico a volume constante. Ele diminui com a temperatura, indo a zero a medida que a temperatura anula-se e cresce com a temperatura atingindo um máximo em $T = T_c$. Para $T > T_c$ ele diminui, convergindo assintoticamente para o valor clássico. A forma esquemática da dependência do calor específico com a temperatura está representada na figura 7.

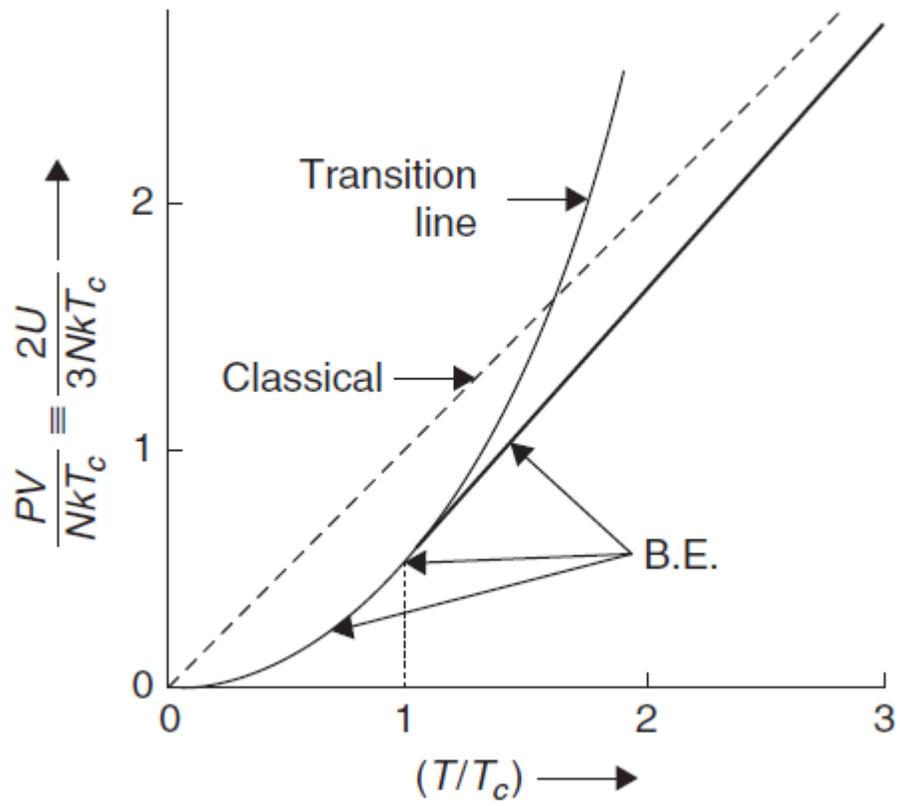


Figura 6: Pressão e energia interna de um gás de Bose-Einstein em função da temperatura. Extraído da ref. 2.

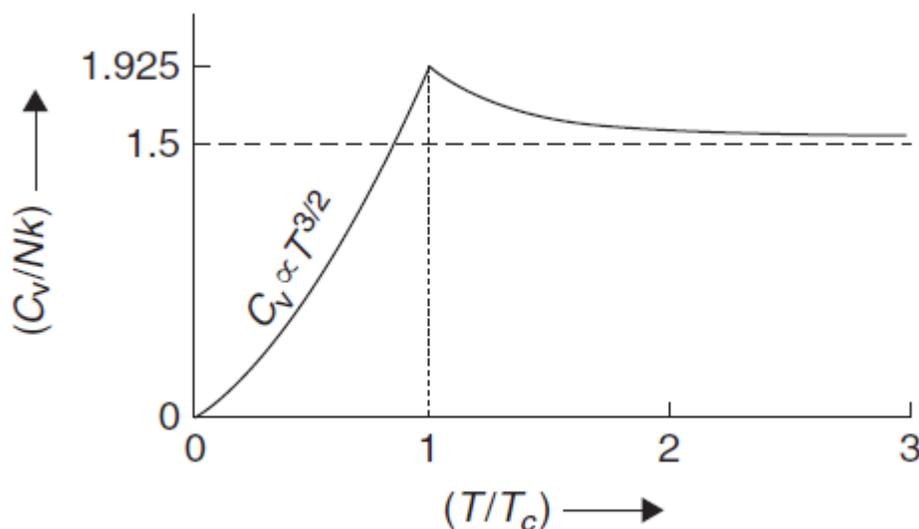


Figura 7: Calor específico de um gás de Bose-Einstein em função da temperatura. Extraído da ref. 2.

A condensação de Bose-Einstein foi prevista por Einstein, baseado nos trabalhos de Bose, em 1924-1925. As primeiras manifestações desse efeito foram identificadas com a fase superfluida do He^4 , em 1938, por F. London. A razão disso foi a identificação da variação do calor específico do He^4 com a temperatura e sua comparação com a previsão teórica. A figura 8 mostra os resultados experimentais de Buckingham and Fairbank. A temperatura crítica do He^4 superfluido é de 2,19 K. A previsão teórica, utilizando os parâmetros do He^4 , $m = 6,65 \times 10^{-24}g$ e $v = 27,6cm^3/mole$, produz uma temperatura crítica de 3,13 K, muito próxima, portanto. Embora o He^4 superfluido não é uma manifestação da condensação de Bose-Einstein, essa está relacionada ao seu comportamento superfluido.

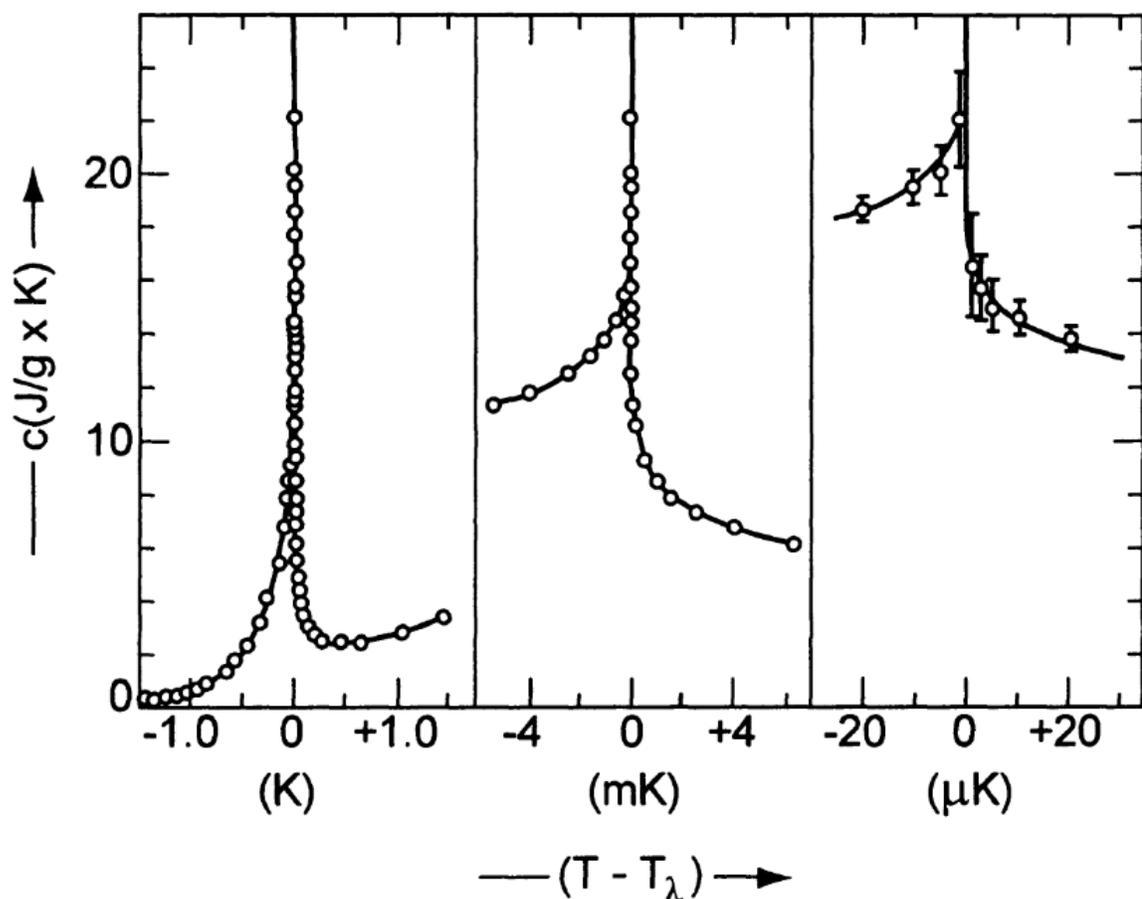


Figura 8: Medidas do calor específico do hélio a volume constante nas vizinhanças do ponto crítico (λ). Interessante observar a precisão com que a temperatura crítica pode ser definida. (figura extraída da ref. 5, baseada no artigo de M.J. Buckingham e W.M. Fairbank, publicado no *Progress in Low Temperature Physics*, vol. 3, editado por C.J. Gorter, North Holland, 1961).

A condensação de Bose-Einstein só foi observada em 1995, em um gás de átomos bosônicos, por E. A. Cornell, W. Ketterle e C.E. Wieman, trabalhando com metais alcalinos (rubídio e sódio). Para atingirem esse estado, foi necessário reduzir a temperatura para valores da ordem do nano-kelvin. Por esse trabalho eles ganharam o prêmio Nobel em 2001. A figura 9 mostra o resultado fundamental da condensação de Bose-Einstein, onde as duas dimensões planares representam dimensões no espaço de momentos e a terceira dimensão é a intensidade (número de partículas). A sequência mostra a evolução de um gás de átomos frios para um gás onde uma parte dos átomos condensa em um único estado.

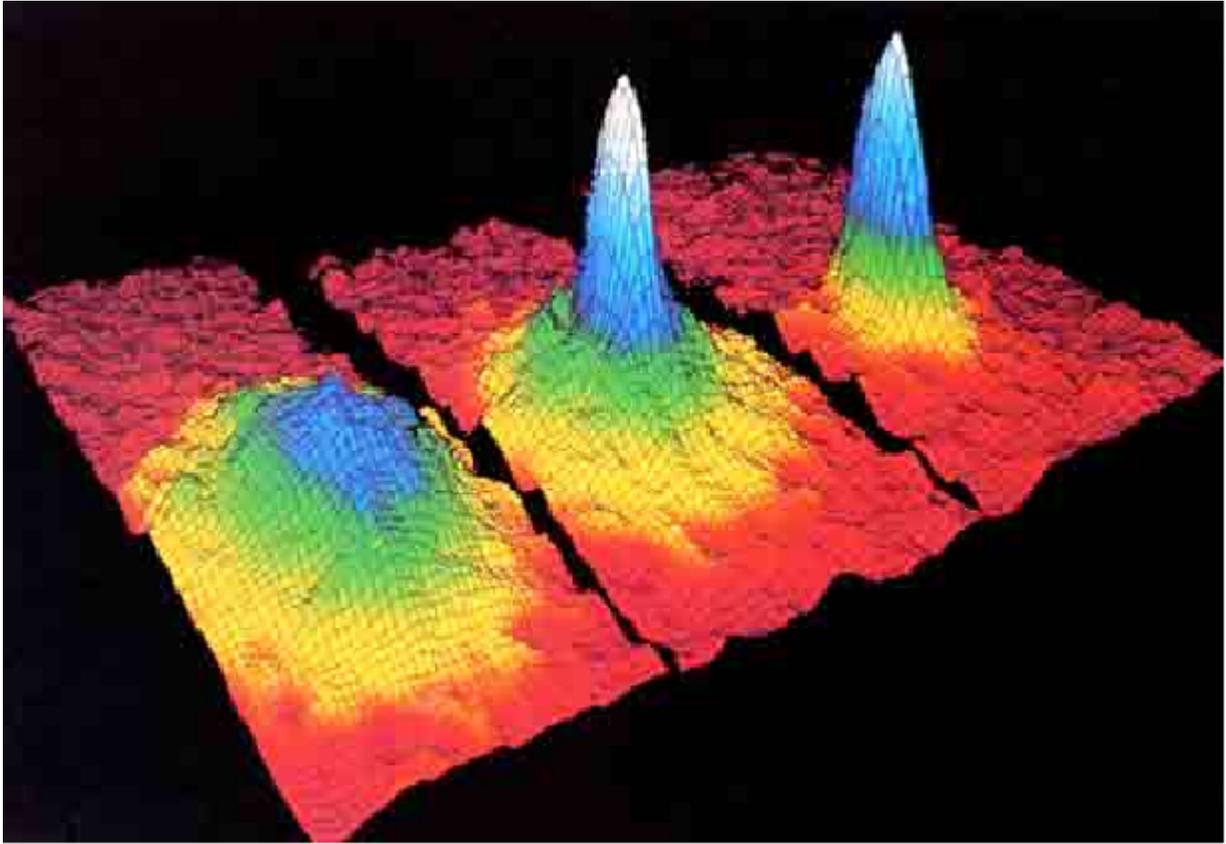


Figura 9: Condensação de Bose-Einstein. Extraído de http://nobelprize.org/nobel_prizes/physics/laureates/2001/public.html

Nota final: A discussão que fizemos aqui indica que não é possível formar fases de condensado de Bose-Einstein com partículas que não conservam seu número, como os fótons. No entanto, recentemente, (J. Klaers, J. Schmitt, F. Vewinger e M. Weitz, *Nature* **468**, 545 (25 nov. 2010)), foi observado a condensação de Bose-Einstein em fótons. Como isso é possível? Só há uma forma: os fótons devem estar em uma situação onde seu número se conserva. Isso foi possível confinando os fótons em microcavidades ópticas (ver comentário de J. Anglin, *Nature* **468**, 517 (25 nov. 2010)).

12.2 Radiação de Corpo Negro

Consideremos a radiação de um corpo negro. O sistema é composto pela radiação eletromagnética confinada em um volume fixo, V , a uma temperatura determinada, T . Na linguagem da

quantização do campo eletromagnético, temos um sistema de fótons não-interagentes (dentro de uma boa aproximação), cada um com uma energia $h\nu$, onde ν é a frequência da radiação. O sistema mantém-se em equilíbrio pela interação dos fótons com as paredes do recipiente que o contém. Os átomos podem emitir e absorver fótons, de forma que o número total de fótons não é mantido. Quando um corpo em equilíbrio térmico emite radiação, chamamos de radiação de corpo negro e o objeto um corpo negro. O nome origina-se na radiação que é perfeitamente absorvida e re-emitida pelo objeto. A forma da radiação - seu espectro - depende apenas da temperatura T . A lei de radiação do corpo negro foi derivada por Planck e deu início a mecânica quântica.

A lei de radiação de Planck pode ser derivada no ensemble canônico ou no grande-canônico. A não-conservação do número de fótons faz com que o potencial químico anule-se. Há várias maneiras de compreendermos esse resultado. A mais direta é partir do fato que o equilíbrio é estabelecido pelas interações entre os fótons e os átomos das paredes do recipiente. Portanto, o número de fótons N não pode ser imposto externamente (pelo contato com um reservatório de fótons, por exemplo), mas sim, fixado pela temperatura T das paredes do recipiente e do volume V ali contido. Na verdade, o que podemos conhecer é o número médio de partículas, $\langle N \rangle$, o qual depende de T e V . Ou seja, $\langle N \rangle \rightarrow \langle N \rangle (T, V)$. Tudo que precisamos saber sobre o gás de fótons em equilíbrio térmico pode ser conhecido sabendo-se a temperatura e o volume. ou seja, a entropia pode ser escrita em função de T, V . Com isso, a temperatura pode ser escrita em termos de S, V . logo, a energia - normalmente considerada função de T, V - pode ser expressa em função de S e V . Com isso, a energia livre, F , também não depende explicitamente de N , mas apenas de T, V : $F(N(T, V), T, V) \rightarrow F(T, V)$. N não é uma variável termodinâmica e toda derivada da energia livre com S e V constantes deve ser zero: $\mu = (\partial F / \partial N)_{V, S} = 0$. Nesse caso, a distribuição de Bose-Einstein fica simplesmente,

$$\langle n_j \rangle = \frac{1}{e^{\beta \epsilon_j} - 1} \quad (45)$$

Uma discussão mais ampla sobre o potencial químico anular-se no caso dos fótons pode

ser encontrado no artigo de R. Baierlein (Am. J. Phys. **69**, 423 (2001)).

Nosso objetivo agora é calcular a distribuição de energia dentro da caixa, quando em equilíbrio. A radiação emitida refletirá essa distribuição. Para isso, precisamos calcular a densidade de estados por unidade de energia para esse sistema (a mesma grandeza $g(\epsilon)$ que calculamos para obter o número de microestados no ensemble microcanônico). Para isso, temos que relembrar a dispersão dos fótons,

$$\epsilon = \hbar\omega \quad (46)$$

e,

$$\vec{k}^2 = \frac{\omega^2}{c^2} \quad (47)$$

O número de estados de um único fóton com frequência ω dentro de um intervalo $d\omega$, é $g(\omega)d\omega$, que pode ser calculado na forma

$$g(\omega)d\omega = (4\pi k^2) \left(\frac{d|\vec{k}|}{d\omega} d\omega \right) \left(\frac{2V}{(2\pi)^3} \right) \quad (48)$$

É comum para fótons escrevermos $g(\omega)$ em vez de $g(\epsilon)$. Temos então uma densidade de estados por unidade de frequência. Observe que $g_\omega(\omega)d\omega = g_\epsilon(\epsilon)d\epsilon$, e, portanto, $g_\omega = \hbar g_\epsilon$. Os termos da expressão 48 são facilmente identificáveis: o primeiro termo é a superfície de uma esfera de raio $|\vec{k}|$, o segundo termo é a espessura da casca nessa superfície, contendo os estados no intervalo $d\omega$, o terceiro termo é o número de estados de um único fóton por intervalo de volume do espaço- \vec{k} . O fator dois deve-se a existência de duas polarizações independentes para os fótons (não confundir com o spin!). Da equação 47 temos,

$$\frac{d|\vec{k}|}{d\omega} = \frac{1}{c} \quad (49)$$

e então,

$$g(\omega) = \frac{V\omega^2}{\pi^2 c^3} \quad (50)$$

A energia eletromagnética (fótons) por unidade de volume, $u(\omega) = E(\omega)/V$ é,

$$\begin{aligned} u(\omega)d\omega &= \frac{\hbar\omega g(\omega)}{e^{\hbar\omega/kT} - 1} d\omega \\ &= \frac{\hbar}{\pi^2 c^3} \frac{\omega^3}{e^{\hbar\omega/kT} - 1} d\omega \end{aligned} \quad (51)$$

Essa é a fórmula de Planck para a radiação de corpo-negro. Historicamente, introduz a quantização da radiação eletromagnética e a constante h , conhecida agora por constante de Planck, mais utilizada na sua forma $\hbar = h/2\pi$. A figura 10 mostra a radiação de corpo-negro calculada por Planck (e de acordo com os dados experimentais) e o resultado obtido por Rayleigh-Jeans, a partir da equipartição de energia (clássica).

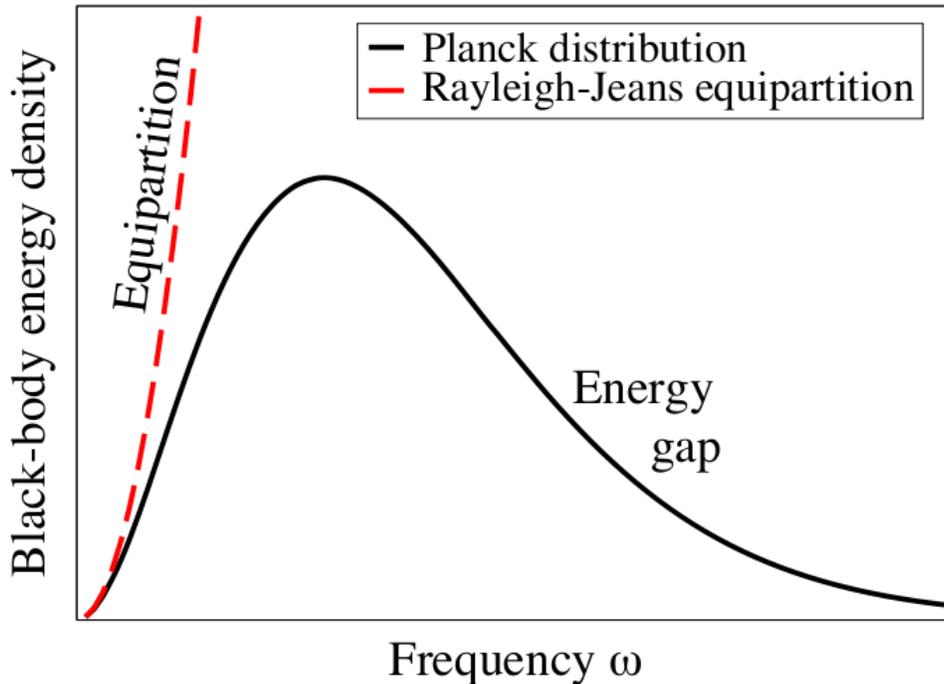


Figura 10: Espectro de emissão da radiação de corpo-negro calculado por Planck e por Rayleigh-Jeans. Extraído da ref. 3.

Para baixas frequências, temos,

$$e^{\hbar\omega/kT} - 1 \approx \frac{\hbar\omega}{kT} \quad (52)$$

e obtemos a expressão de Rayleigh-Jeans,

$$\begin{aligned} u_{RJ}(\omega)d\omega &= V \left(\frac{kT}{\pi^2 c^3} \right) \omega^3 d\omega \\ &= kTg(\omega) \end{aligned} \quad (53)$$

ou seja, kT por oscilador harmônico.

Para altas frequências, a fórmula de Rayleigh-Jeans leva a conhecida “catástrofe do ultravioleta”. Obviamente, nesse regime, a equipartição de energia não se sustenta. O gap de energia de $\hbar\omega$ leva a uma supressão da ocupação dos estados mais energéticos por um fator aproximadamente de Boltzmann ($1/(e^{\hbar\omega/kT} - 1) \approx e^{-\hbar\omega/kT}$).

Referências

- [1] Harvey Gould e Jan Tobochnik, **Statistical and Thermal Physics**, Princeton University Press, 2010 e <http://www.compadre.org/stp> (Statistical and Thermodynamic Project, apoiado pela National Science Foundations – EUA).
- [2] Pathria,
- [3] James P. Sethna, **Statistical Mechanics: Entropy, Order Parameters, and Complexity**, Oxford Master Series, 2006.
- [4] Sylvie Vaclair, **Elements de Physique Statistique**, InterEditions.
- [5] Sílvio S. Salinas, **Introdução à Física Estatística**, EdUsp, 1997.