Física estatística

Sistemas de Bose ideais

MEFT, IST

"It is a miracle that curiosity survives formal education."

Albert Einstein (1879–1955)

Gás de Bose ideal

- Já sabemos que

$$\frac{PV}{kT} = \log \Xi(z, V, T) = -\sum_p \log \left[1 - z \exp\left(-\beta E_p\right)\right]$$

$$N = z\frac{\partial}{\partial z} \log \Xi(z, V, T) = \sum_p \langle n_p \rangle = \sum_p \frac{1}{z^{-1} \exp(\beta E_p) - 1}$$

- Como vimos anteriormente (aula 17)

$$z \exp\left(-\beta E_p\right) < 1$$

para todos os valores de E_p do sistema.

- Temos uma complicação adicional: as séries divergem quando $z \to 1$... por causa do termo correspondente a $\vec{p} = 0$!

Gás de Bose ideal

- O termo corespondente a $\vec{p} = 0$ (e $E_p = 0$) pode ter uma contribuição tão importante como a série toda...
- Separamos das séries esse termo.
- No limite $V \to \infty$, aproximamos os restantes termos da forma usual: $\sum_p \to (V/h^3) \int d^3p = (V/h^3) \int 4\pi p^2\, dp$

$$\frac{P}{kT} = -\frac{4\pi}{h^3} \int_0^\infty dp\, p^2 \log\left[1 - z \exp\left(-\beta \frac{p^2}{2m}\right)\right] - \frac{1}{V} \log(1-z)$$

$$\frac{N}{V} = \frac{4\pi}{h^3} \int_0^\infty dp\, p^2 \frac{1}{z^{-1} \exp\left(\beta \frac{p^2}{2m}\right) - 1} + \frac{1}{V} \frac{z}{1-z}$$

Funções de Bose-Einstein

No tratamento dos sistemas de Bose aparecem frequentemente integrais do tipo

$$G_v(z) = \int_0^\infty \frac{x^{v-1}}{z^{-1}e^x - 1} dx$$

com $(0 \leq z < 1 \wedge v > 0) \ \vee \ (z = 1 \wedge v > 1)$, que são conhecidas como *funções de Bose-Einstein*.

Algumas notas sobre as funções de Bose-Einstein:

- Quando $z \to 0$,

$$G_v(z) \simeq z\Gamma(v)$$

- Definimos

$$g_v(z) = \frac{1}{\Gamma(v)} G_v(z) = \frac{1}{\Gamma(v)} \int_0^\infty \frac{x^{v-1}}{z^{-1}e^x - 1} dx$$

Relação de recorrência e expansão em série

- Temos a relação de recorrência

$$z\frac{\partial}{\partial z}g_v(z) = g_{v-1}(z)$$

- Para $z < 1$ podemos expandir a integranda em série de Taylor:

$$g_v(z) = \frac{1}{\Gamma(v)}\int_0^\infty x^{v-1}\sum_{l=1}^{\infty}\left(ze^{-x}\right)^l dx$$

$$= \sum_{l=1}^{\infty}\frac{z^l}{l^v} = z + \frac{z^2}{2^v} + \frac{z^3}{3^v} + \cdots$$

- Para $z \ll 1$, $g_v(z) \simeq z$

Funções de Bose-Einstein (cont.)

- As funções $g_v(z)$ são crescentes.
- O valor maior de z com significado físico é $z \to 1$
- Para $z \to 1$ (e $v > 1$), g_v tende para a *função zeta de Riemann*,

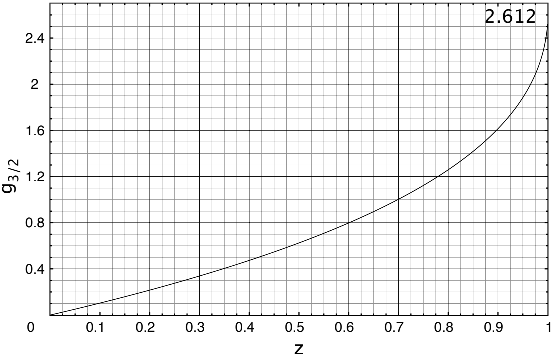
$$g_v(1) = \sum_{l=1}^{\infty} \frac{1}{l^v} = \zeta(v)$$

- Alguns valores da função zeta:

$$\zeta(2) = \frac{\pi^2}{6} \simeq 1.645 \; ; \; \zeta(4) = \frac{\pi^4}{90} \simeq 1.082 \; ; \; \zeta(6) = \frac{\pi^6}{945} \simeq 1.017$$

$$\zeta\left(\frac{3}{2}\right) \simeq 2.612 \quad ; \quad \zeta\left(\frac{5}{2}\right) \simeq 1.037 \quad ; \quad \zeta\left(\frac{7}{2}\right) \simeq 1.008$$

A função $g_{3/2}$



A função de Bose-Einstein $g_{3/2}$

De volta ao gás de Bose ideal

Regressando ao gás ideal de Bose,

$$\frac{N}{V} = \frac{1}{\lambda^3} g_{3/2}(z) + \frac{1}{V} \frac{z}{1-z}$$

$$\frac{P}{kT} = \frac{1}{\lambda^3} g_{5/2}(z) - \frac{1}{V} \log(1-z)$$

onde λ é o comprimento de onda térmico,

$$\lambda = \left(\frac{h^2}{2\pi m k T} \right)^{1/2}$$

Sobre os termos vindos de $E_p = 0$

- Para $z \ll 1$ (próximo do limite clássico) ambos os termos são da ordem de $1/N$, pelo que são negligenciáveis.
- É imediato ver que
$$\frac{z}{1-z} = \langle n_0 \rangle$$
onde $\langle n_0 \rangle$ é a ocupação média do nível (de uma partícula) com $E_p = 0$.
- Quando z se aproxima de 1, o termo
$$\frac{z}{(1-z)V} = \frac{\langle n_0 \rangle}{V}$$
é finito e pode ser uma fracção significativa de N/V.
  - A acumulação de partículas no nível $E_p = 0$ leva ao fenómeno da *condensação de Bose-Einstein*.

Sobre os termos vindos de $E_p = 0$ (cont.)

- O termo $V^{-1}\log(1-z)$ é negligenciável para qualquer valor de z! [Mesmo que z se aproxime de 1]
  Temos, sucessivamente:

  i) $z = \langle n_0 \rangle / (\langle n_0 \rangle + 1)$

  ii) $-V^{-1}\log(1-z) = V^{-1}\log(\langle n_0 \rangle + 1)$

  iii) O termo $-V^{-1}\log(1-z)$ é da ordem de $(\log N)/N \Rightarrow$ negligenciável!

- As expressões finais podem escrever-se

$$\frac{N - \langle n_0 \rangle}{V} = \frac{1}{\lambda^3} g_{3/2}(z)$$

$$\frac{P}{kT} = \frac{1}{\lambda^3} g_{5/2}(z)$$

Termodinâmica do gás de Bose

Em geral é preciso proceder como anteriormente: eliminar a fugacidade z da equação para N/V e substituir na de P/kT.

- Energia interna:

$$U = -\frac{\partial}{\partial \beta} \log \Xi(z, V, T) = kT^2 \frac{\partial}{\partial T} \log \Xi(z, V, T)$$

$$= kT^2 \frac{\partial}{\partial T} \left(\frac{V}{\lambda^3} g_{5/2}(z) \right) = \frac{3}{2} kT \frac{V}{\lambda^3} g_{5/2}(z)$$

- Temos a relação

$$P = \frac{2}{3} u \quad ; \quad u = \frac{U}{V}$$

tal como nos gases ideais de Fermi e de Boltzmann!

Termodinâmica do gás de Bose (cont.)

- Capacidade calorífica:

$$C_V = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_{N,V}$$

- Energia livre de Helmholtz:

$$A = \bar{N}kT \log z - kT \log \Xi(z, V, T)$$

- Entropia:

$$S = -\left(\frac{\partial A}{\partial T}\right)_V \equiv \frac{U - A}{T}$$

Limite das altas temperaturas

Para z pequeno (temperaturas elevadas/baixas densidades):

- utiliza-se a representação em série para $g_{3/2}$ e $g_{5/2}$;
- é possível inverter a série na expressão de $n = N/V$, para obter uma expansão de z em potências de $(n\lambda)^3$;
- substitui-se z na expansão em série da equação de P/kT;
- a equação de estado toma a forma de uma *expansão de Virial*,

$$\frac{PV}{NkT} = \sum_{l=1}^{\infty} a_l \left(\lambda^3 \frac{N}{V}\right)^{l-1}$$

Limite das altas temperaturas / baixas densidades (cont.)

- Os coeficientes de Virial são os mesmos apresentados no gás de Fermi:

$$a_1 = 1 \quad ; \quad a_2 = -\frac{1}{4\sqrt{2}} \simeq -0.17678$$

$$a_3 = -\left(\frac{2}{9\sqrt{3}} - \frac{1}{8}\right) \simeq -0.00330$$

$$\frac{PV}{NkT} = \left[1 - \frac{1}{4\sqrt{2}}\lambda^3 \frac{N}{V} - \dots\right]$$

- O segundo coeficiente de Virial é $\lambda^3/4\sqrt{2} < 0$
- As correcções ao gás ideal não resultam de interacções moleculares, mas de efeitos quânticos!
- Efeito semelhante ao de uma força “atractiva”!

Limite das altas temperaturas / baixas densidades (cont.)

- Daqui podemos obter facilmente $\frac{C_v}{Nk}$, usando a relação entre U e P,
$$\frac{C_v}{Nk} = \frac{3}{2}\left[1 + 0.0884\left(\lambda^3 \frac{N}{V}\right) + \cdots\right]$$
que tende para o valor clássico $C_v = \frac{3}{2}Nk$ quando $T \to \infty$
- Na região das altas temperaturas ($\lambda \to 0$), C_V é *superior* ao valor clássico e cresce com λ...
- ... mas se tudo correr bem, há-de tender para zero quando $T \to 0$
- C_V passa por um máximo algures.

Gás de Bose no caso geral

- As expansões deixam de ser úteis se $\lambda^3 N/V$ crescer.
- Nesse caso temos que usar as expressões gerais de P/kT, N/V e U.
- z obtém-se da expressão de N/V, que se pode escrever em função do número de partículas em estados excitados $(E_p \neq 0)$, $\langle n_e \rangle = N - \langle n_0 \rangle$:

$$\langle n_e \rangle = V \left(\frac{2\pi mkT}{h^2} \right)^{3/2} g_{3/2}(z) \equiv \frac{V}{\lambda^3} g_{3/2}(z)$$

- $\langle n_e \rangle \simeq N$ excepto se $z \simeq 1$.

Gás de Bose no caso geral (cont.)

- Como, para $0 \leq z \leq 1$,

$$g_{3/2}(z) \leq g_{3/2}(1) = \zeta\left(\frac{3}{2}\right) \ ,$$

$$\langle n_e \rangle \leq \frac{V}{\lambda^3}\zeta\left(\frac{3}{2}\right)$$

- Se N for menor que o número limite dado acima, z obtém-se usando $\langle n_e \rangle \simeq N$ na expressão do slide anterior.
- Se N for maior que esse número limite, os estados excitados recebem todas as partículas que podem,

$$\langle n_e \rangle = \frac{V}{\lambda^3}\zeta\left(\frac{3}{2}\right)$$

Condensação de Bose-Einstein

$\Rightarrow$ E as restantes partículas são empurradas em massa para o nível zero!!!

$$\langle n_0 \rangle = N - \frac{V}{\lambda^3}\zeta\left(\frac{3}{2}\right)$$

É o fenómeno de *condensação de Bose-Einstein*.

- z é dado por

$$z = \frac{\langle n_0 \rangle}{\langle n_0 \rangle + 1}$$

que nesse caso é $\simeq 1$

- Em resumo,

$$z = \begin{cases} 1 & \text{, se } \lambda^3 n \geq \zeta(3/2) \\ \text{raiz de } n = \frac{1}{\lambda^3} g_{3/2}(z) & \text{, se } \lambda^3 n \leq \zeta(3/2) \end{cases}$$

Condensação de Bose-Einstein (cont.)

- *Condensação de Bose-Einstein*: acumulação de um número macroscópicamente grande de partículas num único estado quântico ($E_p = 0$)!
- É um fenómeno “de certo modo análogo” à condensação de vapor no estado líquido.
- Mas Bose-Einstein:
  - é um fenómeno puramente quântico;
  - ocorre mesmo na ausência de forças intermoleculares;
  - ocorre no espaço dos momentos e não no espaço das configurações.

Temperatura crítica

- A condição para se dar a condensação de Bose-Einstein é

$$N > VT^{3/2}\left(\frac{2\pi mk}{h^2}\right)^{3/2}\zeta\left(\frac{3}{2}\right)$$

- Mantendo N e V constantes, temos uma *temperatura crítica* T_c para que ocorra a condensação, $T < T_c$,

$$T_c = \frac{h^2}{2\pi mk}\left[\frac{N}{V\zeta\left(\frac{3}{2}\right)}\right]^{2/3}$$

- T_c corresponde à condição

$$N = \frac{V}{\lambda_c^3} g_{3/2}(1)$$

que mostra que o comprimento de onda correspondente a T_c é da ordem de grandeza da separação entre as partículas $\Rightarrow$ manifestam-se os efeitos quânticos.

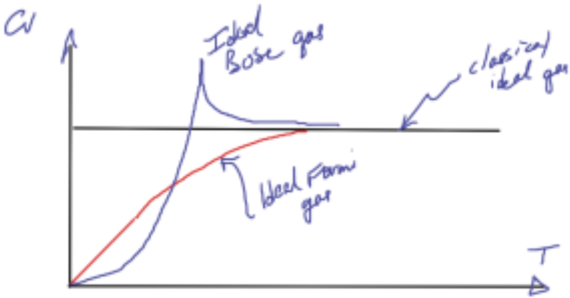
As duas fases

- Para $T < T_c$ o sistema tem "duas fases":
  - uma fase *normal*, com $\langle n_e \rangle = N\,(T/T_c)^{3/2}$ partículas distribuídas nos estados excitados;
  - uma fase *condensada*, com $\langle n_0 \rangle = N - \langle n_e \rangle$ partículas acumuladas no estado fundamental.
- Se $T > T_c$ temos apenas a fase normal: $\langle n_0 \rangle / N = (1/N) z/(1-z) \sim \mathcal{O}(1/N)$ pois $z < 1$.
- Em resumo,

$$\frac{\langle n_0 \rangle}{N} = \begin{cases} 0 & , \text{ se } \lambda^3 n \leq \zeta(3/2) \\ 1 - \left(\frac{T}{T_c}\right)^{3/2} & , \text{ se } \lambda^3 n \geq \zeta(3/2) \end{cases}$$

Novamente a termodinâmica

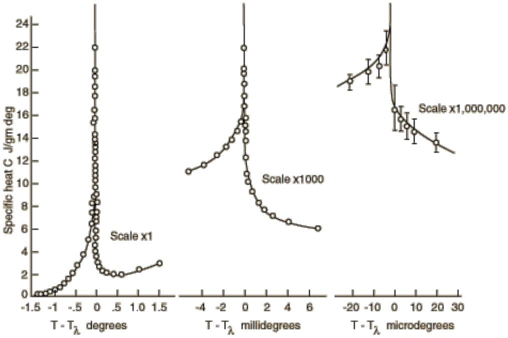
- Usando a expressão geral de z, podemos obter P/kT, U, A, S, C_V, ...
- Próximo de $T = 0$, $C_V \propto T^{3/2}$



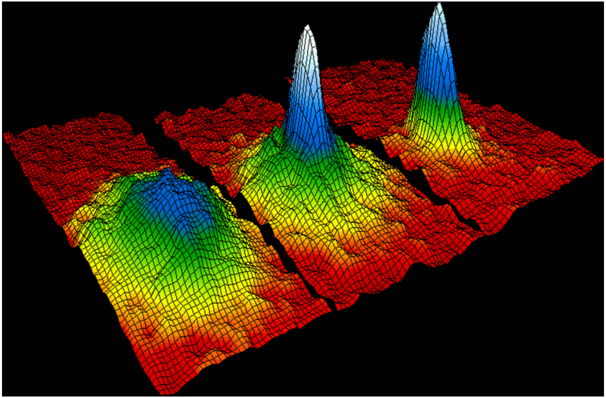
Notas finais

- No gás de fotões ou de fonões o espectro de energia é dado por $E_p = cp$ e não $p^2/2m$, donde resulta $C_V \propto T^3$ próximo do zero absoluto.
- Exemplo: He^4 líquido. Apresenta uma transição que se associa à condensação de Bose-Einstein.
  - ocorre a 2.18K;
  - teoricamente, sem contar interacções, deveria ser 3.14K;
  - He^3 (fermiões) não apresentam essa transição!
- A condensação de Bose-Einstein só pode ocorrer se o número de partículas se conservar: o tratamento dos fotões e fonões é mais simples!

Superfluidez do ^{4}He



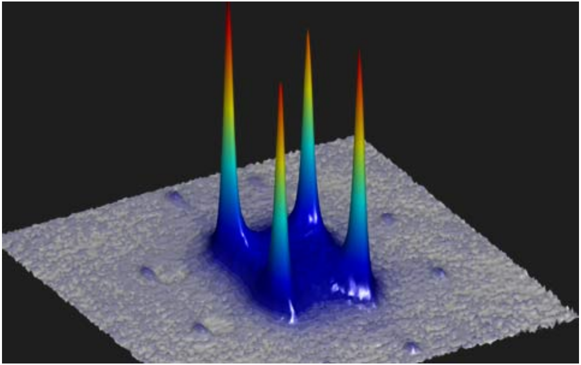
Detecção experimental



Distribuição de velocidades de átomos de rubídio: imediatamente antes do aparecimento da fase condensada (esquerda), imediatamente após a condensação (centro) e um condensado praticamente puro (direita).

BEC produzido em 1995 por Eric Cornell e Carl Wieman (PN 2001)

Detecção experimental: BEC a temperaturas negativas!



Distribuição de velocidades de átomos de potássio

http://physicscentral.com/explore/action/negative-temperature.cfm

Exemplos e exercícios

- Magnões: ver exercício 6. do teste de 11/6/2011
- Bosões numa caixa com uma partição: ver exercício 2. do teste de 21/5/2012
- Bosões com spin num campo magnético exterior: ver exercício 6. do teste de 11/6/2014
- Superfluidez do ^{4}He e rotões: ver exercício 2. do teste de 27/5/2015

Notas finais finais

- É um tópico na moda:
  http://jila.colorado.edu/bec/
- Utilização política (!) ("Freedom, collectivism and quasi-particles", Alexei Kozhevnikov):
  - Fermions are individualists, while bosons are collectivists (Kaganov & Lifshitz)
  - fotões e fonões associados a ideias socialistas: propriedades colectivas, movimento colectivo, etc!
  - condutividade em metais: os electrões emancipam-se e já não são propriedade individual dos átomos $\ddot\smile$