



Lista 07

Gases Ideais Quânticos - Bósons

UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO

INSTITUTO DE FÍSICA

4302401 - MECÂNICA ESTATÍSTICA

SÍLVIO R. A. SALINAS

3 DE AGOSTO DE 2023

Bruno Gehlen F. da Silva

Nº USP 12556980

brunogfdsilva@usp.br

Instituto de Física - USP

Rua do Matão, N. 1371, CEP 05508-090

Cidade Universitária, São Paulo - Brasil

Exercício 1

A teoria de Planck da radiação consistiu em propor um “espectro de energia” da forma

$$\epsilon_{\mathbf{k}} = nh\nu_{\mathbf{k}},$$

em que h se tornou conhecida como “constante de Planck” e $n = 0, 1, 2, \dots$, para cada modo normal $\mathbf{k}$.

Letra a)

Mostre que a função canônica de partição associada a cada “modo normal” é dada por

$$Z_{\mathbf{k}} = \sum_{n=0}^{\infty} \exp(-\beta nh\nu_{\mathbf{k}}) = [1 - \exp(-\beta h\nu_{\mathbf{k}})]^{-1},$$

de onde é possível obter a energia

$$u_{\mathbf{k}} = -\frac{\partial}{\partial \beta} \ln Z_{\mathbf{k}} = \frac{h\nu_{\mathbf{k}}}{\exp(\beta h\nu_{\mathbf{k}}) - 1}.$$

Resposta:

Definindo a função de partição para um modo normal $\mathbf{k}$, tem-se que

$$Z_{\mathbf{k}} = \sum_{\mathbf{k}} \exp[-\beta \epsilon_{\mathbf{k}}] = \sum_{n=0}^{\infty} \exp[-\beta nh\nu_{\mathbf{k}}],$$

a qual é possível notar que é uma Progressão Geométrica, podendo ser reescrita como

$$Z_{\mathbf{k}} = \frac{1}{1 - \exp[-\beta h\nu_{\mathbf{k}}]}$$

pois para $n = 0$, temos o primeiro termo unitário. Nota-se que o sinal “-” surge, diferenciando-se de um gás de férmions livres.

Agora, para o cálculo da energia interna de um modo normal, é possível defini-la como

$$u_{\mathbf{k}} = -\frac{\partial \ln Z_{\mathbf{k}}}{\partial \beta},$$

e, realizando a derivação, encontra-se que

$$u_{\mathbf{k}} = -\frac{\partial}{\partial \beta} \left[\ln \frac{1}{1 - \exp[-\beta h \nu_{\mathbf{k}}]} \right] = \frac{\partial}{\partial \beta} \ln (1 - \exp[-\beta h \nu_{\mathbf{k}}]) \Rightarrow \boxed{u_{\mathbf{k}} = \frac{h \nu_{\mathbf{k}}}{\exp[\beta h \nu_{\mathbf{k}}] - 1}}$$

Letra b)

Mostre que a energia interna total do sistema de osciladores da radiação é dada por

$$U = \frac{V}{(2\pi)^3} \int_0^\infty 4\pi^2 \left(\frac{2\pi}{c} \right)^3 \nu^2 d\nu \frac{h\nu}{\exp(\beta h \nu) - 1} = V \int_0^\infty u(\nu) d\nu,$$

em que a densidade de energia por frequência,

$$u(\nu) = \frac{8\pi h}{c^3} \frac{\nu^3}{\exp(\beta h \nu) - 1},$$

é a celebrada “fórmula de Planck”. Mostre que $u(\nu) \sim \nu^2$ no limite $\nu \rightarrow 0$, e que $u(\nu)$ se anula exponencialmente no limite $\nu \rightarrow \infty$, corrigindo assim a “catástrofe do ultravioleta”.

Resposta:

Para a energia interna total do sistema de osciladores da radiação, pela equação de Schrödinger e ortogonalidade de seno e cosseno, sabe-se que sua solução é uma onda $\phi(\mathbf{r}) = \exp(i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r})$, a qual, devido às condições de contorno ($\exp(i\mathbf{k}(x + L)) = \exp(i\mathbf{k}x)$), leva ao fato que $k = 2\pi n/L = 2\pi/\lambda$. Sabe-se que a mesma pode ser definida como a soma dos diferentes estados de um oscilador,

$$U = \sum_{\mathbf{k}} \epsilon_{\mathbf{k}},$$

a qual, para um L grande, onde o intervalo entre dois k é infinitesimal, e em 3 dimensões distintas, é possível ser convertida para uma integral (Fourier)

$$\sum_{\mathbf{k}} \epsilon_{\mathbf{k}} \xrightarrow{L \text{ grande}} \frac{L^3}{(2\pi)^3} \int u_{\mathbf{k}} d^3\mathbf{k}.$$

Realizando uma troca de variável de $\mathbf{k}$ para ν , além de saber que $L^3 = V$, é possível chegar em

$$\frac{V}{(2\pi)^3} \int d^3\mathbf{k} \frac{h \nu_{\mathbf{k}}}{\exp[\beta h \nu_{\mathbf{k}}] - 1} \Rightarrow k = \frac{2\pi \nu}{c}; dk = \frac{2\pi d\nu}{c} \Rightarrow \frac{V}{(2\pi)^3} \int_0^\infty \left(\frac{2\pi}{c} \right)^3 \frac{h \nu}{\exp[\beta h \nu] - 1} d\nu$$

e convenientemente, devido à simetria, convertendo para um sistema de coordenadas esféricas, chega-se em

$$\begin{aligned} U &= \frac{V}{(2\pi)^3} \int_0^\infty 4\pi \left(\frac{2\pi}{c}\right)^3 \nu^2 \frac{h\nu}{\exp[\beta h\nu] - 1} d\nu \\ &= V \int_0^\infty \frac{4\pi h}{c^3} \frac{\nu^3}{\exp[\beta h\nu] - 1} d\nu \end{aligned}$$

e como para cada uma dessas frequências há duas polarizações independentes, é preciso dobrar o resultado obtido, resultando em

$$U = V \int_0^\infty \frac{8\pi h}{c^3} \frac{\nu^3}{\exp[\beta h\nu] - 1} d\nu = V \int_0^\infty u(\nu) d\nu, \quad \text{onde } u(\nu) = \frac{8\pi h}{c^3} \frac{\nu^3}{\exp(\beta h\nu) - 1}$$

Agora, para ν muito pequeno ($\nu \rightarrow 0$), é possível expandir a exponencial em uma série de Taylor de primeira ordem, $1/\exp(\beta h\nu) - 1 \approx \nu^2/\beta h$, e assim obter que

$$u(\nu) = \frac{8\pi}{c^3} \frac{\nu^2}{\beta}$$

e para $\nu \rightarrow \infty$, tem-se que $\exp(\beta h\nu) \rightarrow \infty$, **anulando exponencialmente a fórmula de Planck**, corrigindo assim a catástrofe do ultravioleta.

Exercício 2

O número de partículas de um gás ideal de bósons, com spin nulo, dentro de um recipiente de volume V , é dado pela expressão

$$N = \frac{z}{1-z} + \sum_{j \neq 0} \frac{1}{z^{-1} \exp(\beta \epsilon_j) - 1},$$

em que $\beta = (k_B T)^{-1}$ é o inverso da temperatura absoluta, $z = \exp(\beta \mu)$ é a fugacidade, e

$$\epsilon_j = \epsilon_{\mathbf{k}} = \frac{\hbar^2 k^2}{2m}$$

é o espectro de energia.

Item (i)

A densidade de partículas no condensado é obtida a partir do limite apropriado da expressão

$$n_0 = \frac{1}{V} \frac{z}{1-z}.$$

Faça gráficos de n_0 contra z (com $0 < z < 1$) para valores crescentes do volume V . O que acontece no limite $V \rightarrow \infty$?

Resposta:

Esboçando gráficos de n_0 contra z , admitindo valores cada vez maiores de V , obtém-se que

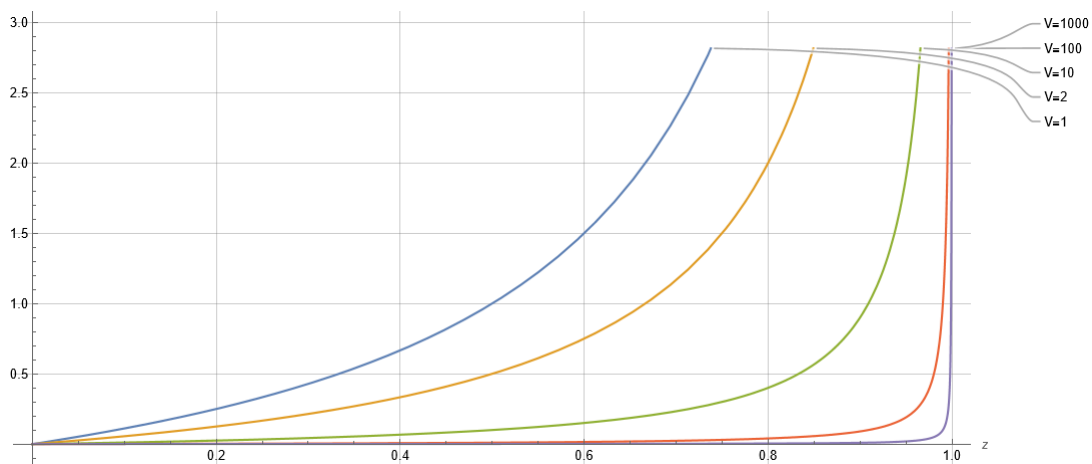


Figura 1: Gráficos de n_0 contra z para diferentes valores de V , sobrepostos.

e nota-se que para $V \rightarrow \infty$, o gráfico tende a uma assíntota que só começa a obter valores não-nulos sobre $z = 1$, sendo esta a razão N_0/V denominada Densidade de Partículas no Estado com Energia Nula, onde N_0 é o número de partículas no estado de energia nula.

Item (ii)

Mostre que não há condensação de Bose-Einstein num sistema de bósons livres em duas dimensões.

Resposta:

Considerando o sistema com N bósons livres em d dimensões (e portanto, confinados em um hipercubo de volume $V = L^d$). Em busca da Temperatura de Bose-Einstein, pela definição do número de partículas N dada:

$$N = \frac{z}{1-z} + \sum_{j \neq 0} \frac{1}{z^{-1} \exp(\beta \epsilon_j) - 1}$$

a qual, no limite $\mu \rightarrow 0, V \rightarrow \infty$, explorado anteriormente, sabe-se que tem seu primeiro termo reduzido a N_0/V . Sabendo que $N = N_0 + N_e$, onde N_e é o Número de Partículas no Estado Excitado, sabe-se que a sua densidade pode ser calculada através do mesmo limite dado para N_0 , e a partir do volume de uma hiperesfera, chega-se em

$$\begin{aligned} N_e/V &= \lim_{\mu \rightarrow 0, V \rightarrow \infty} \frac{1}{V} \sum_{j \neq 0} \frac{1}{z^{-1} \exp(\beta \epsilon_j) - 1} = \gamma C \int_0^\infty \frac{\left(\frac{\hbar^2 k^2}{2m}\right)^{1/2}}{\exp\left(\frac{\beta \hbar^2 k^2}{2m}\right) - 1} dk \\ N &= \gamma \frac{L^d}{(2\pi)^d} \int_0^\infty \frac{C_0 k^{d/2-1}}{\exp\left(\frac{\hbar^2 k^2}{2m}\right) - 1} dk \quad \text{com} \quad C_0 = \frac{(2\pi)^{d/2}}{\Gamma(d/2)} \end{aligned} \quad (2.2.1)$$

e, realizando uma mudança de variável, onde $x = \beta \frac{\hbar^2 k^2}{2m}$, e manipulando a equação, finalmente se chega em

$$T_0 = \frac{(2\pi)^{1/2} \hbar^2}{2m k_0} \left[\frac{2N}{L^d \gamma C_0 I} \right]^{2/d} \quad \text{onde} \quad I = \int_0^\infty \frac{x^{d/2}}{\exp(x) - 1} dx$$

e por fim, analisando a convergência da integral I em destaque, é possível notar que caso $d \leq 2$, a mesma divergirá, e a Temperatura de Bose-Einstein será nula, indicando que não há condensação de Bose-Einstein.

Item (iii)

Suponha agora que o gás de bósons livres esteja num regime ultra-relativístico, isto é, que o espectro de energia seja dado por

$$\epsilon_j = \epsilon_{\mathbf{k}} = c\hbar|\mathbf{k}|,$$

em que a constante c é a velocidade da luz. Acima de qual dimensão d há ocorrência de uma transição de Bose-Einstein? Calcule a temperatura da transição de Bose-Einstein para $d = 2$.

Resposta:

Sabendo que a situação é sobre a transição de Bose-Einstein ($\mu = 0$), partindo do número de partículas advindo do volume de hipersfera encontrado em 2.2.1, tem-se que

$$N = \gamma \frac{L^d}{(2\pi)^d} \int_0^\infty \frac{C_0 K^{d/2-1}}{\exp[\beta_0 c \hbar K] - 1} dk$$

e novamente, realizando uma mudança de variável em que $x = \beta_0 c \hbar K$, semelhante ao item anterior, tem-se que

$$N = \frac{\gamma L^d}{(2\pi)^d} \frac{C_0}{(\beta_0 c \hbar)^{d-1}} \int_0^\infty \frac{x^{d/2-1}}{\exp(x) - 1} dx$$

e manipulando-a, chega-se em

$$T_0 = \frac{(2\pi)^{1/2} c \hbar}{k_B} \left[\frac{2N}{L^d \gamma C_0 I} \right]^{2/d} \quad \text{onde} \quad I = \int_0^\infty \frac{x^{d-1}}{\exp(x) - 1} dx$$

E dessa forma, analisando a expressão para T_0 nota-se que a integral I , o fator mais problemático, só converge acima de dimensão $d = 1$.

Por fim, calculando tal temperatura de transição T_0 para duas dimensões ($d = 2$), chega-se em

$$T_0 = \frac{(2\pi)^{1/2} c \hbar}{k_B} \left[\frac{2N}{L^d \gamma C_0 I} \right]^{2/d} = \frac{\sqrt{2\pi} c \hbar}{k_B} \left[\frac{4N\pi}{A\gamma\zeta(2)} \right] = \frac{c \hbar}{k_B} \left[\frac{12N}{V\gamma\pi} \right]^{1/2} \quad \text{com} \quad V = L^2.$$

Exercício 3

Considere um sistema de bósons ideais, de spin nulo ($\gamma = 1$) e massa m , dentro de um recipiente de volume V .

Letra (a)

Mostre que a entropia acima da temperatura T_0 da condensação de Bose-Einstein é dada pela expressão

$$S = k_B \frac{V}{\lambda^3} \left[\frac{5}{2} g_{5/2}(z) - \frac{\mu}{k_B T} g_{3/2}(z) \right],$$

em que

$$\lambda = \frac{h}{\sqrt{2\pi m k_B T}}$$

é o comprimento de onda térmico de de Broglie e

$$g_\alpha(z) = \sum_{n=1}^{\infty} \frac{z^n}{n^\alpha}.$$

Resposta:

Para encontrar a entropia, inicialmente, trabalha-se com a grande função de partição e seu respectivo logaritmo, dados por

$$\Xi(\beta, V, z) = \frac{1}{1 + z \exp(-\beta\epsilon)} \Rightarrow \ln \Xi(\beta, V, z) = - \sum_j \ln \{1 - \exp[-\beta(\epsilon_j - \mu)]\}$$

e portanto, tem-se que

$$\frac{1}{V} \ln \Xi(\beta, V, z) = -\frac{1}{V} \ln 1 - z - \frac{1}{V} \sum_{j \neq 0} \ln [1 - z \exp[-\beta\epsilon_j]]$$

que, no limite termodinâmico ($V \rightarrow \infty$) e $z < 1$, expandindo o logaritmo, tem-se que

$$\begin{aligned} \frac{1}{V} \ln \Xi &\longrightarrow -\gamma \mathcal{C} \int_0^\infty \epsilon^{1/2} \ln [1 - z \exp(-\beta\epsilon)] d\epsilon \Rightarrow \\ &\gamma \mathcal{C} \int_0^\infty \epsilon^{1/2} [z \exp(-\beta\epsilon) + \frac{1}{2} \exp(-2\beta\epsilon) + \dots] d\epsilon = \frac{\gamma}{\lambda^3} \sum_1^\infty \frac{z^n}{n^{5/2}} \end{aligned} \quad (3.1.1)$$

Sendo assim, para melhorar as contas, utiliza-se a função Polilogarítmica e o comprimento de onda térmico (presente na Equação 3.1.1), dados por

$$g_\alpha(z) = Li_\alpha(z) = \sum_1^\infty \frac{z^n}{n^\alpha} \quad , \quad \lambda = \frac{h}{\sqrt{2\pi m k_B T}}$$

e chega-se em

$$\frac{\gamma}{\lambda^3} g_{5/2}(z) = \frac{p}{k_B T}$$

que por definição da entropia para o grande potencial termodinâmico conclui-se que

$$S = - \left(\frac{\partial \Phi}{\partial T} \right)_{V, \mu} = V \left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_\mu = k_B \frac{V}{\lambda^3} \left[\frac{5}{2} g_{5/2}(z) - \frac{\mu}{k_B T} g_{3/2}(z) \right].$$

Letra (b)

Dados N e V , qual é a expressão da entropia abaixo de T_0 ? Qual é a entropia associada às partículas do condensado?

Resposta:

Abaixo de T_0 , onde o condensado de Bose-Einstein possui potencial químico nulo, os cálculos são facilitados. Inicialmente, com base no logaritmo da grande função de partição, calcula-se a pressão nas condições dadas ($\mu \rightarrow 0, V \rightarrow \infty$):

$$p = \frac{k_B T}{V} \ln \Xi \rightarrow \frac{\gamma C}{\beta} \int_0^\infty \epsilon^{1/2} \ln 1 - \exp[-\beta \epsilon] d\epsilon = \frac{\gamma k_B T}{\lambda^3} g_{5/2}(1),$$

pois em tais condições, N_0/V possui valor finito e portanto, tem-se que $1/V \ln(1 - z) \rightarrow 0$. Agora, novamente, usando a pressão e sua relação com a entropia com base no grande potencial termodinâmico, acha-se que

$$S = - \left(\frac{\partial \Phi}{\partial T} \right)_{V, \mu} = V \left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_\mu = \frac{5}{2} \frac{k_B V}{\lambda^3} g_{5/2}(1).$$

Letra (c)

Utilizando a expressão da entropia, mostre que o calor específico a volume constante, acima de T_0 , é dado por

$$c_V = \frac{3}{4} k_B \left[5 \frac{g_{5/2}(z)}{g_{3/2}(z)} - 3 \frac{g_{3/2}(z)}{g_{1/3}(z)} \right].$$

Resposta:

Inicialmente, utilizando o logaritmo da grande função de partição para encontrar os valores da energia interna U e do número de partículas N , chega-se em

$$U = -\frac{\partial \ln \Xi}{\partial \beta} = V g_{5/2}(z) \frac{\partial \lambda^{-3}}{\partial \beta} = \frac{3}{2} \frac{V k_B T}{\lambda^3} g_{5/2}(z)$$

$$N = z \frac{\partial \ln \Xi}{\partial z} = \frac{V}{\lambda^3} g_{3/2}(z),$$

e agora, tomando a definição do calor específico e realizando uma mudança de variável:

$$c_V = -\frac{k_B \beta^2}{N} \left(\frac{\partial U}{\partial \beta} \right)_{V,N}.$$

Agora, como necessita-se de U em função de β, V e N (e não z), é possível utilizar a técnica dos jacobianos para se obter tal versão. Então, omitindo o volume fixo, chega-se em:

$$\left(\frac{\partial U}{\partial \beta} \right)_N = \frac{\partial(U, N)}{\partial(\beta, N)} = \frac{\partial(U, N)}{\partial(\beta, z)} \frac{\partial(\beta, z)}{\partial(\beta, N)} = \left(\frac{\partial U}{\partial \beta} \right)_z - \left(\frac{\partial U}{\partial z} \right)_\beta \left(\frac{\partial N}{\partial \beta} \right)_z \left(\frac{\partial z}{\partial N} \right)_\beta.$$

Calculando as integrais de U e N em função de β e z em busca de $\partial_\beta U$, é possível chegar em um calor específico dado por

$$c_V = -\frac{k_B \beta^2}{N} \cdot -\frac{3}{2} \frac{N}{\beta^2} \left[\frac{5}{2} \frac{g_{5/2}(z)}{g_{3/2}(z)} - \frac{3}{2} \frac{g_{3/2}(z)}{g_{1/2}(z)} \right] = \frac{3}{2} k_B \left[\frac{5}{2} \frac{g_{5/2}(z)}{g_{3/2}(z)} - \frac{3}{2} \frac{g_{3/2}(z)}{g_{1/2}(z)} \right]$$

Letra (d)

Abaixo de T_0 , mostre que o calor específico a volume constante é dado por

$$c_V = \frac{15}{4} k_B \frac{v}{\lambda^3} g_{5/2}(1).$$

Resposta:

Para o calor específico abaixo da Temperatura de Bose-Einstein, é possível realizar uma mudança de variável e utilizar a entropia encontrada anteriormente, por meio de

$$c_V = \frac{T}{N} \left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_{V,N} = -\frac{\beta}{N} \left(\frac{\partial S}{\partial \beta} \right)_{V,N} = -\frac{\beta}{N} \frac{5}{2} k_B V g_{5/2}(1) \frac{\partial \lambda^{-3}}{\partial \beta} \Rightarrow c_V = \frac{15}{4} k_B \frac{v}{\lambda^3} g_{5/2}(1).$$

Letra (e)

Dado o volume específico v , esboce um gráfico de c_V/k_B contra T (ou contra λ^{-2} , que é a temperatura em unidades convenientes). Obtenha expressões assintóticas do calor específico para $T \rightarrow 0$ e $T \rightarrow \infty$ (ou seja, mostre que os seus resultados satisfazem tanto a Lei de Nernst quanto a forma clássica da equipartição da energia). Obtenha o calor específico para $T = T_0$. Compare o seu gráfico com a forma do calor específico experimental do hélio líquido nas vizinhanças da transição λ .

Resposta:

Dado um determinado v , tem-se que um gráfico de c_V/k_B contra T pode ser dado por

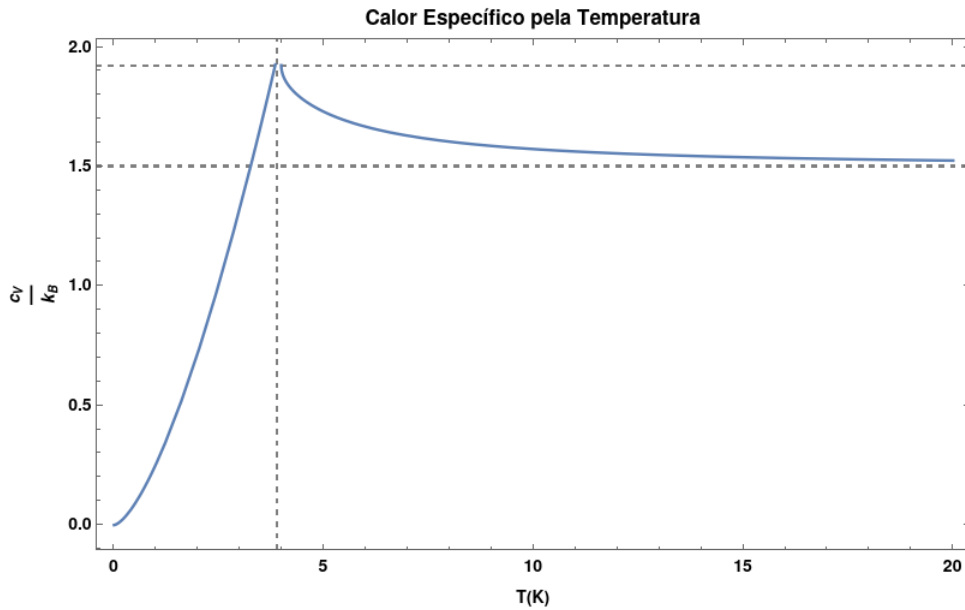


Figura 2: $c_V/k_B \times T$, onde a linha vertical demarca a Temperatura de Bose-Einstein (T_B), a primeira linha horizontal representa o valor de c_V/k_B no ponto de condensação $T = T_B$ (1.926) e a segunda indica o valor do mesmo para $T \rightarrow \infty$ (3/2). Para $T \rightarrow 0$, a função se anula.

Calculando as expressões assintóticas de c_V para $T \rightarrow 0$, $T \rightarrow \infty$ e $T = T_0$, em busca de verificar a veracidade da Lei de Nernst e da equipartição da energia, é possível encontrar os seguintes resultados:

Para $T < T_0$, como visto em 3.(d), tem-se

$$\lim_{T \rightarrow 0} c_V = \lim_{T \rightarrow 0} \frac{15}{4} k_B \frac{v}{\lambda^3} g_{5/2}(1) = \lim_{T \rightarrow 0} v C T^{3/2} = 0$$

Para $T > T_0$, como visto em 3.(c), tem-se

$$\lim_{T \rightarrow \infty} c_V = \lim_{T \rightarrow \infty} \frac{3}{2} k_B \left[\frac{5}{2} \frac{g_{5/2}(z)}{g_{3/2}(z)} - \frac{3}{2} \frac{g_{3/2}(z)}{g_{1/2}(z)} \right] = \frac{3}{2} k_B \left[\frac{5}{2} \frac{z}{z} - \frac{3}{2} \frac{z}{z} \right] = \frac{3}{2} k_B$$

Para $T = T_0$, sabendo que $z \rightarrow 1$ tem-se que

$$c_V = \frac{3}{2}k_B \left[\frac{5}{2} \frac{g_{5/2}(1)}{g_{3/2}(1)} - \frac{3}{2} \frac{g_{3/2}(1)}{g_{1/2}(1)} \right] = \frac{3}{2}k_B \left[\frac{5}{2} \cdot \frac{1.34149}{2.61238} \right] \approx 1.92567k_B$$

Por fim, comparando com a forma de c_V experimental do hélio líquido ao redor da transição γ , tem-se

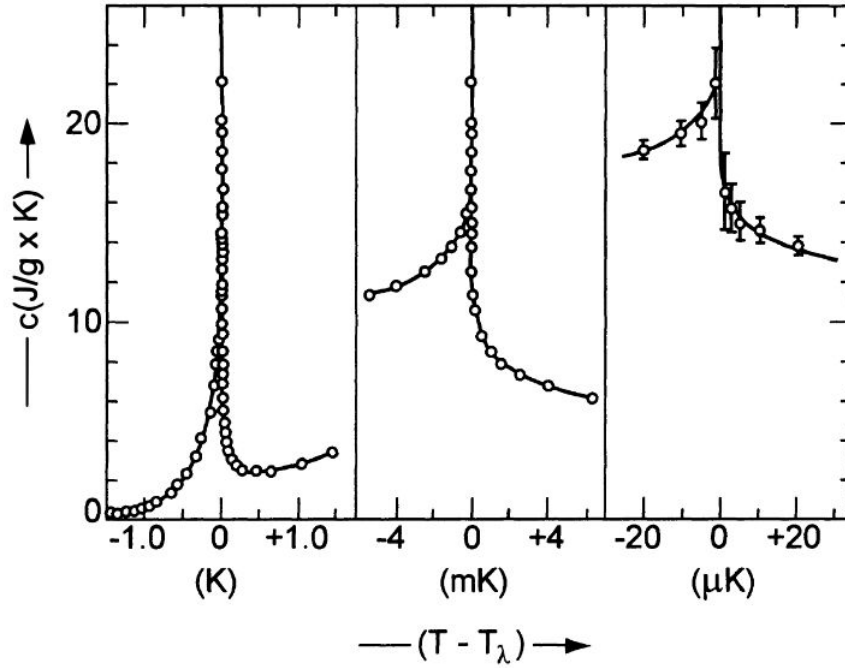


Figura 3: Calor Específico do Hélio Líquido nas vizinhanças do ponto γ .[\[1\]](#)

Fica evidente a semelhança entre os gráficos, ambos realizando o formato de λ , apesar da maior acentuação para o Hélio Líquido.

Referências

- [1] C.J. Gorter (Eds.) Progress in Low Temperature Physics 3. Elsevier, Academic Press, 1961. ISBN: 0444533095; 9780444533098.