

Campeonato de Física 2020

Vinicius Névoa

Problema 2 - Grupos B e C - Solução Oficial

Bósons Confinados

Parte 1

Como quase todo problema em mecânica estatística, existem duas formas corriqueiras de se começar: escrevendo a entropia do sistema explicitamente, em cujo caso a resolução se inicia com um problema de combinatória, ou escrevendo a função de partição diretamente. Por praticidade, escolherei o segundo. Seja um dado estado quântico de energia E_k , de modo que cada partícula contribui um tanto ϵ_k para essa energia, ou seja: $E_k = n_k \epsilon_k$. Por se tratar de bósons, a ocupação desse estado quântico pode ser qualquer número natural, desde $n_k = 0$ à $n_k = \infty$. É exatamente essa a expressão do caráter bosônico das partículas na física do problema. Como a função de partição é multiplicativa, vamos primeiro calcular a de um dado estado de energia ϵ_k por partícula:

$$Z_k = \sum_{n_k=0}^{\infty} e^{-\beta n_k (\epsilon_k - \mu)}$$

Somando a progressão geométrica:

$$Z_k = \frac{1}{1 - e^{-\beta(\epsilon_k - \mu)}}$$

É possível ver desde já que, para que essa soma seja finita, é necessário que $e^{-\beta(\epsilon_k - \mu)}$ seja menor que 1, o que corresponde a $\mu < \epsilon_k$. Como isso deve valer para qualquer estado, precisamos que μ seja menor do que a energia do estado de menor energia, o estado fundamental:

$$\mu < \epsilon_0$$

Note que a energia do estado fundamental não é necessariamente zero. Inclusive, no nosso caso, ela não é. Agora, vamos multiplicar todos os estados quânticos possíveis e tirar o logaritmo, de modo que:

$$\ln Z = \ln \prod_k Z_k \rightarrow \ln Z = \sum_k \ln Z_k$$

Como $\ln Z_k$ é da forma $-\ln(1-x)$ com $x < 1$, compensa expandir essa função em série de Taylor. Não é necessário demonstrar isso na sua solução, mas essa soma abaixo converge para o valor exato de $-\ln(1-x)$ para todo $x < 1$, que é o nosso caso:

$$-\ln(1-x) = \sum_{l=1}^{\infty} \frac{x^l}{l}$$

Assim:

$$\ln Z = \sum_k \sum_{l=1}^{\infty} \frac{e^{-\beta(\epsilon_k - \mu)l}}{l}$$

Agora, para prosseguir, devemos explicitar a energia de um dado estado. Para manter o tratamento geral daqui em diante, chamaremos de d o número de dimensões em que o gás de bósons existe, que é também o número de osciladores harmônicos que o confinam. Como os osciladores são independentes, suas energia somam, e o dado estado quântico que até aqui chamamos de k passa a ser especificado por d números quânticos, um para cada oscilador:

$$k = \{\nu_1, \nu_2, \dots, \nu_d\}$$

$$\epsilon_k = \hbar\omega \left(\nu_1 + \dots + \nu_d + \frac{d}{2} \right)$$

Substituindo e rearranjando (note que os somatórios são independentes):

$$\ln Z = \sum_{l=1}^{\infty} \frac{e^{\beta(\mu - \frac{\hbar\omega d}{2})l}}{l} \sum_{\nu_1=0}^{\infty} e^{-\beta\hbar\omega\nu_1 l} \times \dots \times \sum_{\nu_d=0}^{\infty} e^{-\beta\hbar\omega\nu_d l}$$

O que temos acima é um produto de d somas de progressões geométricas, uma para cada oscilador. Perceba que coletamos o termo correspondente a energia de ponto zero e ao potencial químico e trouxemos para fora, bem como o l no denominador. Cada uma das somas sobre ν resulta em:

$$\sum_{\nu=0}^{\infty} e^{-\beta\hbar\omega\nu l} = \frac{1}{1 - e^{-\beta\hbar\omega l}}$$

Usando a aproximação dada no enunciado de que $kT \gg \hbar\omega$, podemos expandir essa exponencial em primeira ordem (perceba que esse passo é equivalente a ter integrado a PG ao invés de somado, algo comum em termodinâmica):

$$\sum_{\nu=0}^{\infty} e^{-\beta\hbar\omega\nu l} = \frac{1}{\beta\hbar\omega l}$$

Como temos na verdade o produto de d desses termos, escrevemos:

$$\ln Z = \sum_{l=1}^{\infty} \frac{e^{\beta(\mu - \frac{\hbar\omega d}{2})l}}{l} \left(\frac{1}{\beta\hbar\omega l} \right)^d$$

Chamando $z = e^{\beta(\mu - \frac{\hbar\omega d}{2})}$ e retirando as constantes do somatório:

$$\ln Z = \left(\frac{kT}{\hbar\omega} \right)^d \sum_{l=1}^{\infty} \frac{z^l}{l^{d+1}}$$

Acima, o somatório que surge é justamente a função polilogarítmica de ordem $d + 1$ de z . Então,

$$\ln Z = \left(\frac{kT}{\hbar\omega} \right)^d Li_{d+1}(z)$$

Está definida a função de partição de um gás de bósons confinado em d dimensões por d osciladores harmônicos independentes. A partir dela, é possível extrair informações como número total de partículas, energia interna, entropia, e calor específico. Antes de mais nada, é importante responder a pergunta: *o que determina o potencial químico μ ?*

Naturalmente, o único parâmetro livre até então, μ , é determinado pela condição de que o número de partículas é fixo e igual a N . Ou seja, a expressão para N implicitamente fixa o valor de μ . A expressão para N , por definição, é:

$$N = \frac{\sum_k n_k e^{-\beta n_k (\epsilon_k - \mu)}}{\sum_k e^{-\beta n_k (\epsilon_k - \mu)}}$$

Note que temos que escrever isso com uma derivada em relação a μ , já que ϵ_k some após a soma:

$$N = kT \frac{d \ln Z}{d\mu}$$

Perceba que, na nossa expressão para $\ln Z$, μ só aparece dentro da função polilogarítmica. Contudo, basta derivar termo a termo da soma:

$$\frac{dLi_{d+1}(z)}{d\mu} = \sum_{l=1}^{\infty} \frac{lz^{l-1}}{l^{d+1}} \frac{dz}{d\mu} = \beta Li_d(z)$$

Assim, a expressão para N fica bastante enxuta:

$$N = \left(\frac{kT}{\hbar\omega} \right)^d Li_d(z)$$

Com base na expressão acima que começa a discussão sobre a condensação de Bose-Einstein:

Fixado um certo número de bósons N , a medida que a temperatura abaixa, $Li_d(z)$ deve crescer para que N permaneça o mesmo.

Como pode ser visto nos gráficos (ou simplesmente olhando a definição da função), $Li_d(z)$ cresce a medida que z vai de 0 até o seu valor máximo, que é igual a 1. *Por que o valor máximo de z é 1?* Você se lembra que no começo da solução determinamos que μ possui um valor máximo? Quando μ é muito negativo, z é próximo de zero, e, a medida que a temperatura abaixa, o valor de μ aumenta até chegar no seu maior valor fisicamente possível, que é a energia do estado fundamental. Mas a energia do estado fundamental é justamente $\frac{\hbar\omega d}{2}$:

$$\mu = \frac{\hbar\omega d}{2} \rightarrow z = 1$$

Isso quer dizer que a temperatura abaixa até que $Li_d(z)$ chegue ao seu valor máximo, $Li_d(1)$. Essa temperatura é:

$$T_c = \frac{\hbar\omega}{k} \left(\frac{N}{Li_d(1)} \right)^{\frac{1}{d}}$$

Já estamos em posição de escrever a primeira resposta:

$$\Delta T_c = \frac{\hbar\omega}{k} \left(\left(\frac{N}{Li_3(1)} \right)^{\frac{1}{3}} - \left(\frac{N}{Li_2(1)} \right)^{\frac{1}{2}} \right)$$

Perceba que se $Li_d(1)$ for um valor finito (algo que ocorre desde que $d > 1$), $T_c > 0$. Isso quer dizer que é possível resfriar o sistema abaixo de T_c . Eis que surge um problema: se $T < T_c$, a equação que determina N não pode ser satisfeita. Você pode estar se perguntando: por que então z não aumenta um pouquinho para satisfazer a relação? É por que se z for maior que 1, mesmo que só um pouquinho, a definição da função polilogarítmica diverge, fazendo com que N seja infinito. Inclusive, essa divergência é justamente a divergência que foi evitada lá no começo, quando estabelecemos o valor máximo de μ para que a soma da PG convergisse.

A resposta para essa aparente contradição é que essa expressão para N é na verdade o número de partículas *com energia acima do estado fundamental*. Mas espera, quando exatamente que excluimos o estado fundamental da conta? Foi quando transformamos a soma sobre todos os estados (discretos) em uma integral (contínuo), algo que foi feito implicitamente na solução anterior, mas que vai ficar claro a seguir, para os curiosos. Quando fazemos isso, implicitamente atribuímos um peso à cada estado quântico, que é proporcional ao seu volume no espaço de fases, e, portanto, os estados com energia *muito* pequena não contribuem para a soma. Isso fica mais claro ao se escrever a densidade de estados, que é o número de estados com energias entre ϵ e $\epsilon + d\epsilon$.

Um dado nível de energia ϵ corresponde a todos os pontos no hiperplano d -dimensional no espaço de números quânticos (nossos ν) no quadrante em que todos são positivos (vamos desprezar a energia de ponto zero aqui):

$$\nu_1 + \dots + \nu_d = \frac{\epsilon}{\hbar\omega}$$

Aqui não compensa manter o tratamento geral, já que nos nossos casos esses hiperplanos são uma reta (caso 2D) e um plano (caso 3D). O número de estados com energia entre 0 e ϵ é o (hiper)volume delimitado pelo hiperplano: no caso bidimensional é a área de um triângulo retângulo de lados $\frac{\epsilon}{\hbar\omega}$ e no caso tridimensional é o volume de uma pirâmide isósceles de base triangular de aresta $\frac{\epsilon}{\hbar\omega}$:

$$\aleph_{2D}(\epsilon) = \frac{1}{2} \frac{\epsilon^2}{(\hbar\omega)^2}$$

$$\aleph_{3D}(\epsilon) = \frac{1}{6} \frac{\epsilon^3}{(\hbar\omega)^3}$$

Assim as densidades de estado $g(\epsilon) d\epsilon = d\aleph$ são:

$$g_{3D}(\epsilon) d\epsilon = \frac{\epsilon}{(\hbar\omega)^2} d\epsilon$$

$$g_{2D}(\epsilon) d\epsilon = \frac{1}{2} \frac{\epsilon^2}{(\hbar\omega)^3} d\epsilon$$

Vejam que ambas são zero quando $\epsilon = 0$, e é por isso que o estado fundamental "sumiu" da conta. O leitor irritantemente atento pode notar, ainda, que, no caso unidimensional, essa densidade de estados não dependeria de ϵ , e então não seria zero no estado fundamental. Pois então, exatamente por isso a condensação de Bose-Einstein não aconteceria em 1D, mesmo se o gás fosse confinado por osciladores harmônicos. Matematicamente, é porque $Li_1(1)$ diverge (essa é a série harmônica, inclusive). Vale aqui comentar um jeito esperto de obter a densidade de estados do caso geral em d dimensões, do qual fugimos acima: na expressão para N que obtemos, basta substituir de volta $Li_d(z)$ pela sua definição integral:

$$N = \left(\frac{kT}{\hbar\omega}\right)^d Li_d(z) = \left(\frac{kT}{\hbar\omega}\right)^d \frac{1}{\Gamma(d)} \int_0^\infty \frac{x^{d-1} dx}{z^{-1}e^x - 1}$$

A menos da substituição de variável $x = \beta\epsilon$, o denominador do integrando é a distribuição de Bose-Einstein, então tudo o que resta tem que ser a densidade de estados:

$$g_d(\epsilon) d\epsilon = \frac{1}{\Gamma(d)} \frac{\epsilon^{d-1}}{(\hbar\omega)^d} d\epsilon$$

Tomar esse caminho de lidar com densidades de estado é uma outra solução possível para essa questão.

Para responder a segunda pergunta da parte 1, basta notar que para $T = T_c$, não há quase nenhuma partícula no estado fundamental, de modo que todas as N partículas estão contidas na expressão:

$$N = \left(\frac{kT_c}{\hbar\omega}\right)^d Li_d(1)$$

Se a essa altura do campeonato você ainda não se convenceu de que para $T \geq T_c$ não há partículas no estado fundamental, lembre-se de que β é um número extremamente grande. Portanto, não ser que μ esteja extremamente perto da energia do *ground state*, o fator exponencial no denominador da distribuição de Bose-Einstein explode e a ocupação é essencialmente nula. Repare também que só é possível haver condensação ao redor do estado fundamental (nunca vai acontecer, digamos, no terceiro estado excitado), simplesmente porque o potencial químico não alcança essas energias mais altas para neutralizar o β , uma vez que ele possui um valor máximo em ϵ_0 .

Voltando, para $T < T_c$, devemos somar as partículas do estado fundamental separadamente:

$$N = N_0 + N_{\nu>0} = N_0 + \left(\frac{kT}{\hbar\omega}\right)^d Li_d(z)$$

Dividindo tudo por N e substituindo a expressão antes da anterior obtemos a fração dos bósons que condensou:

$$\frac{N_0}{N} = 1 - \left(\frac{T}{T_c}\right)^d$$

Para ver qual cenário condensa mais a medida que T abaixa, basta derivar em relação a T e avaliar a derivada nas redondezas de T_c :

$$\frac{d}{dT} \left(\frac{N_0}{N}\right) \propto -dN^{-1/d} Li_d(1)^{1/d}$$

Constantes comuns aos sistemas foram ignoradas. O sinal de menos se deve ao fato de que a fração *umenta* quando a temperatura *diminui*. Fazendo as contas, para $d = 3$, essa taxa é cerca de $3.18N^{-1/3}$, enquanto que para $d = 2$ é $2,56N^{-1/2}$. Para todo N termodinamicamente razoável, portanto, o caso tridimensional condensa antes.

$$d = 3$$

Em geral, quanto maior a dimensão, maior é a velocidade de condensação.

Se você quiser testar valores, em experimentos $N \approx 10^6$ e $\omega \approx 1000\text{rad/s}$. Isso rende temperaturas críticas da ordem de $T_c \approx 10^{-6}\text{K}$. Curiosamente, os resultados acima dependem do número absoluto de partículas, e não da densidade como é costumeiro. Isso é porque o volume do confinamento está implicitamente definido, e equivale ao comprimento característico do oscilador harmônico elevado a d : $V \approx \left(\sqrt{\frac{\hbar}{m\omega}}\right)^d$

Parte 2

O resfriamento que ocorre nessa armadilha nada mais é do que um resfriamento por evaporação. Como estamos trabalhando no regime semi-clássico em que não há reflexão se a energia da partícula for maior que a da barreira, toda partícula com energia maior que ϵ evade o sistema. A primeira pergunta é: *quanta energia está indo embora?* Para quantificar isso, temos que obter a expressão para a energia interna U .

Similar ao que fizemos para achar N , usamos a definição:

$$U = \frac{\sum_k n_k \epsilon_k e^{-\beta n_k (\epsilon_k - \mu)}}{\sum_k e^{-\beta n_k (\epsilon_k - \mu)}}$$

É fácil ver que isso corresponde à expressão abaixo, que é exatamente a energia do ensemble canônico somada ao termo $N\mu$, que é a assinatura do *grande* ensemble canônico que temos presente.

$$U = N\mu - \frac{\partial \ln Z}{\partial \beta}$$

Para refrescar a memória, vamos trazer de volta as expressões para N e $\ln Z$ que já deduzimos:

$$N = \left(\frac{kT}{\hbar\omega}\right)^d Li_d(z)$$

$$\ln Z = \left(\frac{kT}{\hbar\omega}\right)^d Li_{d+1}(z)$$

Dessa vez, β aparece dentro e fora da função polilogarítmica. Mas no nosso caso existe um caminho mais curto do que fazer essa derivada por completo: como o gás posto na armadilha já foi resfriado até a temperatura crítica, é seguro assumir que, nessa faixa de temperatura, $z = 1$ e $\mu = \frac{\hbar\omega d}{2}$, tornando a derivada bem simples. Assim:

$$U = \frac{N\hbar\omega d}{2} + kTd \left(\frac{kT}{\hbar\omega}\right)^d Li_{d+1}(1)$$

Perceba que z é extremamente próximo de 1 porque:

$$N_0 = \frac{1}{e^{\beta(\hbar\omega - \mu)} - 1} \Rightarrow z = \frac{1}{1 + \frac{1}{N_0}}$$

Ou seja, para qualquer quantidade apreciável de partículas no estado fundamental, z é essencialmente igual a 1.

Usando o argumento de que $kT \gg \hbar\omega$, vamos ignorar a energia do estado fundamental. De toda forma, queremos apenas uma aproximação nessa parte, não algo exato:

$$U = kTd \left(\frac{kT}{\hbar\omega} \right)^d Li_{d+1}(1)$$

Aqui vale a pena comentar uma coincidência: embora o método que usamos assume que $z = 1$, a fórmula acima é exata para outros valores de z também. Ela ignora apenas a energia das partículas condensadas. Se quiser ver o porquê, pegue a densidade de estados que deduzimos anteriormente, multiplique por ϵ e integre a integral de Bose novamente. Você chegará na fórmula acima.

Agora, é conveniente fazer algo incomum em matemática, algo que chamo de *simplificação reversa*. Vamos pegar o número real $Li_{d+1}(1)$ e transformar na integral correspondente:

$$U = kTd \left(\frac{kT}{\hbar\omega} \right)^d \frac{1}{\Gamma(d+1)} \int_0^\infty \frac{x^d dx}{e^x - 1}$$

Essa fórmula nos revela a distribuição da energia, isto é, *quanto* da energia total está contida entre ϵ e $\epsilon + d\epsilon$ (esse x nada mais é que $\beta\epsilon$). Assim, podemos determinar quanta energia resta após as partículas mais energéticas vazarem.

Como foi dito na dica, o que ocorre é o seguinte:

- 1) Suponha que o sistema está em equilíbrio a uma temperatura T_i e energia $U(T_i)$.
- 2) Então, as partículas com energia maior que ϵ evaporam, deixando o sistema em um estado de não-equilíbrio.
- 3) As partículas que sobram, por meio de colisões, encontram um novo equilíbrio térmico a uma temperatura T_{i+1} , de modo que a energia $U(T_{i+1})$ é toda aquela que restou.
- 4) O ciclo acima se repete até que o número de partículas com energia acima da barreira seja nulo (da ordem de 1, para fins termodinâmicos). Então, o sistema não mais resfria por evaporação.

Portanto:

$$U(T_{i+1}) = kT_i d \left(\frac{kT_i}{\hbar\omega} \right)^d \frac{1}{\Gamma(d+1)} \int_0^{\beta_i \epsilon} \frac{x^d dx}{e^x - 1}$$

Escrevendo a expressão para $U(T_{i+1})$ e cancelando as constantes:

$$T_{i+1}^{d+1} Li_{d+1}(1) = T_i^{d+1} \int_0^{\beta_i \epsilon} \frac{x^d dx}{e^x - 1}$$

Essa integral à direita parece intimidadora, mas se considerarmos que a altura da barreira é apenas algumas dezenas de vezes maior que $\hbar\omega$, podemos usar que $kT \gg \epsilon$. Caso você já esteja irritado com essa aproximação e questionando sua validade (já que a temperatura desses sistemas na vida real é na casa dos microkelvin), o que acontece é que o ω usado é por volta de 1000 rad/s apenas, e então a diferença entre a constante de Boltzmann e a constante de Planck pesa muito.

$$\frac{x^d}{e^x - 1} \approx x^{d-1}$$

Substituindo $d = 2$, já que queremos o caso bidimensional:

$$T_{i+1}^3 Li_3(1) = T_i^3 \frac{(\beta_i \epsilon)^2}{2} = T_i \frac{1}{2} \left(\frac{\epsilon}{k} \right)^2$$

Escrevendo $T_{i+1} = T_i + \Delta T_i$, temos:

$$\frac{(T_i + \Delta T_i)^3}{T_i} = \frac{1}{2 Li_3(1)} \left(\frac{\epsilon}{k} \right)^2$$

Retendo termos até ordem 1 em ΔT_i e chamando a constante de C :

$$T_i^2 + 3T_i \Delta T_i = \frac{1}{2 Li_3(1)} \left(\frac{\epsilon}{k} \right)^2 = C$$

$$\frac{3T_i \Delta T_i}{C - T_i^2} = 1$$

Parece faltar algo no lado direito da equação, mas é porque escrevemos T_i e T_{i+1} ao invés de $T(t)$ e $T(t + s_1)$. Naturalmente:

$$\int_{T_c}^{T(t)} \frac{3T_i \Delta T_i}{C - T_i^2} = \int_0^t \frac{dt}{s_1}$$

Resolvendo a integral:

$$-\frac{3}{2} \ln \left(\frac{C - T^2}{C - T_c^2} \right) = \frac{t}{s_1}$$

$$T(t) = \sqrt{\frac{1}{2Li_3(1)} \left(\frac{\epsilon}{k}\right)^2 + \left(T_c^2 - \frac{1}{2Li_3(1)} \left(\frac{\epsilon}{k}\right)^2\right) e^{-\frac{2}{3s_1}t}}$$

No limite em que podemos ignorar C em comparação a T_c^2 :

$$T(t) \approx T_c e^{-\frac{1}{3s_1}t}$$

É fácil ver que, nessa aproximação, o caso geral para o expoente k é $k = \frac{1}{s_1(d+1)}$.

Veja que esse modelo aproximado prevê uma temperatura final, a medida que $t \rightarrow \infty$:

$$T_{final} = \sqrt{\frac{1}{2Li_3(1)} \frac{\epsilon}{k}}$$

Outra forma de estimar a temperatura final é dizer que ela é a temperatura tal que o número de partículas com energia acima de ϵ seja da ordem de 1:

$$N_{>\epsilon} = \left(\frac{kT_f}{\hbar\omega}\right)^2 \frac{1}{\Gamma(2)} \int_{\beta\epsilon}^{\infty} \frac{xdx}{e^x - 1} \approx 1$$

$$N_{>\epsilon} = \left(\frac{kT_f}{\hbar\omega}\right)^2 \frac{1}{\Gamma(2)} \left(Li_2(1) - \int_0^{\beta\epsilon} \frac{xdx}{e^x - 1} \right) \approx 1$$

$$N_{>\epsilon} = \left(\frac{kT_f}{\hbar\omega}\right)^2 \frac{1}{\Gamma(2)} \left(Li_2(1) - \frac{\epsilon}{kT_f} \right) \approx 1$$

Resolvendo a equação do segundo grau em T_f acima, fica evidente que esse método chega em uma temperatura final da mesma ordem de grandeza da anterior, a menos de constantes multiplicativas da ordem de 1:

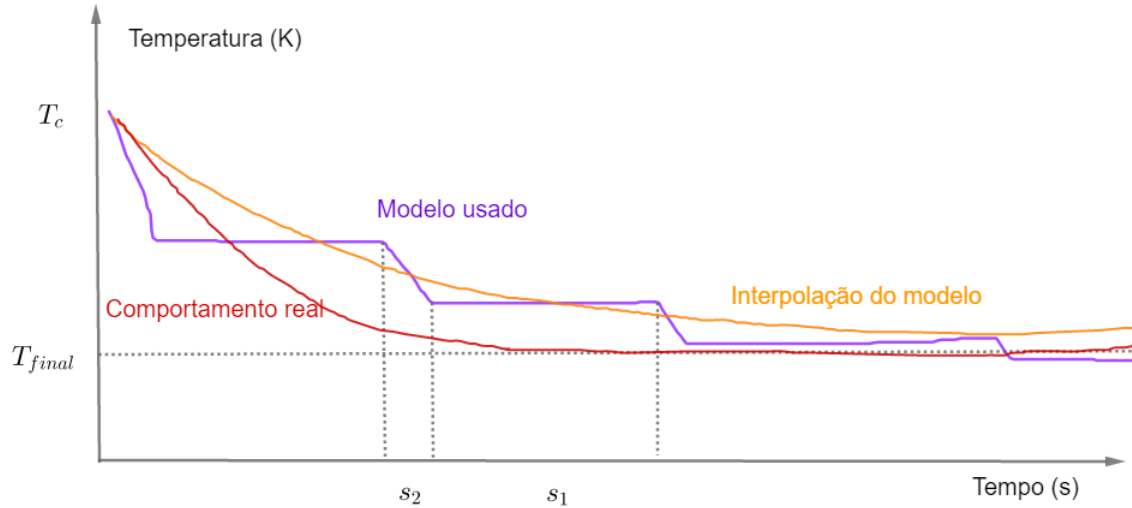
$$T_{final} \approx \frac{\epsilon}{k}$$

O mais importante dessa discussão sobre temperatura final é que ela é diferente de zero. Ou seja, existe um limite para esse método de resfriamento, e portanto a curva no gráfico **não** pode ir para zero. Esse limite depende apenas da altura da barreira e pode ser controlado experimentalmente.

Quero deixar claro, mais uma vez, que esse modelo acima é uma estimativa, e estimativas similares (ou até melhores) também seriam pontuadas individualmente.

Essa aproximação que fizemos toma como pressuposto que, durante o intervalo de tempo entre T_i e T_{i+1} , o gás consegue entrar em equilíbrio térmico. Em termos das escalas de tempo dadas pelo gráfico, isso corresponde à aproximação $s_2 \approx s_1$, algo que tipicamente não vale na prática. De forma geral, determinar de forma exata a evolução da temperatura exigiria um tratamento bem mais rebuscado. Contudo, note que a temperatura final não depende das escalas de tempo s_1 e s_2 nem da relação entre elas, já que essa temperatura é determinada por um estado de equilíbrio, que portanto não depende do tempo.

O gráfico correto é (o eixo vertical está fora de escala):



O comportamento real resfria mais rápido no início porque, na realidade, o gás não espera acabar de entrar em equilíbrio térmico para começar a vaziar (comportamento representado pelos platôs da curva lilás).

Perceba que na expressão para a temperatura crítica T_c , existe um fator \sqrt{N} , enquanto T_{final} não tem. Essa é a fonte da diferença entre as duas. Se $N \approx 10^6$ e a altura da barreira for cerca de algumas dezenas de $\hbar\omega$, é possível resfriar por um fator de 100 usando esse método.

Como nota final, vale a pena destacar que o autor desencoraja soluções para essa parte envolvendo teoria cinética. Devido ao potencial presente e ao regime quântico do gás, as versões mais simples da teoria cinética se tornam não confiáveis.