UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO
INSTITUTO DE FÍSICA E QUÍMICA DE SÃO CARLOS

EFEITOS DE UMA IMPUREZA DELTA-ATRATIVA NAS PROPRIEDADES TERMODINÂMICAS DE UM GÁS IDEAL DE BOSE EM UMA DIMENSÃO.

Lidério C.Ioriatti Jr.

Trabalho apresentado ao Instituto de Física e Química de São Carlos, USP, para a obtenção do título de Mestre em Física.

Orientador:

Dr.Sylvio Goulart Rosa Jr.

DEPARTAMENTO DE FÍSICA E CIÊNCIA DOS MATERIAIS
IFQSC
1976

USP / IFQSC / SBI
8-2-000192

AGRADEÇO

de modo especial ao Prof.Sylvio Goulart Rosa Jr., meu orientador nesta dissertação, por sua orientação profissional segura, por seu estímulo e sobretudo por sua amizade, constantes desde o início de minha formação em física.

aos Profs.Roberto Leal Lobo e Silva Fº e Oscar Hipólito pelas discussões e sugestões.

à srta.Loreni B.Pereira pela presteza e solicitude com que datilografou este trabalho.

ao Paulinho e ao Simone pela confecção dos vários desenhos que ilustram esta dissertação.

a todos os professores, colegas e funcionários desta instituição que contribuiram e ainda contribuem para a minha formação.

Este trabalho foi realizado com o apoio financeiro da FAPESP, FINEP (291/CT) e CAPES.

RESUMO

Neste trabalho é estudado o comportamento termodinâmico deum gás unidimensional de bosons sob a ação de uma impureza delta atrativa. O sistema apresenta o fenômeno da condensação de Bose-Einstein e a causa da transição é atribuída ao estado ligado introduzido pela impureza no espectro de partícula livre. A fase condensada é composta pelas partículas capturadas pela impureza, formando uma gota de partículas bem localizadas no espaço. Isto dá à condensação de Bose-Einstein apresentada pelo sistema a aparência da conhecida transição líquido-vapor.

A ordem de transição é analisada pela equação de Clausius-Clayperon e interpretada como de primeira ordem. Deste modo, a semelhança entre a condensação de Bose-Einstein neste sistema e a transição líquido-vapor é reforçada.

O cálculo do calor específico a comprimento constante, mostra a existência de uma descontinuidade finita na temperatura de transição.

ABSTRACT

The thermodynamic behavior of the one-dimensional Bose gas-attractive delta impurity system is studied in this work. The system is shown to undergo the Bose-Einstein condensation and the cause of the phase transition is attributed to the bound state introduced by the impurity in the free particle energy spectrum. The condensed phase is composed by particles captured by the impurity, forming a drop of particles well localized in space. This gives to the Bose-Einstein condensation in this system the appearance of the ordinary vapor-liquid phase transition. The order of the phase transition is analized with the aid of the Clausius-Clayperon equation wich allowed us to conclude that the transition is a first order one. This reinforce the interpretation of a vapor-liquid transition.

The evaluation of the heat capacity at constant length shows the existence of a finite discontinuity at the transition temperature.

CAPÍTULO I

INTRODUÇÃO

Desde que foi sugerida por F.London[1] a conexão entre a condensação de Bose-Einstein, definida como a ocupação macroscópica de um estado quântico particular, e as propriedades do He^4, este fenômeno tem sido sistematicamente estudado. Deve-se acrescentar que sistemas de bosons constituem uma classe especial por poderem exibir uma transição de fase onde a interação entre as partículas não desempenha papel decisivo e consequentemente passível de tratamento analítico exato.

Uma desigualdade de Bogolyobov foi usada por Hohenberg[2] para excluir a condensação de Bose-Einstein em sistemas homogêneos infinitos de uma e duas dimensões. Todavia, no que se refere a condensação de Bose-Einstein em sistemas não homogêneos, a questão foi deixada em aberto. Essa limitação foi primeiramente apontada por Widon[3], que mostrou através de dois exemplos, que a introdução de uma perturbação externa que quebre a invariância translacional do sistema, pode causar a condensação de Bose-Einstein em sistemas infinitos de dimensões menores que três. Nesses exemplos foram considerados um gás ideal de Bose em presença de um campo gravitacional e um gás ideal de Bose bidimensional em rotação, mostrando-se que efetivamente a transição de Bose-Einstein está presente em ambos os casos. Um terceiro exemplo foi dado por Campbell, Dash e Schick[4] quando considerou-se um modelo para filmes de hélio. Neste caso, mostrou-se que a condensação de Bose-Einstein apresenta-se num gás ideal de duas dimensões sob a ação de um potencial harmônico de simetria cilíndrica. Neste trabalho, nós mostraremos a existência da condensação de Bose-Einstein, em um sistema unidimensional de bosons ideais sob a ação de uma impureza delta atrativa.

No Capítulo II, formularemos o problema partícula-impureza no formalismo da matriz densidade canônica, baseado na equação de Bloch. As vantagens do formalismo adotado, podem ser observadas de várias maneiras. Em primeiro lugar, o formalismo nos

dá uma equação integral para a matriz densidade, que devido à forma do potencial externo, pode ser convertida numa equação algébrica cuja solução exata é facilmente encontrada. Em segundo lugar, de posse da expressão exata da matriz densidade, toda a informação dinâmica da partícula sob a ação da impureza pode ser conseguida pela análise da correspondente função de Green no espaço coordenada-energia, que é obtida por uma transformada de Laplace da matriz densidade (Apêndice A). A estrutura analítica da função de Green (polos e cortes), nos dá informação direta sobre as auto-energias da hamiltoniana da partícula, enquanto sua representação espectral nos fornece as correspondentes expressões das auto-funções. Finalmente, a função de partição de uma partícula pode ser obtida através do traço da matriz densidade. Cuidados especiais devem ser tomados no cálculo desse traço a fim de se evitar resultados não físicos na função de partição.

A função de partição assim obtida, revela que a presença da impureza no sistema é responsável pela introdução de dois novos termos na densidade de estados de partícula livre. O primeiro deles, independente do comprimento do sistema e por essa razão irrelevante para as propriedades do gás no limite termodinâmico, resulta do espalhamento dos estados de energia positiva. O segundo, por sua vez, mostra a existência de um estado ligado destacado do espectro restante, que é responsável por mudanças radicais no comportamento do gás pois permite a existência da condensação de Bose-Einstein no sistema.

No Capítulo seguinte, nós apresentaremos uma representação por integral de contorno para o logarítmo da função de grand partição para um gás ideal de Bose ou Fermi. A principal vantagem de tal integral é a separação completa das consequências do problema dinâmico (associado à função de partição de uma partícula), dos efeitos de estatística (Bose ou Fermi) sobre o comportamento termodinâmico do gás. Esta fórmula geral é particularizada para o caso do gás de Bose unidimensional com impureza delta atrativa.

Finalmente no Capítulo IV, nós estabeleceremos a existência da condensação de Bose-Einstein no sistema. A causa da transição é atribuída unicamente ao intervalo finito de energia que separa a energia do estado fundamental do espectro restante. A natureza localizada desse estado, faz com que as partículas capturadas pela impureza tomem o aspecto de uma gota dando à condensação de Bose-Einstein a aparência da conhecida transição líquido-vapor. O resultado acha-se em acordo com as conclusões feitas por Rehr e Mermin[5] no reexame do trabalho de Widom, referindo-se à íntima relação entre existência de condensação de Bose - Einstein em sistemas infinitos de uma e duas dimensões de bosons ideais e o fato da densidade de partícula ser divergente em alguma região do sistema. Em nosso exemplo, a densidade de partículas diverge, no limite termodinâmico, em redor da impureza.

Na análise das propriedades termodinâmicas do sistema, a energia média é obtida como um passo intermediário no cálculo do calor específico que exibe uma descontinuidade na temperatura de transição. As expressões da entropia e da pressão são também calculadas. Finalmente, a ordem da transição é analisada pela equação de Clausius-Clayperon e interpretada consistentemente como de primeira ordem. Desta forma, a semelhança entre a condensação de Bose-Einstein apresentada pelo sistema e a transição líquido-vapor é reforçada.

Em conclusão, o caráter marcante da introdução de impureza delta atrativa no sistema é, além de garantir a existência da condensação de Bose-Einstein, introduzir uma verdadeira condensação espacial em seu redor.

CAPÍTULO II

A FUNÇÃO DE PARTIÇÃO

Neste capítulo estaremos interessados no cálculo da função de partição de uma partícula de spin zero restrita a um movimento unidimensional numa região de dimensão L, na presença de uma impureza delta atrativa. Em particular nos interessa a situação em que $L\to\infty$. Supondo que a impureza localiza-se na origem, a hamiltoniana da partícula é escrita como

$$h = -\frac{\hbar^2}{2m}\frac{d^2}{dx^2} + \phi_o\delta(x) \tag{2.1}$$

onde ϕ_o é uma quantidade positiva ou negativa dependendo se o potencial é repulsivo ou atrativo. Denotando por $\psi_n(x)$ e E_n as autofunções e as auto-energias de h,

$$h\psi_n(x) = E_n\psi_n(x) \tag{2.2}$$

a função de partição do sistema será:

$$Z(\beta) = \sum_n e^{-\beta E_n} \tag{2.3}$$

onde $\beta=1/kT$ é o inverso da energia térmica e a soma (integral no caso de espectro contínuo) estende-se sobre todas as auto-energias de h. Deve-se observar que o cálculo direto da função de partição envolve dois passos; a determinação do espectro de h e o cálculo da soma sobre todos os estados. A análise das auto-energias, passo essencialmente dinâmico, foi efetuada por outros autores[6]. Os resultados, (L infinito) podem ser resumidos dizendo-se que a impureza introduz um estado ligado se $\phi_o<0$ (ausente se $\phi_o\geq 0$), destacado por um intervalo finito $E_b=m\phi_o^2/2\hbar^2$ da parte contínua do espectro associada aos estados de espalhamento.

Como se sabe, apenas essa informação é insuficiente para darmos o passo seguinte que envolve o conhecimento explícito da

densidade de estados na parte contínua do espectro. Como é usual, a contagem de estados é feita supondo que as dimensões do sistema sejam finitas e simultaneamente impondo que as auto-funções de h satisfaçam determinadas condições de contorno na fronteira do sistema. Isto naturalmente torna o espectro totalmente discreto, possibilitando a contagem de estados e em princípio a determinação de sua densidade no limite em que $L\to\infty$. Neste trabalho, a condição de contorno de Dirichlet (paredes rígidas) emerge naturalmente . No entanto, essas condições de contorno fazem com que as auto-energias da hamiltoniana fiquem determinadas por uma equação transcendente, que além de não possuir solução analítica, não manifesta caráter assintótico para suas soluções no limite em que $L\to\infty$, novamente impossibilitando-nos o cálculo da densidade de estados (Apêndice B). Portanto é conveniente exprimir a função de partição diretamente em termos da hamiltoniana h. Para tanto introduzimos a quantidade

$$\rho(\beta) = \sum_n e^{-\beta E_n} |n\rangle\langle n| = e^{-\beta h} \tag{2.4a}$$

chamada matriz densidade canônica, onde a soma é efetuada sobre todos os auto-estados normalizados de h e estamos supondo que o conjunto desses auto-estados seja completo.

Na representação de coordenada a equação (2.4a) escreve-se como:

$$\rho(x,x',\beta) = \langle x|\rho(\beta)|x'\rangle = \sum_n \psi_n(x)\, e^{-\beta E_n}\, \psi_n^*(x') \tag{2.4b}$$

Notemos que a eq.(2.4b) é geral e portanto x não significa necessariamente a coordenada de interesse do presente problema. O símbolo x poderia eventualmente denotar um conjunto de coordenadas necessárias à descrição de um sistema de N partículas descrito por uma hamiltoniana genérica h.

A função de partição é obtida pelo traço da matriz den

sidade:

$$\mathrm{Tr}\rho(\beta) = \int dx \int dx' \rho(x,x',\beta)\delta(x-x') = \int \rho(x,x,\beta)\, dx =$$

$$= \sum_n e^{-\beta E_n} = Z(\beta) \qquad (2.5)$$

Além dessa propriedade, os elementos diagonais dessa matriz possuem um importante significado:

$$\frac{\rho(x,x,\beta)}{Z(\beta)} = \sum_n \frac{e^{-\beta E_n}}{Z(\beta)} |\psi_n(x)|^2 \qquad (2.6)$$

é a densidade de probabilidade de encontrarmos o sistema na configuração x, quando sua temperatura é T.

A equação obedecida por ρ é facilmente encontrada diferenciando (2.4a) em relação a β:

$$h\rho(\beta) = -\frac{\partial \rho(\beta)}{\partial \beta} \qquad (2.7)$$

À essa equação, conhecida como equação de Bloch, deveremos adicionar a condição inicial

$$\rho(0) = 1 \ , \qquad (2.8)$$

decorrente da relação de completeza do conjunto dos auto-estados de h.

A grande vantagem do formalismo, é que as equações (2.7) e (2.8) nos possibilitam a determinação de $\rho(x,x',\beta)$ e consequentemente a função partição, sem o conhecimento explícito das auto-funções e auto-valores de h.

Uma equação integral para $\rho(\beta)$ que incorpora à condição inicial, pode ser obtida quando a hamiltoniana é expressa como soma de dois operadores

$$h = h_o + h_1 \qquad (2.9)$$

e a solução da equação

$$h_o \rho_o = - \frac{\partial \rho_o}{\partial \beta} , \qquad \rho_o(0) = 1 \tag{2.10}$$

é conhecida exatamente.

Notando que

$$\frac{\partial}{\partial \beta} e^{\beta h_o} \rho(\beta) = -e^{\beta h_o} h_1 \rho(\beta) , \tag{2.11}$$

a equação integral referida acima é obtida integrando-se a equação (2.11) em ,

$$\rho(\beta) = \rho_o(\beta) - \int_o^\beta \rho_o(\beta-\beta') h_1 \rho(\beta') \, d\beta' , \tag{2.12}$$

observando-se a condição inicial em (2.8). Na representação de coordenada essa equação é reescrita como

$$\rho(x,x',\beta) = \rho_o(x,x',\beta) - \int_o^\beta d\beta' \int dx'' \, \rho_o(x,x'',\beta-$$

$$-\beta') h_1(x'') \rho(x'',x',\beta') \tag{2.13}$$

onde $h_1(x)$ é o operador h_1 na representação de coordenada.

Para a situação particular em que h_o é a hamiltoniana de partícula livre e h_1 é o potencial da impureza delta a equação (2.13) reduz-se a:

$$\rho(x,x',\beta) = \rho_o(x,x',\beta) - \phi_o \int_o^\beta \rho_o(x,o,\beta-\beta') \rho(o,x',\beta)$$

$$(2.14)$$

onde ρ_o é a matriz densidade de partícula livre. O uso da transformação de Laplace e o teorema da convolução nos permitem escrever a equação acima como:

$$\tilde{\rho}(x,x',E) = \tilde{\rho}_o(x,x',E) - \phi_o\ \tilde{\rho}_o(x,o,E)\tilde{\rho}(o,x',E) \quad (2.15)$$

onde

$$\tilde{\rho}(x,x',E) = \int_o^\infty e^{-\beta E}\rho(x,x',\beta)d\beta \quad (2.16a)$$

$$\tilde{\rho}_o(x,x',E) = \int_o^\infty e^{-\beta E}\ \rho_o(x,x',\beta)d\beta \quad (2.16b)$$

A equação (2.15) é então resolvida para $\tilde{\rho}(x,x',E)$

$$\tilde{\rho}(x,x',E) = \tilde{\rho}_o(x,x',E) - \frac{\tilde{\rho}_o(x,o,E)\tilde{\rho}_o(o,x',E)}{\frac{1}{\phi_o} + \tilde{\rho}_o(o,o,E)} \quad (2.17)$$

- Neste ponto, convém assinalar que embora a equação (2.17) tenha sido encontrada independentemente da dimensionalidade do sistema, o denominador dessa equação não é bem definido para sistemas de duas ou três dimensões, pois $\tilde{\rho}(o,o,E)$ diverge para esses casos. Este fato, pode ser verificado observando-se que para sistemas n-dimensionais (n=1,2,3), a matriz densidade de partícula livre é dada por[8]

$$\rho_o(x,x',\beta) = \left(\frac{m}{2\pi\hbar^2\beta}\right)^{n/2} \exp\left[-\frac{m}{2\hbar^2\beta}\ (x-x')^2\right]. \quad (2.18)$$

onde $x=(x_1,x_2...x_n)$ é o vetor posição n-dimensional. Em contraste ao caso unidimensional, onde $\tilde{\rho}_o(x,x',E)$ existe para todo $|x-x'|$, $\rho_o(x,x',\beta)$ para $n\geq 2$ é integrável nas vizinhanças de $\beta=0$ apenas se $|x-x'|$ for uma quantidade finita. Na situação em que $x\to x'$, a integral de $\rho(x,x',\beta)e^{-\beta E}$ nas vizinhanças de $\beta=0$ divergirá e, consequentemente, $\tilde{\rho}(x,x',E)$ também.

Há, todavia, um processo simples de renormalização do potencial ($\phi_o<0$) através de uma redefinição de ϕ_o[9]. Os re -

sultados revelam que o único efeito da impureza é, no limite termodinâmico, introduzir um único estado ligado, mantendo inalterada a densidade de estados de espalhamento. O procedimento de renormalização entretanto, implica que nós estejamos olhando apenas para energias finitas e portanto o potencial delta bi ou tridimensional precisa ser entendido como resultante de um limite de um poço atrativo simétrico que leve à existência de um único estado ligado. Verifica-se que o caráter finito da energia e a existência de um único estado ligado são satisfeitos se definimos o potencial delta atrativo como o limite de um poço quadrado com profundidade $V_0 \to \infty$ e alcance $a \to 0$, tomando-se

$$V_0 a^2 \to \text{constante}^{(10)} \tag{2.19a}$$

$$V_0 a \{\ell n \frac{1}{2} a + \gamma\}^{(11)}_{\to} \text{constante} \tag{2.19b}$$

γ é a constante de Euler-Macheroni, respectivamente para os casos bi ou tridimensional.

Por outro lado, para o caso de potencial delta repulsivo ($\phi_0 > 0$) bi ou tridimensional a análise das defasagens δ_ℓ dos estados de espalhamento revela que as mesmas permanecem inalteradas[12]. Desde que potenciais puramente repulsivos não criam estados ligados, naturalmente teremos:

$$\rho(x\ x'\ \beta) \equiv \rho_0(x,x',\beta) \tag{2.20}$$

Esse resultado também poderia ser igualmente inferido da eq.(2.17), já que para sistemas de duas ou três dimensões o denominador daquela equação não se torna finito em nenhuma circunstância.

Retornando à equação (2.18) com n=1 e substituindo-se

sua transformada de Laplace[13] na equação (2.17), obtemos*:

$$\tilde{\rho}(x,x',E) = \frac{m}{\hbar\sqrt{2mE}}\, e^{-\frac{\sqrt{2mE}}{\hbar}|x-x'|} -$$

$$- \frac{m}{\hbar\sqrt{2mE}} \left\{ \frac{\exp[(-\sqrt{2mE}/\hbar)(|x|+|x'|)]}{\sqrt{\frac{E}{E_b}}\,\mathrm{sign}(\phi_o)+1} \right\} \qquad (2.21)$$

onde fizemos por conveniência de notação

$$E_b = m\phi_o^2/2\hbar^2 \qquad (2.22)$$

e sign(x) é a função sinal

$$\mathrm{sign}(x) = \begin{cases} +1 & x>0 \\ -1 & x<0 \end{cases} \qquad (2.23)$$

A equação (2.21) pode ser facilmente invertida[14] obtendo-se a expressão para a matriz densidade

$$\rho(x,x',\beta) = \left(\frac{m}{2\pi\hbar^2\beta}\right)^{1/2} \exp\left[-\frac{m}{2\beta\hbar^2}(x-x')^2\right] -$$

$$- \left(\frac{mE_b}{2\hbar^2}\right)^{1/2} \mathrm{sign}(\phi_o)\exp\left[\beta E_b + \mathrm{sign}(\phi_o)\frac{\sqrt{2mE_b}}{\hbar}(|x|+|x'|)\right] \times$$

$$\times \mathrm{Erfc}\left\{\left(\frac{m}{2\hbar^2\beta}\right)^{1/2}(|x|+|x'|) + \mathrm{sign}(\phi_o)\sqrt{\beta E_b}\right\}$$

(2.24)

---

*Observemos que é precisamente aqui que a hipótese do sistema ser infinito entra no problema.

Foi verificado que essa expressão para a matriz densidade satisfaz a equação de Bloch bem como a condição inicial, justificando deste modo todas as operações matemáticas efetuadas no seu cálculo.

A função de partição do sistema pode ser calculada através das eqs.(2.24) e (2.5), todavia de maneira cuidadosa. As precauções a serem tomadas resultam do fato das auto-funções de energia postiva da hamiltoniana estarem sendo implicitamente, pelo uso da eq.(2.18), normalizadas à δ e não à unidade, isto é,

$$\int_{-\infty}^{\infty} \psi_k(x)\psi_{k'}(x)dx = \delta(k-k') \tag{2.25}$$

onde $k^2=2mE/h$ e E é a auto-energia da auto-função $\psi_k(x)$ (vide discussão que segue as eqs.(4.15)). As consequências desse fato podem ser avaliadas se tentamos calcular o traço da matriz densidade de partícula livre, utilizando-nos das funções de paridade definida de h_o normalizadas à δ. Pela eq.(2.4)

$$\rho_o(x,x',\beta) = \frac{1}{\pi} \int_o^{\infty} dk\, e^{-\frac{\beta\hbar^2k^2}{2m}} \operatorname{sen}kx \operatorname{sen}kx' +$$

$$+ \frac{1}{\pi} \int_o^{\infty} dk\, e^{-\frac{\beta\hbar^2k^2}{2m}} \cos kx \cos kx' = \rho_o^{(i)}(x,x',\beta) +$$

$$+ \rho_o^{(p)}(x\ x'\ \beta) , \tag{2.26}$$

onde nós separamos a matriz densidade como soma de duas parcelas de paridade definida. A primeira delas, a de paridade ímpar, pode ser reescrita como:

$$\rho_o^{(i)}(x,x',\beta) = \frac{1}{2\pi} \int_o^\infty dk\, e^{-\frac{\beta\hbar^2k^2}{2m}} \cos k(x-x') -$$

$$- \frac{1}{2\pi} \int_o^\infty dk\, e^{-\frac{\beta\hbar^2k^2}{2m}} \cos k(x+x') \tag{2.27}$$

Se o traço de $\rho^{(i)}(x,x',\beta)$ é tomado neste estágio, o primeiro termo em (2.27) será proporcional ao comprimento do sistema, enquanto o segundo não dará contribuição alguma, independentemente do valor de k. A função de onda $\psi_k(x)=1/\sqrt{\pi}$ senkx precisa ser entendida, e este é o ponto crucial da questão, como o limite de uma auto-função de paridade ímpar satisfazendo condição de Dirichlet em $\pm L/2$ quando $L\to\infty$. Porém, se tal fato é ignorado e integramos (2.27) em k tomando a seguir o traço da expressão resultante, encontramos:

$$\mathrm{Tr}\rho_o^{(i)} = \frac{L}{2} \left(\frac{m}{2\pi\hbar^2\beta}\right)^{1/2} - \frac{1}{4}. \tag{2.28}$$

onde a existência do termo não físico -1/4, (pois indica que a função partição torna-se negativa no limite de $T\to 0$) resulta do fato de não tomarmos o traço corretamente.

Para o caso do presente problema, notamos que as auto-funções de energias positivas de paridade definida normalizadas à δ, são dadas por: (vide eqs.A.15)

$$\psi_k^{(i)}(x) = \frac{1}{\sqrt{\pi}} \text{ senkx} \tag{2.29a}$$

$$\psi_k^{(\rho)}(x) = \left(\frac{m\phi_o/\pi\hbar^2}{\frac{\hbar^2k^2}{m} + \frac{m\phi_o^2}{\hbar^2}}\right)^{1/2} \left(\text{senk}|x| + \frac{\hbar^2k}{m\phi_o} \cos kx\right) \tag{2.29b}$$

Idêntica análise à efetuada através das equações (2.26, 27 e 28) pode ser feita no presente caso levando à conclusão que o traço de ρ tomado sem os devidos cuidados, inclui um termo não físico -1/2 (uma contribuição -1/4 provém da parcela ímpar e idêntica contribuição provém da parcela par*). Levando-se em conta a argumentação acima, a função de partição no limite de $L\to\infty$ é finalmente obtida fazendo $x=x'$ em (2.24) e integrando-se a expressão resultante no intervalo $(-L/2, L/2)$, tomando-se o cuidado de adicionar um termo +1/2 à expressão final. Desse modo:

$$Z(\beta) = L\left(\frac{m}{2\pi\hbar^2\beta}\right)^{1/2} + \frac{1}{2}\left[1 - \mathrm{sign}(\phi_o)\right] e^{\beta E_b} +$$

$$+ \frac{1}{2}\,\mathrm{sign}(\phi_o)\, e^{\beta E_b}\, \mathrm{Erfc}\,(\sqrt{E_b\beta}) \qquad (2.30)$$

onde $\mathrm{Erf}(Z) = 1/2\pi \int_Z^\infty e^{-t^2}\, dt$ é a função erro complementar[15].

É fácil verificar que o último termo em (2.30) é da ordem da unidade para quaisquer valores de β e E_b e portanto pode ser desprezado frente ao primeiro. Deste modo nós podemos escrever $Z(\beta)$, para o caso de impureza atrativa, com um erro desprezível (da ordem de λ/L), como

$$Z(\beta) = \frac{L}{\lambda} + e^{\beta E_b} \quad , \qquad (2.31)$$

onde nós mantivemos o termo $e^{\beta E_b}$ dada a possibilidade da ocupação macroscópica do estado associado a esse termo num sistema de bosons. λ é o comprimento de onda térmico.

*Salientamos que isto é verdade apenas na medida em que o termo $\mathrm{sen}\,k|x|$ esteja presente em (2.29b). Consequentemente, não nos é permitido fazer $\phi_o\to 0$, já que neste limite esse termo se ausenta dessa equação.

A densidade de estados de partícula pode ser inferida da eq.(2.30) desde que:

$$Z(\beta) = \int_{-\infty}^{\infty} e^{-\beta E} D(E)\, dE \qquad (2.32)$$

Deste modo para impureza atrativa

$$D(E) = \delta(E+E_b) + D_o(E) \ , \qquad (2.33)$$

onde $D_o(E)$ é a densidade de partícula livre e desprezamos, tal como em (2.31), termos independentes do comprimento do sistema. Naturalmente a parcela $\delta(E+E_b)$, provém de um único estado ligado

$$\psi_b(x) = \frac{m|\phi_o|}{\hbar^2} e^{-\frac{m|\phi_o|}{\hbar^2}|x|}$$

introduzido pela impureza, como é mostrado no apêndice A. (eq. A.15c)

CAPÍTULO III

O LOGARÍTMO DA FUNÇÃO DE GRAND PARTIÇÃO

O ponto de partida de nosso cálculo é uma representação por integral de contorno para o logarítmo da função de grand partição z. Isto é feito pela conhecida expressão para um gás quântico ideal[15]

$$\ell n z = -\varepsilon \sum_n \ell n\{1-\varepsilon \exp[\beta(\mu-E_n)]\} \tag{3.1}$$

com a representação por transformada inversa de Mellin da função logarítmo[16]

$$\ell n\{1-\varepsilon \exp[\beta(\mu-E_n)]\} =$$

$$= \frac{1}{2i} \int_{c-i\infty}^{c+i\infty} (\cos\pi t)^{\delta} t^{-1} \operatorname{cosec}(\pi t)\, e^{\beta(\mu-E_n)t}\, dt \tag{3.2}$$

onde $0<c<1$, $\delta=(1+\varepsilon)/2$ com ε tomando os valores +1 ou -1 respectivamente para sistemas de Bose ou Fermi. O resultado, após a troca da ordem de soma e integração, é escrito como[17]:

$$\ell n z(\beta,\mu,V,\chi) =$$

$$= -\frac{\varepsilon}{2i} \int_{c-i\infty}^{c+i\infty} (\cos\pi t)^{\delta} t^{-1} \operatorname{cosec}(\pi t)\, e^{\beta t\mu} \left(\sum_n e^{-\beta t E_n}\right) dt \tag{3.3}$$

onde $\beta\equiv 1/kT$ é o inverso da energia térmica. μ é o potencial químico, V é o volume do sistema, χ é um conjunto de parâmetros que descreve campos externos e $E(\chi,V)$ é a energia do n-ésimo estado

da hamiltoniana da partícula contendo, portanto, toda a dependência em V e χ .

A característica fundamental da eq.(3.3) é a separação completa do problema dinâmico (totalmente incorporado no termo $Z(\beta t)=\sum_n e^{-\beta t E_n}$) da estatística obedecida pelas partículas (associada ao termo $\varepsilon(\cos\pi t)^{\delta}$). Deste modo, todas as consequências de tamanho, forma, dimensionalidade bem como influências de campos externos, estão contidas apenas no termo $Z(\beta t)$ pois ele é o único termo em (3.3) que varia de sistema para sistema com a mesma estatística. $Z(\beta t)$ nada mais é que a continuação analítica para valores complexos da função de partição de uma partícula.

Sabe-se da teoria do ensemble grand canônico, que o logarítmo da função de grand partição está relacionado ao potencial Ω de Landau[15]

$$\Omega = -\frac{1}{\beta}\,\ell n z(\mu,\beta,V) \quad , \tag{3.4}$$

que aquí aparece como função de suas variáveis naturais (μ,β,V) e portanto, contém toda a informação termodinâmica sobre o sistema.

De posse da expressão da função de partição obtida no capítulo anterior

$$Z(\beta) = \frac{L}{\lambda} + e^{\beta E_b} \quad , \tag{3.5}$$

a fórmula geral (3.3) é particularizada para o gás ideal unidimensional de Bose com impureza delta atrativa embebida. Substituindo-se β por βt em (3.5) e encaixando-se a expressão resultante na fórmula (3.3) com $\varepsilon=1$, obtemos:

$$\ell n z(\beta,\mu,V,E_b) =$$

$$= \frac{i}{2}\int_{c-i\infty}^{c+i\infty} \cot(\pi t)\; t^{-1}\left(\frac{L}{\lambda}\; t^{-1/2} + e^{\beta t E_b}\right) dt \tag{3.6}$$

O cálculo dessa integral é tornado elementar se a tomamos ao longo do circuito mostrado na figura abaixo.

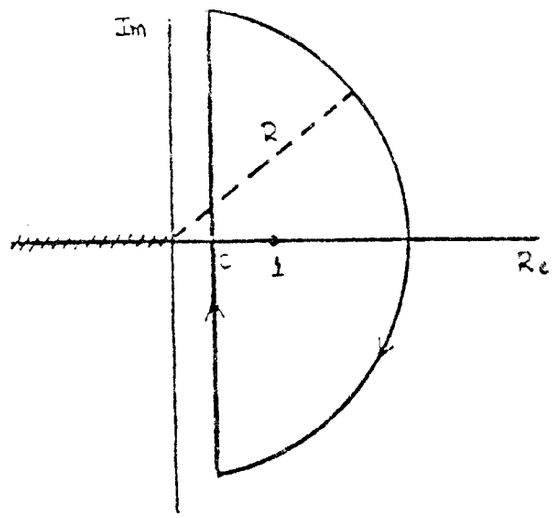

FIG.(3.1)

A aplicação do teorema dos resíduos e a observação de que a contribuição proveniente do semi-círculo é nula no limite em que $R\to\infty$ (isto é garantido pela desigualdade $\mu<-E_b$ que por sua vez é consequência do número médio de ocupação de qualquer estado ser uma quantidade positiva), nos permite imediatamente escrever

$$\ell nz = \sum_{r=1}^{\infty} r^{-1} e^{\beta r(\mu+E_b)} + \frac{L}{\lambda} \sum_{r=1}^{\infty} r^{-3/2} e^{\beta\mu r}$$

ou

$$\ell nz = F_1[-\beta(\mu+E_b)] + \frac{L}{\lambda} F_{3/2}(-\beta\mu) \quad , \tag{3.7}$$

onde

$$F_\sigma(\alpha) = \sum_{r=1}^{\infty} n^{-\sigma} e^{-n\alpha} \tag{3.8}$$

são as funções de Bose-Einstein[1]. Algumas das propriedades dessas funções que serão utilizadas frequentemente neste trabalho

são aqui relacionadas:

(i) são funções monótonas decrescentes da variável α ;

(ii) comportam-se assintoticamente como $e^{-\alpha}$, independentemente de σ , no limite em que $\alpha \to \infty$;

(iii) $$\frac{\partial F_\sigma(\alpha)}{\partial \alpha} = -F_{\sigma-1}(\alpha)$$

(iv) são limitadas na origem ($\alpha=0$) se $\sigma>1$ e divergem se $\sigma<1$;

(v) em particular para $\sigma=1$ e $\sigma=0$.

$F_1(\alpha) = -\ln(1-e^{-\alpha})$ e $F_0(\alpha)=(e^{\alpha}-1)^{-1}$ respectivamente, propriedades essas que podem ser verificadas pela análise da série em (3.8).

O conhecimento da expressão para o logarítmo da função de grand partição nos permite calcular outras grandezas termodinâmicas de interesse. Por exemplo[15]:

$$N = \beta^{-1} \left.\frac{\partial \ln z}{\partial \mu}\right|_{T,L} \quad \text{, número médio de partículas} \tag{3.9}$$

$$E = \mu N - \left.\frac{\partial \ln z}{\partial \beta}\right|_{\mu,L} \quad \text{, energia média} \tag{3.10}$$

$$S = \left.\frac{\partial (kT \ln z)}{\partial T}\right|_{\mu,L} \quad \text{, entropia} \tag{3.11}$$

$$P = \beta^{-1} \left.\frac{\partial \ln z}{\partial L}\right|_{\mu,T} \quad \text{, pressão} \tag{3.12}$$

Finalizando o presente capítulo convém assinalar que uma receita para obter a expressão do logarítmo da função de grand partição de um gás de Bose em duas ou três dimensões com impureza delta atrativa embebida é em (3.7),

(i) deixar o primeiro termo inalterado;

(ii) no segundo tomar a n-ésima potência do termo L/λ e substituir o índice 3/2 por $1+n/2$, onde n é a dimensionalidade do sistema.

Isto é facilmente entendido visto que o único efeito do centro de impureza é a introdução de um estado ligado destacado do espectro de energia dos estados de espalhamento cuja densidade é, no limite termodinâmico, idêntica à de partícula livre (capítulo II).

CAPÍTULO IV

CONDENSAÇÃO DE BOSE-EINSTEIN

Este capítulo é todo dedicado a discussão do comportamento termodinâmico do sistema. Nós o iniciaremos pela análise do número médio de partículas. Combinando as eqs.(3.7) e (3.9)*

$$N=\{\exp[-\beta(\mu+E_b)]-1\}^{-1}+\frac{L}{\lambda}\,F_{1/2}(-\beta\mu)=N_b+N_{gás} \tag{4.1}$$

onde nós usamos a propriedade funcional $\partial F_\sigma(\alpha)/\partial\alpha=-F_{\sigma-1}(\alpha)$ das funções de Bose-Einstein. Em (4.1), o primeiro termo é o número médio de partículas no estado ligado e o segundo é o número médio nos estados excitados. A natureza não localizada das funções de onda desses últimos, faz com que as partículas que os ocupam, produzam um fluido espacialmente homogêneo e, por essa razão, estamos tomando a sugestiva notação $N_{gás}$. Como é usual, a eq.(4.1) determina o potencial químico como função da temperatura, densidade de partículas e magnitude da energia de ligação E_b.

O caráter monótono decrescente de $F_{1/2}(\alpha)$ somado à restrição sobre o potencial químico $(-\infty<\mu<-E_b)$, impõem a existência de um número máximo de partículas que podem ser acomodadas na fase homogênea, isto é, no gás.

$$N_c=\frac{L}{\lambda}\,F_{1/2}\,(E_b/kT) \quad . \tag{4.2}$$

Na situação em que o número total de partículas presentes no sistema for maior que N_c, certamente haverá uma fração não desprezível de partículas no estado fundamental mostrando, portanto, a existência de um condensado. Em outras palavras, isto significa que o sistema apresenta o fenômeno da condensação de Bose-Einstein.

*Em toda a discussão que segue iremos considerar o limite em que $N\to\infty$, $L\to\infty$, com a razão $\bar{n}=N/L$ finita.

A natureza localizada do estado de mais baixa energia, junto à condição de sua ocupação macroscópica, faz com que o condensado possua uma alta densidade de partículas. Há portanto, uma real separação de fases, permitindo-nos dizer que a condensação de Bose-Einstein neste sistema toma a aparência da conhecida transição líquido-vapor (vide isotermas na pág.38).

Alternativamente, podemos definir uma densidade crítica $\bar{n}_c(T,E_b)$

$$\bar{n}_c = \left(\frac{mkT}{2\pi\hbar^2}\right)^{1/2} F_{1/2}\,(E_o/kT)\ , \tag{4.3}$$

ou uma temperatura crítica $T_c(\bar{n},E_b)$

$$\bar{n} = \left(\frac{mkT_c}{2\pi\hbar^2}\right)^{1/2} F_{1/2}\,(E_b/kT_c) \tag{4.4}$$

colocando-se $N=N_c$ em (4.2). A expressão para o número médio de partículas em (4.1) pode ser escrita numa forma mais conveniente incorporando-se a definição de T_c naquela equação:

$$N=\{\exp[-\beta(\mu+E_b)]-1\}^{-1} + N(T/T_c)^{1/2}\ \frac{F_{1/2}(-\beta\mu)}{F_{1/2}(E_b/kT_c)} \tag{4.5}$$

Para temperaturas maiores que T_c, deveremos ajustar o potencial químico μ de modo a fazer com que a contribuição do segundo membro em (4.5) não seja maior que o número total de partículas no sistema. Necessariamente deveremos ter

$$F_{1/2}\,(-\beta\mu) < F_{1/2}(E_b/kT_c)\ , \tag{4.6}$$

implicando em $\mu<-E_b$ devido ao caráter monótono decrescente das funções de Bose-Einstein. Com isto, entretanto, nós tornamos a contribuição N_b do condensado desprezível comparada ao número de

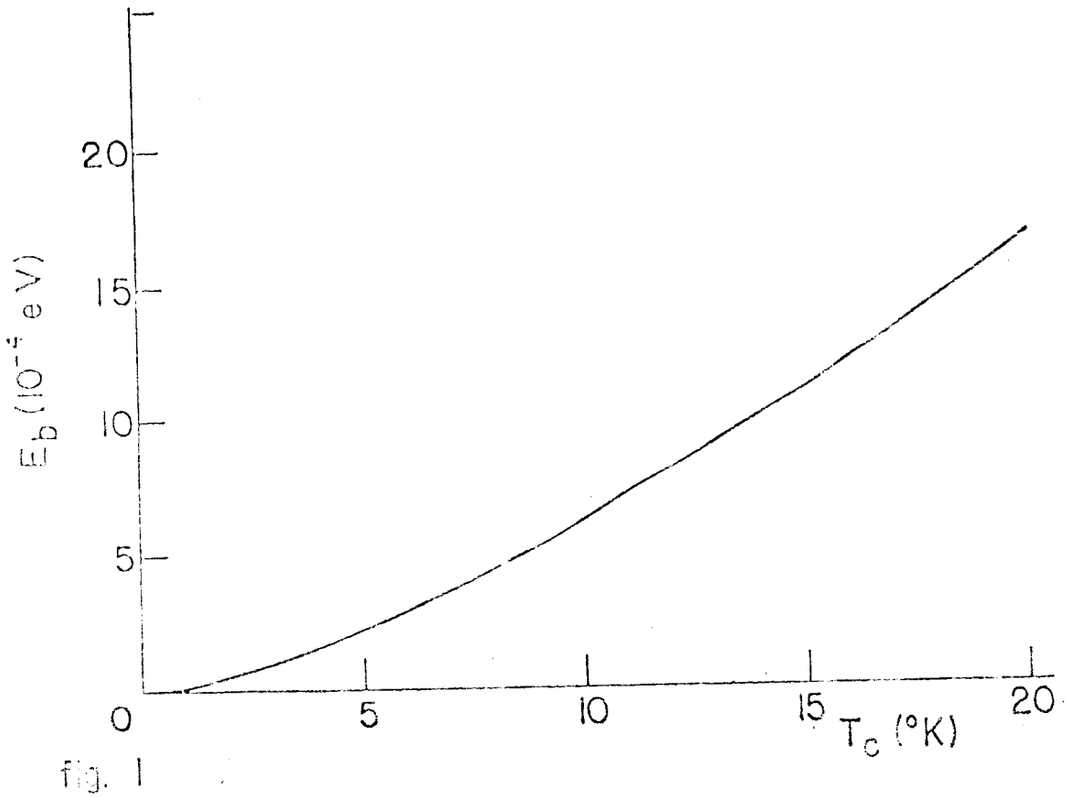

FIG.1 - A energia do estado ligado como função da temperatura crítica obtida da eq.(4.4) usando-se a densidade linear de ^4H_c na temperatura de transição T_λ.

partículas no gás. Nestas circunstâncias, a eq.(4.5) se reduz a:

$$F_{1/2}(-\beta\mu) = \left(\frac{T}{T_c}\right)^{1/2} F_{1/2}(E_b/kT_c), \qquad T>T_c \tag{4.7a}$$

que é a equação que determina o potencial químico como função da temperatura, da densidade de partículas e da magnitude da energia ao estado ligado (notemos que T_c depende implicitamente da densidade de partículas).

Por outro lado, para temperaturas abaixo de T_c, o número de partículas acomodadas no gás é obtido tomando-se

$$\mu \simeq - E_b^{*}, \qquad T<T_c \tag{4.7b}$$

e portanto

$$N_{gás} = N \left(\frac{T}{T_c}\right)^{1/2} \frac{F_{1/2}(E_b/kT)}{F_{1/2}(E_b/kT_c)} < N, \qquad T<T_c \tag{4.8}$$

implicando que o restante das partículas estejam condensadas no estado fundamental. Combinando as eqs.(4.5) e (4.8) (fig.(3)):

$$N_b = N\left\{1 - \left(\frac{T}{T_c}\right)^{1/2} \frac{F_{1/2}(E_b/kT)}{F_{1/2}(E_b/kT_c)}\right\}. \tag{4.9}$$

Neste ponto faz-se necessário assinalar que embora tenhamos feito a análise do número médio de partículas no condensado em termos da temperatura crítica $T_c(\bar{n},E_b)$ (densidade fixada), essa análise poderia igualmente ter sido feita em termos da densidade crítica $\bar{n}_c(T,E_b)$ (temperatura fixada) levando-nos, neste caso, à conclusão de que N_b é desprezível em regiões onde a densidade seja menor que $\bar{n}_c$. A verificação deste fato se faz de modo idêntico ao anterior, bastando incorporar à eq.(4.1) a

---

*Por $\mu \simeq -E_b$ queremos dizer $\mu = - E_b + O(1/N)$.

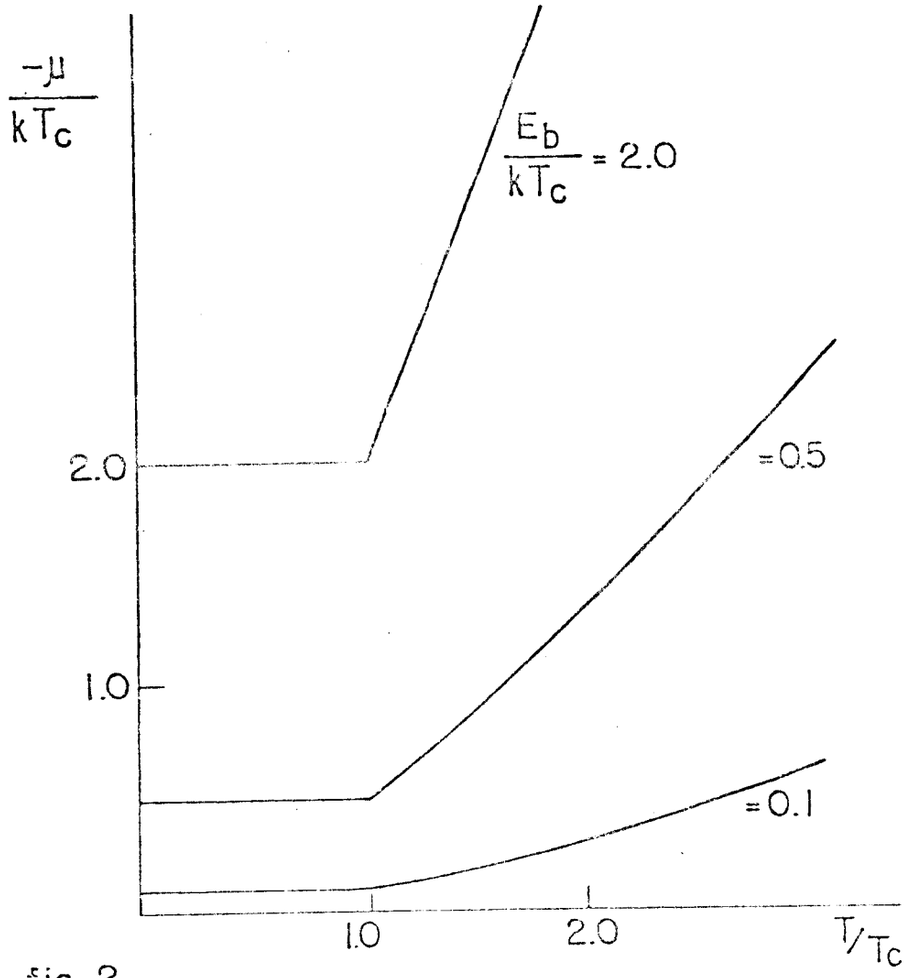

fig. 2

FIG.2 - Dependência do potencial químico com a temperatura para diferentes valores de E_b/kT_c. Os ramos para $T>T_c$ e $T<T_c$ são obtidos das eqs.(4.7a,b).

definição (4.3) ao invés da definição (4.4). Tal situação nos permite afirmar que todas as grandezas termodinâmicas do sistema com a impureza como funções da temperatura (densidade fixada), assumem, para temperaturas maiores (densidades menores) que o valor crítico $T_c(\bar{n}_c)$, os mesmos valores que estas grandezas assumiriam num sistema de mesma densidade (temperatura) sem a impureza*.

Essa afirmação é justificada notando-se que o logarítmo da função de grand partição pode ser reescrito como:**

$$\ln z = \frac{L}{\lambda} F_{3/2}(-\beta\mu) + \ln(1+N_b) \qquad (4.10)$$

Desde que o número N_b de partículas no condensado é desprezível em regiões onde $\mu<-E_b$ (o que é equivalente a dizer-se que $T>T_c$ ou $\bar{n}<\bar{n}_c$, conforme o caso considerado), o logaritmo desse termo bem como sua derivada logarítmica tomada em relação a qualquer variável do ensemble+ tornam-se desprezíveis nessas regiões. Consequentemente

*As mesmas observações podem ser feitas para um gás de uma ou duas dimensões na presença de impureza delta atrativa (vide observações no final do capítulo anterior).

**Isto é facilmente verificado em virtude de $F_1(\alpha)=-\ln(1-e^{-\alpha})$.

+Desde que $\frac{d}{d\alpha} F_1(\alpha) = -F_0(\alpha) = (e^{\alpha}-1)^{-1}$, pode-se verificar que:

$$\frac{\partial}{\partial\zeta} \ln(1+N_b) = N_b \frac{\partial[-\beta(\mu+E_b)]}{\partial\zeta} \quad , \zeta=\beta,T,\mu,L$$

Como N_b é desprezível comparado a N em regiões onde $\mu<-E_b$, a equação acima nos diz que o mesmo acontece com sua derivada logarítmica quando comparada à derivada do primeiro termo em (4.10) em relação ao mesmo parâmetro.

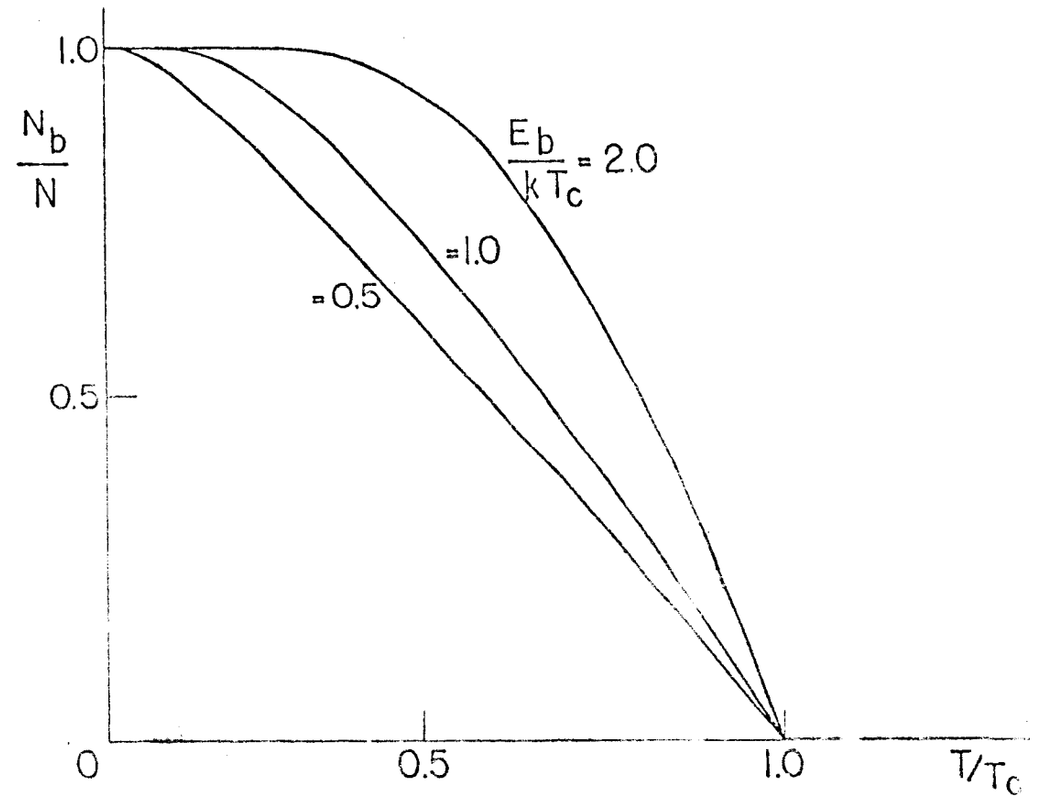

fig. 3

FIG.3 - Número de partículas capturadas pela impureza como função da temperatura, para diferentes valores do parâmetro E_b/kT_c.

$$\ell n z = \frac{L}{\lambda} F_{3/2}(-\beta\mu) , \qquad (4.11)$$

que é precisamente a expressão do logarítmo da função de grand partição de um gás undimensional de bosons livres.

Se por um lado as propriedades termodinâmicas do sistema não são modificadas pela presença da impureza quando $T>T_c$ ($\bar{n}<\bar{n}_c$), a situação revela-se completamente diversa quando $T<T_c$ ($\bar{n}>\bar{n}_c$). A ocupação macroscópica do estado fundamental faz com que todas as derivadas do segundo termo em (4.10) sejam da mesma ordem que as correspondentes derivadas do primeiro termo (vide observações no rodapé da página anterior). As consequências desse comportamento diverso do logarítmo da função de grand partição implica que todas as grandezas termodinâmicas como função da temperatura (ou da densidade) tenham dois ramos: abaixo ou acima da temperatura (densidade) crítica.

A situação para temperaturas abaixo da temperatura crítica revela-se ilustrativa quanto ao significado do potencial químico. De fato, a gota de partículas condensadas em torno da impureza pode ser pensada como uma fonte ou somidouro de partículas para o subsistema constituído pelo gás e, desta forma, o módulo do potencial químico é a energia térmica necessária para evaporar uma partícula da gota para o gás.

Como um passo intermediário no cálculo do calor específico a comprimento constante, iremos calcular a energia média E do sistema. Pelas eqs.(3.7) e (3.10)

$$E = \frac{1}{2} NkT \left(\frac{T}{T_c}\right)^{1/2} \frac{F_{3/2}(-\beta\mu)}{F_{1/2}(E_b/kT_c)} - N_b E_b \qquad (4.12)$$

onde nós fizemos uso da expressão que define a temperatura crítica T_c. A dependência explícita da energia média com o potencial químico, pode ser eliminada neste estágio através das eqs.(4.8a) e (4.8b). Alternativamente, podemos em primeiro lugar obter o calor específico e a seguir eliminar a dependência em μ . Nós utilizaremos o segundo método. Derivando (4.12) em relação a T,

mantendo L constante

$$\left.\frac{\partial E}{\partial T}\right|_L = -E_b \left.\frac{\partial N_b}{\partial T}\right|_L + \left(\frac{T}{T_c}\right)^{1/2} \frac{N_k}{2F_{1/2}(E_b/kT_c)} \left\{ \frac{3}{2} F_{3/2}(-\beta\mu) - \right.$$

$$\left. - T\, F_{1/2}(-\beta\mu) \left.\frac{\partial(-\beta\mu)}{\partial T}\right|_L \right\} \qquad (4.13)$$

Para temperaturas abaixo de T_c, a expressão para C_L^- é imediatamente obtida da expressão acima.

$$C_L^- = k \left(\frac{E_b}{kT}\right)^2 \left(\frac{T}{T_c}\right)^{1/2} \frac{F_{-1/2}(E_b/kT)}{F_{1/2}(E_b/kT_c)} +$$

$$+ \frac{3k}{4} \left(\frac{T}{T_c}\right)^{1/2} \frac{F_{3/2}(E_b/kT)}{F_{1/2}(E_b/kT_c)} + k \left(\frac{E_b}{kT}\right) \left(\frac{T}{T_c}\right)^{1/2} \frac{F_{1/2}(E_b/kT)}{F_{1/2}(E_b/kT_c)} .$$

(4.14)

onde nós adotamos a sugestiva notação utilizada por London[1] para os ramos das funções termodinâmicas e fizemos uso da eq.(4.9) para o número de partículas capturadas. Para temperaturas acima da temperatura crítica podemos desprezar a contribuição das partículas no estado ligado, desde que $\left.\frac{\partial N_b}{\partial T}\right|_L$ é praticamente zero.

Tomando-se a derivada em relação à temperatura em (4.7a)

$$\left.\frac{\partial(-\beta\mu)}{\partial T}\right|_L = \frac{F_{1/2}(E_b/kT_c)}{2TF_{-1/2}(-\quad)} \left(\frac{T_c}{T}\right)^{1/2} \qquad (4.15)$$

Deste modo

$$C_L^+ = \frac{3k}{4}\,\frac{F_{3/2}(-\beta\mu)}{F_{1/2}(-\beta\mu)} - \frac{k}{4}\,\frac{F_{1/2}(-\beta\mu)}{F_{-1/2}(-\beta\mu)} \qquad (4.16)$$

O valor clássico de Dulong-Petit para C_L^+ no limite de altas temperaturas é facilmente conseguido da equação acima notando-se: (i) $T \gg T_c \rightarrow -\beta\mu \gg 1$, (ii) o caráter assintótico das funções de Bose - Einstein: $F_\sigma(\alpha)\ e^{-\alpha}$, $\alpha \gg 1$. A dependência em μ em (4.14) e (4.16) pode ser eliminada através das eqs.(4,7a,b) e das representações em série das funções de Bose-Einstein[1]. O resultado de tais operações pode ser visto na fig.(4). A característica interessante mostrada pelo calor específico é a existência de uma descontinuidade finita em T_c

$$\Delta C_L = \frac{E_b}{T_c} + \frac{1}{k}\left(\frac{E_b}{T_c}\right)^2 \frac{F_{-1/2}(E_b/kT_c}{F_{1/2}(E_b/kT_c)} + \frac{k}{4}\,\frac{F_{1/2}(E_b/kT_c}{F_{-1/2}(E_b/kT_c)}\ , \qquad (4.17)$$

(facilmente calculada pelas eqs.(4.14) e (4.16)) e revelando-se uma função monótona decrescente da densidade de partículas). Além disso, para temperaturas maiores que T_c, o calor específico assume valores inferiores ao de Dulong-Petit. A razão desse comportamento pode ser entendida retornando-se às observações feitas anteriormente à respeito do comportamento do sistema para temperaturas acima de T_c. Naquela ocasião, havíamos estabelecido que todas as funções termodinâmicas do sistema com a impureza, para uma dada densidade e como funções da temperatura em regiões onde $T>T_c$, eram exatamente as mesmas de um sistema de mesma densidade sem a impureza. Desde que para um gás livre unidimensional de bosons ideais, o calor específico a comprimento constante é uma função monótona crescente da temperatura mantendo-se, contudo, inferior ao valor clássico $(1/2)k$, a explicação do fato torna-se óbvia.

O próximo passo no estudo termodinâmico do sistema é o exame da entropia. Pelas eqs.(3.7) e (3.11)

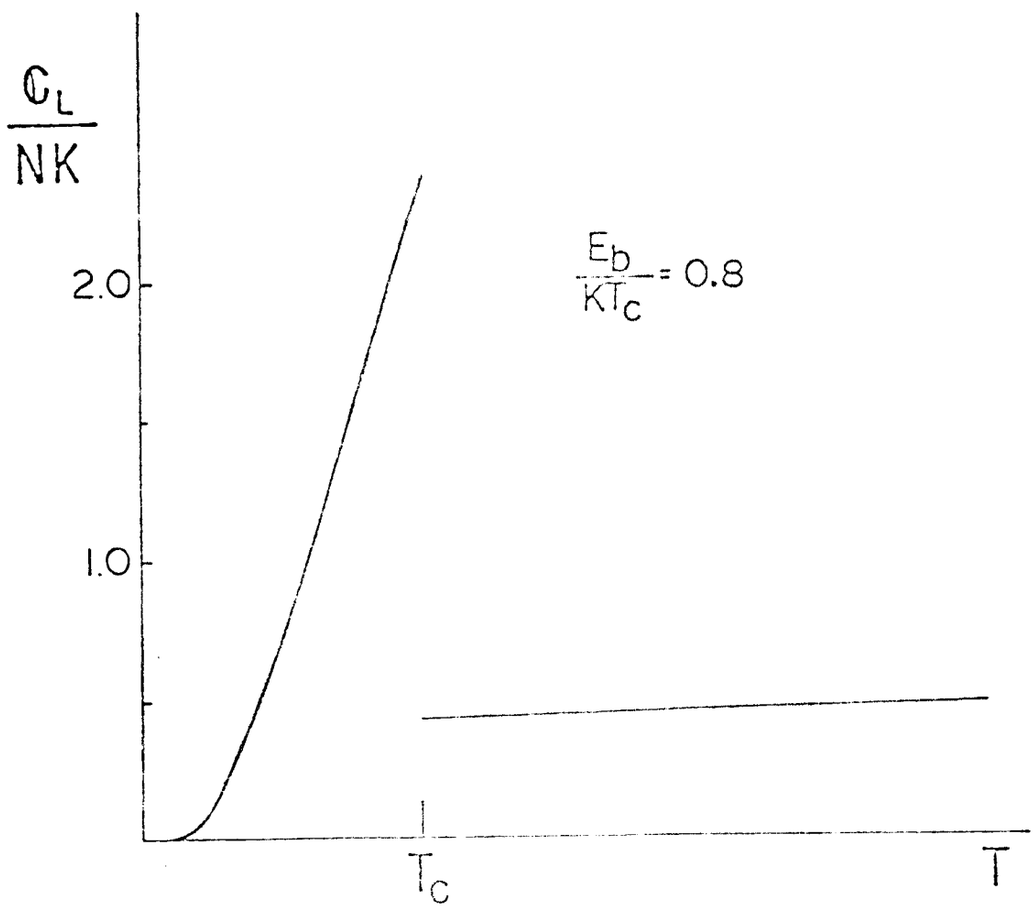

FIG.(4) - Calor específico a comprimento constante versus temperatura para $E_b/kT_c=0.8$.

$$S = \frac{3}{2} k \left(\frac{L}{\lambda}\right) F_{3/2}(-\beta\mu) + \frac{(-\beta\mu)L}{\lambda} F_{1/2}(-\beta\mu) +$$

$$+ \left[-\beta(\mu+E_b)\right] N_b \qquad (4.18)$$

Novamente, nós teremos que separar S em dois ramos. Para $T<T_c$ (ou $\bar{n}>\bar{n}_c$), nós substituimos $\mu\simeq-E_b$

$$S^- = \frac{3L}{2\lambda} k\, F_{3/2}(E_b/kT) + \frac{LE_b}{T\lambda} F_{1/2}(E_b/kT) \qquad (4.19)$$

Para $T>T_c$ $(\bar{n}<\bar{n}_c)$

$$S^+ = \frac{3L}{2\lambda} k\, F_{3/2}(-\beta\mu) + \frac{(-\beta\mu)L}{\lambda} F_{1/2}(-\beta\mu) \ , \qquad (4.20)$$

onde em ambos os ramos nós desprezamos a contribuição dos dois últimos termos na expressão geral (4.18). Da eq.(4.19) podemos verificar que $S\to 0$ quando $T\to 0^oK$, em acordo com a terceira lei da termodinâmica. Isto significa que a fase condensada (a qual é a única existente em $T=0^oK$) tem entropia nula. A qualquer temperatura finita T, a entropia do sistema é inteiramente devida às partícu - las no gás.

Finalmente, encontraremos a expressão da pressão. Pelas eqs.(3.7) e (3.12)

$$P = \frac{F_{3/2}(-\beta\mu)}{\beta\lambda} \ , \qquad (4.21)$$

resultando nos ramos

$$P^- = \frac{F_{3/2}(E_b/kT)}{\beta\lambda} \qquad (4.22)$$

$$P^+ = \frac{F_{3/2}(-\beta\mu)}{\beta\lambda} \qquad (4.23)$$

Observemos que P^- não depende do comprimento do sistema. Entretanto, isso é verdade apenas na medida em que L seja muito maior que

$\gamma = \hbar^2/m|\phi_o|$, parâmetro associado ao grau de localização da função de onda do estado ligado (Apêndices A e B) se o comprimento do sistema é feito da ordem de γ , nós obrigaremos a função de onda do estado ligado deformar-se, variando consequentemente, o valor da energia desse estado. Nós indicamos esta contribuição à pressão do sistema na Fig.(5), a qual foi obtida incorporando-se a definição (4.4) nas eqs.(4.22) e (4.23).

A ordem da transição apresentada pelo sistema pode ser deduzida da equação de Clausius-Clayperon, resultando ser de primeira ordem. De fato, a curva de transição no plano P-T (pressão de vapor) é dada por:

$$P_c(T) = \frac{F_{3/2}(E_b/kT)}{\beta\lambda} \tag{4.24}$$

Para pressões maiores que essa pressão crítica, o comprimento do sistema se reduzirá a um comprimento essencialmente nulo, implicando numa variação

$$\Delta L = \frac{N}{\bar{n}_c} \quad , \tag{4.25}$$

onde $\bar{n}_c$ é a densidade crítica em (4.4). Pela equação de Clausius-Clayperon[15]

$$\frac{dP_c(T)}{dT} = \frac{\Delta Q}{T\Delta L} \tag{4.26}$$

e, portanto, o calor latente ΔQ da transição será:

$$\Delta Q = \frac{3NkT}{2\lambda\bar{n}_c} F_{3/2}(E_b/kT) + \frac{NE_b}{\bar{n}_c\lambda} F_{1/2}(E_b/kT) \tag{4.27}$$

Consequentemente a transição de fase no sistema é de primeira ordem. Podemos verificar que essa interpretação é auto-consistente, se calculamos a entropia da fase gasosa no início da transição. Pela eq.(4.19):

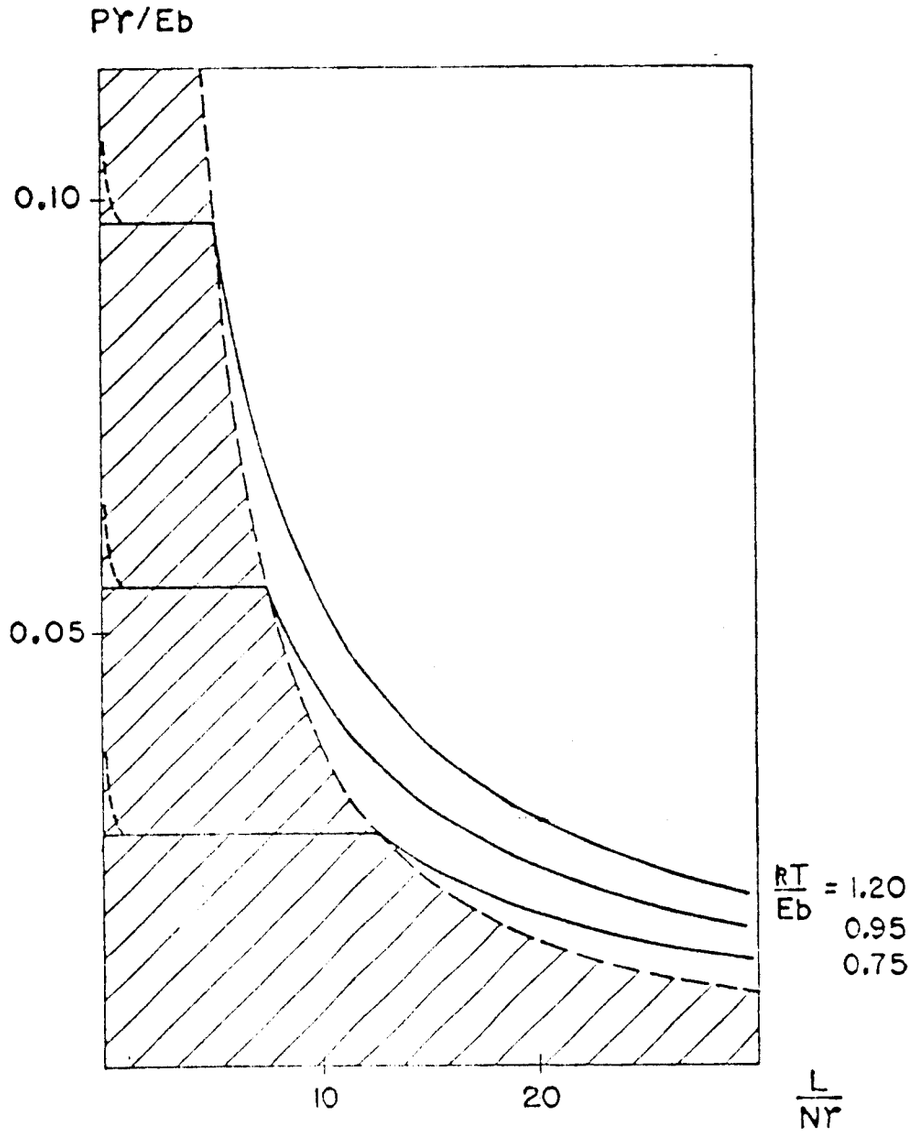

FIG.(5) - Isotermas do sistema, onde $\gamma^{-1}=m|\phi_0|/\hbar^2$ é o parâmetro associado ao grau de localização da função de onda o estado ligado. A região degenerada, é indicada pelo hachuriado.

$$S_{gás} = \frac{3Nk}{2\lambda\bar{n}_c} F_{3/2}(E_b/kT) + \frac{NE_b}{\bar{n}_c T\lambda} F_{1/2}(E_b/kT) \qquad (4.28)$$

Como foi salientado anteriormente, a entropia da fase condensada é nula e, portanto, sua variação na transição de fase será:

$$\Delta S = S_{gás} \qquad (4.29)$$

Comparando (4.29) com (4.27), encontramos:

$$T\Delta S = \Delta Q \qquad (4.30)$$

A título de conclusão do presente capítulo, gostaríamos de sumarizar alguns resultados obtidos no tocante à semelhança da condensação de Bose-Einstein apresentada por nosso sistema e a transição líquido-vapor.

Como assinalado no início deste capítulo, a natureza localizada do estado fundamental somada à condição de sua ocupação macroscópica, faz com que haja uma real separação de fases no sistema. Para temperaturas abaixo da temperatura crítica(ou densidades maiores que a densidade crítica), podemos distinguir no sistema uma fase homogênea, a qual poderemos chamar de fase gasosa ou vapor, em equilíbrio com uma fase condensada, visualizada tal como uma gota líquida.

Em segundo lugar, o fato da transição de fase no sistema ser de primeira ordem, tal qual se apresenta a transição líquido-vapor. As fases apresentam "volume" e entropia molares distintos, pois o condensado apresenta "volume" essencialmente nulo e entropia zero. Há um calor latente molar de vaporização, que é a quantidade de calor necessária para vaporizar-se totalmente um mol de partículas condensadas e, finalmente, as isotermas apresentam patamares na região de coexistência das fases.

DISCUSSÕES E CONCLUSÕES

Os efeitos de uma impureza delta atrativa sobre um gás ideal unidimensional de bosons podem ser calculados exatamente constituindo-se, portanto, na principal razão dessa escolha de interação externa. Os resultados dos capítulos anteriores mostram que a introdução do centro de impureza no sistema provoca mudanças radicais no comportamento termodinâmico do gás, fazendo com que este apresente uma transição de fase (antes proibida), caracterizada pela coexistência de duas fases distintas. O condensado é espacialmente separado das restantes partículas no gás, com sua densidade divergindo no limite termodinâmico. Tal situação nos permite dizer que a condensação de Bose-Einstein neste sistema, assemelha-se à conhecida transição líquido-vapor. A interpretação é reforçada pelo fato da transição de fase ser também de primeira ordem. O significado do potencial químico, para $T<T_c$, torna-se claro, pois o sistema pode ser visto como uma gota de partículas condensadas que serve de fonte ou sumidouro para as partículas remanescentes no gás. Nestas circunstâncias, $|\mu|$ nada mais é que o aumento (diminuição) da energia de fase gasosa quando adicionamos (subtraimos) uma partícula a esta (desta) fase.

Similarmente aos modelos de Widom[3], o teorema de Hohenberg[2] não aplica-se ao presente problema desde que esse teorema apenas exclui a condensação de Bose-Einstein, em sistemas de uma e duas dimensões, no estado de momentum zero de partícula. Nestes modelos a condensação se faz em estados de funções de onda não uniformes espacialmente. Aliás, como sugerem Rehr e Mermin[5] no reexame do trabalho de Widom, a não aplicabilidade do teorema de Hohenberg a esses casos, se deve não ao fato da condensação ser em estados de funções de onda não uniformes, mas sim, fundamentalmente, pela densidade ser divergente em alguma região do sistema. De qualquer forma, se os estados de baixa energia de par

tícula forem localizadas espacialmente, a existência da condensação de Bose-Einstein no sistema, implicará (no limite termodinâmico) em densidades locais divergentes*. Em outras palavras, se um número grande de partículas foram obrigadas a ocupar uma região limitada do sistema, elas o farão preferencialmente num estado de ordem. O condensado irá estar separado espacialmente das partículas do fluido e deste modo nós poderemos visualizar a condensação de Bose-Einstein como uma transição líquido-vapor. As diferenças de volume e entropia entre o começo e o final da condensação reforçam tal interpretação.

É interessante notar que embora a analogia entre condensação de Bose-Einstein em gases ideais e a transição líquido-vapor não tenha sido feita até o presente, os mesmos processos utilizados para separação de fases (em fluidos reais) têm sido utilizados para provocar essa transição em gases ideais. Nos modelos de Widom do gás unidimensional sob um campo gravitacional e do gás bidimensional em rotação, por exemplo, os processos seriam identificados respectivamente como decantação e centrifugação. Para a situação do presente problema, o processo poderia ser identificado com aquele que acontece em uma câmara de Wilson. Em conclusão, a ocorrência da condensação de Bose-Einstein em gases ideais na presença de campos externos, pode dar à essa transição um aspecto mais familiar quando comparada à exótica condensação no espaço dos momenta.

Finalizando, resta notar que os mesmos comentários feitos para o presente problema podem ser estendidos para gases

---

*É claro que isto tem sentido apenas na medida em que o sistema é ideal. Em qualquer sistema real de bosons que interajam, a densidade será sempre limitada em virtude da repulsão de curto alcance entre as partículas. Todavia este tipo de discussão tem interesse conceitual.

ideais em uma e duas dimensões em presença de impureza delta atrativa (definida como limite de poço quadrado; capítulo 2) e a razão desse fato reside na existência de um intervalo finito de energia entre o estado ligado e as energias dos estados de espalhamento, cuja densidade é a mesma (no limite termodinâmico) à de partícula livre.

SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

1) É um fato bem sabido que a ocorrência da condensação de Bose-Einstein é altamente sensível a um grande número de efeitos, tais como: dimensionalidade do sistema, presença de campos externos, número de dimensões finitas (efeitos geométricos) e a forma da interação entre as partículas. O estudo desses efeitos têm aparecido na literatura na mais variada combinação, embora apenas um deles mostra explicitamente uma propriedade do sistema que nos permite dizer a priori se o sistema irá ou não exibir a condensação; o teorema de Hohenberg[2]. Em vista disso, uma sugestão para trabalhos futuros seria encontrar um critério baseado no comportamento analítico da densidade de estados de uma partícula que nos diga desde o princípio se um gás ideal de bosons exibe ou não essa transição de fase em uma temperatura finita.

2) Tal como no caso unidimensional analisado neste trabalho, o calor específico de um gás bidimensional de Bose com impureza delta atrativa apresenta uma descontinuidade finita na temperatura de transição. Desde que o único efeito da impureza é introduzir um único estado ligado separado espectro restante na densidade de estados de uma partícula, esse modelo poderia ser utilizado no estudo de filmes de He^4 adsorvidos em grafite[20].

APÊNDICE A
REPRESENTAÇÃO ESPECTRAL DA FUNÇÃO DE GREEN NO ESPAÇO COORDENADA-E - NERGIA

Retornando à definição (2.16a)

$$\tilde{\rho}(E) = \int_0^\infty \rho(\beta)\, e^{-\beta E}\, d\beta \,, \qquad \text{(A-1)}$$

a aplicação do operador h em ambos os membros dessa equação resulta em

$$h\, \tilde{\rho}(E) = - \int_0^\infty \frac{\partial \rho}{\partial \beta}\, e^{-\beta E}\, d\beta, \qquad \text{(A-2)}$$

onde nós usamos o fato de ρ satisfazer a equação de Bloch. Integrando por partes o segundo membro de (A-2) e incorporando-se a condição inicial $\rho(0)=1$

$$(h+E)\, \tilde{\rho}(E) = 1 \qquad \text{(A-3)}$$

Através da continuação analítica de $\tilde{\rho}(E)$, definimos

$$g(E) = - \tilde{\rho}(-E) \qquad \text{(A-4)}$$

Combinando as eqs.(A-3) e (A-4), podemos escrever

$$(h-E)g(E) = -1 \qquad \text{(A-5)}$$

que na representação de coordenada pode ser reescrita como:

$$(h-E)g(x,x',E) = -\delta(x-x') \qquad \text{(A-6)}$$

Portanto, g é precisamente a função de Green(independente do tempo associada à hamiltoniana h[18]. No entanto, faz-se necessário

salientar que as equações (A.5) ou (A.6) apenas afirmam que g, como definida em (A.4), é uma possível solução dessas equações; não a única. Tal fato é evidente na equação (A.4) já que esta envolve uma continuação analítica, que em determinadas condições pode não ser única. Observemos que este é precisamente o caso do presente problema pois $\bar{b}(E)$ possui caráter multiforme (eq.(2.21), refletindo o fato do espectro dos estados de espalhamento ser contínuo. Além disso, para todo E estados de espalhamento ser contínuo. Além disso, para todo E (real ou complexo) existe sempre uma solução u(x) satisfazendo

$$(h-E)u(x) = 0 \tag{A.7}$$

e, deste modo, podemos conseguir uma nova solução para (A.6) pela adição de um múltiplo qualquer de u(x) a qualquer ramo de (A.4). Para definir g únicamente, alguma condição de contorno no infinito torna-se necessária. Uma condição conveniente é que para valores complexos de E, g seja quadraticamente integrável no intervalo $(-\infty,\infty)$, se em particular definimos $\sqrt{-E}$ como

$$\sqrt{-E} = -i\sqrt{E}\ , \tag{A.8}$$

consequentemente por (2.21), e (A.4)

$$g(x,x',E) = \frac{mi}{\hbar\sqrt{2mE}} \exp\left[i \frac{\sqrt{2mE}}{\hbar} |x-x'| \right] -$$

$$- i \left(\frac{mE_b}{2h^2}\right)^{1/2} \frac{\exp\left[(i\sqrt{2mE/\hbar})(|x|+|x'|)\right]}{\sqrt{E}\left[\sqrt{E_b} - i\sqrt{E}\ \mathrm{sign}(\varphi_o)\right]} \tag{A.9}$$

As condições de contorno anteriormente especificadas são preenchidas tomando-se:

$$0<\arg(E)<2\pi \tag{A.10}$$

Em linguagem de matriz densidade, (A.5) escreve-se como:

$$g(E) = \sum_n |n\rangle \frac{1}{E-E_n} \langle n| \tag{A.11}$$

Integrando-se essa equação num contorno circular infinito no plano complexo, pelo teorema dos resíduos podemos escrever

$$\frac{1}{2\pi i} \oint g(E)dE = \sum_n |n\rangle\langle n| = 1 \tag{A.12}$$

ou alternativamente

$$\frac{1}{2\pi i} \oint g(x,x',E)dE = \delta(x-x'), \tag{A.13}$$

na representação de coordenada. A relação de completeza é então obtida pelas eqs.(A.9) e (A.13), deformando-se o circuito circular C_R em C_1 e C_2, como mostra a fig.(A.1), seguido do limite $R\to\infty$.

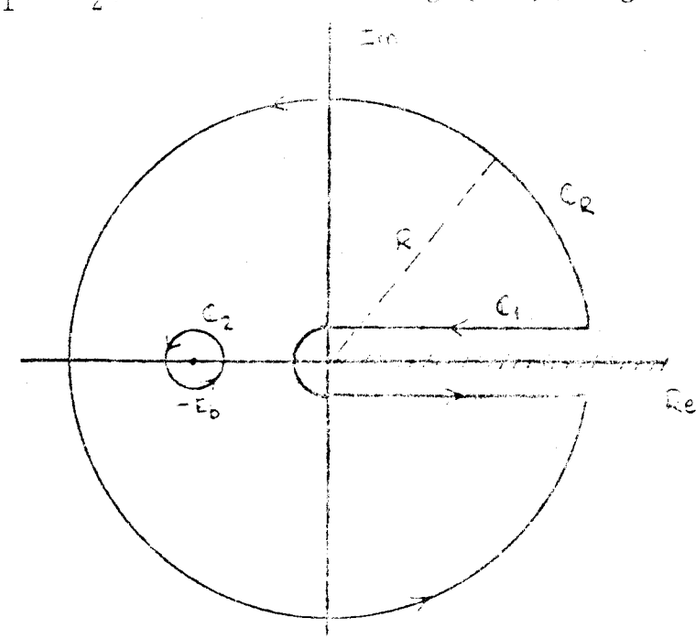

FIG.(A.1)

Desta forma:

$$\delta(x-x') = \frac{m\phi_o^2}{\pi\hbar^2} \int_0^\infty \frac{dk}{\frac{\hbar^2k^2}{m} + \frac{m\phi_o^2}{\hbar^2}} \left[\operatorname{sen}k|x| + \right.$$

$$\left. + \frac{\hbar^2k}{m\phi_o} \cos kx\right] \left[\operatorname{sen}k|x'| + \frac{\hbar^2k}{m\phi_o} \cos kx'\right] +$$

$$+ \frac{1}{\pi} \int_0^\infty dk \operatorname{sen}kx' \operatorname{sen}kx - \frac{m}{2\hbar^2}(|\phi_o|-\phi_o)\, e^{-\frac{|\phi_o|m}{\hbar^2}(|x|+|x'|)}$$

(A.14)

Claramente a parte contínua do espectro resulta da integração sobre C_1 e o termo discreto de C_2. Notemos que o último termo em (A.14) torna-se ausente quando $\phi_o \geq 0$. Isto era esperado, desde que um estado ligado poderia existir apenas na medida em que o potencial fosse atrativo. As auto-funções de h são diretamente obtidas, a menos de fator de fase, da eq.(A.14).

$$\psi_k^{(p)}(x) = \frac{1}{\sqrt{\pi}} \left[\frac{m\phi_o^2/\hbar^2}{(\hbar^2k^2/m)+(m\phi_o^2/\hbar^2)}\right]^{1/2} \left(\operatorname{sen}k|x| + \frac{\hbar^2k}{m\phi_o} \cos kx\right)$$

(A.15a)

$$\psi_k^{(i)}(x) = \frac{1}{\sqrt{\pi}} \operatorname{sen}kx \qquad \text{(A.15b)}$$

$$\psi_{-E_b}^{(x)} = \frac{m}{2\hbar^2}(|\phi_o|-\phi_o)\, e^{-\frac{m|\phi_o|}{\hbar^2}|x|} \qquad \text{(A.15c)}$$

com $E=\hbar^2k^2/2m$ e $E_b=m\phi_o^2/2\hbar^2$. É fácil de se verificar que as equa -

ções (A.15a,b,c) satisfazem a equação de Schrödinger (2.2), bem como as relações de ortonormalidade.

(i) $\int_{-\infty}^{\infty} dx\ \psi_{E'}^{*(m')}(x)\ \psi_{E}^{(m)}(x) = \delta_{mm'}\ \delta_{EE'}$, para estados ligados

(ii) $\int_{-\infty}^{\infty} dx\ \psi_{k'}^{*(m')}(x)\ \psi_{k}^{(m)}(x) = \delta_{mm'}\ \delta(k-k')$, para estados com auto-energias na parte contínua do espectro.

como é usual para ortonormalização de auto-funções de índices discretos e contínuos respectivamente. O símbolo * denota complexo conjugado. Além disso, a relação de completeza pode ser verificada explicitamente pela integração direta da eq.(A.9) no contorno C_R da fig.(A.1), seguido do limite de $R\to\infty$.

Finalizando, é interessante assinalar que embora tenhamos obtido a densidade de estados de uma partícula sob a ação do potencial delta através da função de partição (capítulo 2), o mesmo resultado poderia ser obtido consistentemente da eq.(A.9) através da bem conhecida relação[19]

$$D(E) = -\frac{1}{\pi}\lim_{\varepsilon\to 0^+} I_m T_r g(E+i\varepsilon)\ ,\ E\varepsilon R\ ,\ \varepsilon>0 \qquad (A.16)$$

onde o símbolo I_m denota parte imaginária. Tal como foi assinalado no capítulo 2, também aqui o traço deve ser tomado de maneira cuidadosa. Idênticas observações às feitas naquele capítulo, nos levam a conclusão da existência de um termo não físico $-1/2\delta(E)$ na densidade de estados quando o traço de g é tomado sem os devidos cuidados.

APÊNDICE B

AUTO-ENERGIAS DE h COM CONDIÇÃO DE CONTORNO DE DIRICHLET SOBRE AS AUTO-FUNÇÕES

Procuramos por soluções da equação

$$h\psi_E(x) = E\psi_E(x) \tag{B.1}$$

onde $h=(-\hbar^2/2m)d^2/dx^2+\phi_o\delta(x)$, com $\psi_E(x)$ satisfazendo as condi - ções de contorno:

$$\psi_E(\pm L/m) = 0 \tag{B.2}$$

Como $h\equiv(-\hbar^2/2m)d^2/dx^2$ para todo $x\neq 0$, qualquer solução (não normalizada) de (B.1) escreve-se como:

$$\psi_k(x) = \begin{cases} \text{sen}kx+A\cos kx & x>0 \\ B\,\text{sen}kx+A\cos kx & x<0 \end{cases}, \tag{B.3}$$

onde A e B são duas constantes, $k=\sqrt{2mE}/\hbar$ e nós mantivemos a mesma constante A em ambos os intervalos para manter a continuidade de $\psi_k(x)$ em $x=0$.

Como h é invariante por reflexão, podemos procurar por estados de paridade definida, isto é,

$$\psi_k^{(p)}(-x) = \psi_k^{(p)}(x) \tag{B.4a}$$

ou

$$\psi_k^{(i)}(-x) = -\psi_k^{(i)}(x) \tag{B.4b}$$

respectivamente para estados de paridade par ou ímpar. Combinando as eqs.(B.3) e (B.4), as possíveis soluções de (B.1) terão que

ser escritas necessariamente como:

$$\psi_k^{(p)}(x) = \text{sen}k|x| + A\cos kx \qquad (B.5a)$$

$$\psi_k^{(i)}(x) = \text{sen}kx \qquad (B.5b)$$

Substituindo-se as eqs.(B.5a,b) em (B.1), verifica-se serem ambas soluções daquela equação, bastando-se tomar $A=\hbar^2k/m\phi_o$. Combinando (B.5) com (B.2), o espectro é determinado

$$\tan\left(\frac{kL}{2}\right) = \begin{cases} -\hbar^2k/m\phi_o & \text{estados de paridade par} \\ 0 & \text{estados de paridade ímpar} \end{cases} \qquad (B.6)$$

A inspeção da eq.(B.6) nos revela que os estados de paridade ímpar não são espalhados pelo potencial. Por outro lado, os estados de paridade par de energias positivas são, além do fato de tais energias serem determinadas por uma equação transcendente sem solução analítica, mesmo no limite em que $L\to\infty$ (Fig.B.1). Para estados ligados que eventualmente possam existir, substituimos k por $i\sqrt{2m|E|}/\hbar$ em (B.6). A análise gráfica da equação transcendente resultante, mostra a existência de uma única solução desde que $\phi_o<0$ (potencial atrativo) e $L>2\hbar^2/m|\phi_o|$. Em contraste, a magnitude da energia do estado ligado revela-se uma função monótona crescente de L, convergindo uniformemente ao valor $E_b=m\phi_o^2/2\hbar^2$ no limite em que $L\to\infty$, como mostra a fig.(B.2).

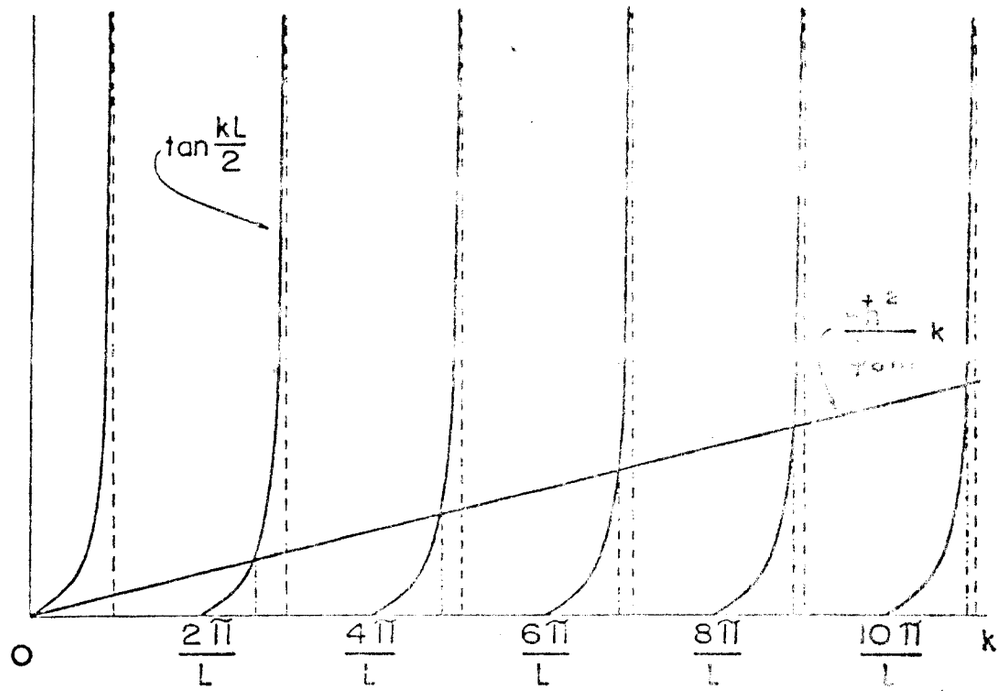
tan kL/2
k
0
2π/L
4π/L
6π/L
8π/L
10π/L
k

fig. (B.1)

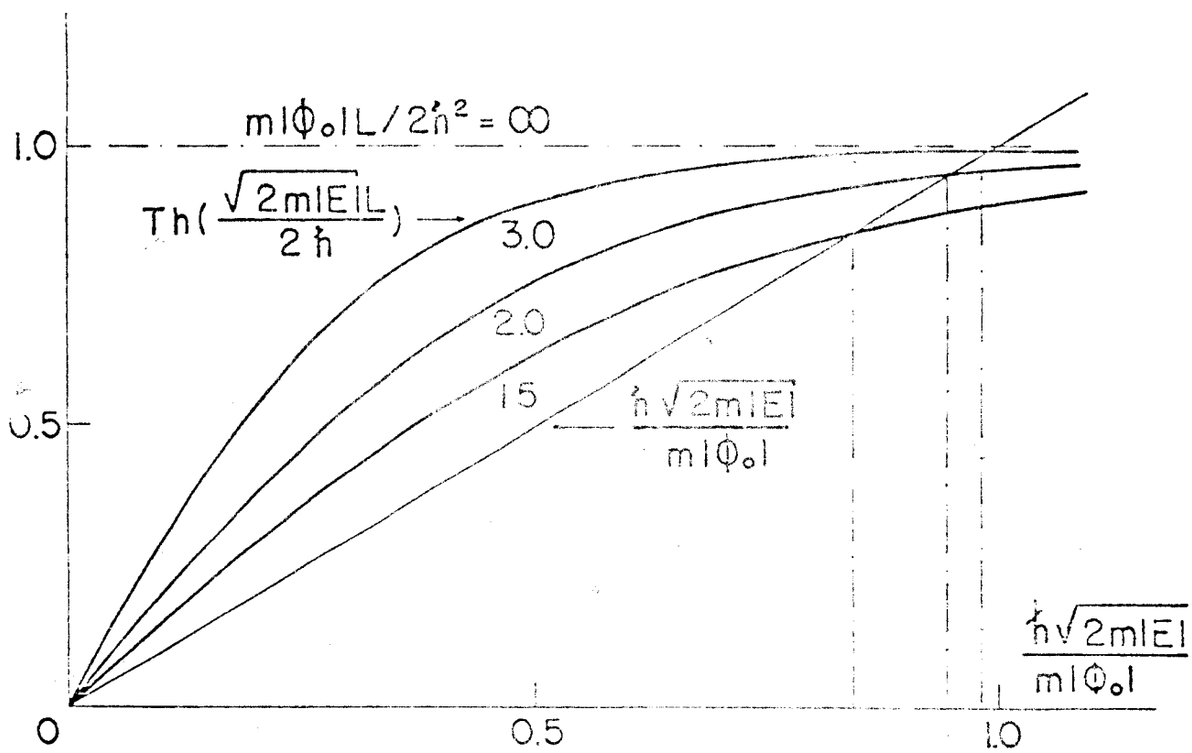
m|Φ₀|L/2ħ² = ∞
1.0
Th(√2m|E|L/2ħ)
3.0
2.0
1.5
0.5
ħ√2m|E|/m|Φ₀|
ħ√2m|E|/m|Φ₀|
0
0.5
1.0

fig. (B.2)

BIBLIOGRAFIA

(1) London. Superfluids, 2, Dover N.York (1964).

(2) P.C.Hohenberg. Phys.Rev., 158, 383 (1967).

(3) A.Widom. Phys.Rev., 176, 254 (1968).

(4) C.E.Campbell, J.G.Dash and M.Schick. Phys.Rev.Lett., 26, 966 (1971).

(5) J.J.Rehr, N.D.Mermin. Phys.Rev., 1B, 3160 (1970).

(6) K.Gottfried. Quantum Mechanics (Benjamin, New York, 1966), pag.51.

(7) R.P.Feynman. Statistical Mechanics (Benjamin N.York 1972).

(8) R.Kubo. Statistical Mechanics (North-Holand, 1965).

(9) S.G.Rosa Jr., O.Hipólito and R.Lobo. Phys.Rev.11A, 1454 (1975).

(10) R.C.T.da Costa and R.Lobo. Soluble Dispersion Relation for a Three-Dimensional Band Structure. (Aceito para publicação no Jour.of Math.Phys.).

(11) Relatório apresentado à FAPESP (Não-publicado).

(12) D.A.Atkinson and H.W.Crates. Am.Jour. of Phys., 43, nº 4 (1975).

(13) A.Erdelyi (Editor), Table of Integral Transf. 1, MacGraw-Hill (1954), página 146.

(14) Milton Abramowitz and Irene A.Stegun (Editores). Handbook of Mathematical Functions, Dover N.Y., pág.1027.

(15) Ref.(14), pág.297.

(16) K.Huang. Statistical Mechanics, Wiley, N.York (1963).

(17) Referência (13), pág.315.

(18) Este formalismo foi utilizado no estudo de propriedades magnéticas de gases quânticos ideais. S.G.Rosa Jr. and W.T.Grandy Jr., Rev.Bras.Fís., 3, 537 (1973) e A.Isihara, J.Tsai and M. Wadati. Phys.Rev., 3A, 990 (1971).

(19) Veja por exemplo, J.M.Ziman. Elements of Advanced Quantum Theory, Cambridge U.P. (1969), cap.4.

(20) A.Isihara. Statistical Physics, Academic Press N.Y., 1971, pág.307.

(21) M.Bretz, J.G.Dash e M.Schick. Phys.Rev.Lett., 26, 963 (1971).