

# FÍSICA DE MUITOS CORPOS COM ÁTOMOS FRIOS BOSÔNICOS E FERMIÔNICOS

A. F. R. de Toledo Piza

Instituto de Física, Universidade de São Paulo  
C.P. 66318, 05315-970 São Paulo, S.P.

Escola de verão 2011

São Paulo, S.P. - 7 a 11 de fevereiro de 2011



# Prólogo

Estas notas estavam sendo preparadas para um curso de cinco aulas a ser ministrado durante a escola de verão de 2011, organizada pela Comissão de Pesquisa do Instituto de Física da USP, supondo à época dessa preparação que, como em situações análogas ocorridas anteriormente, as os supostamente numerosos estudantes inscritos apresentem um espectro relativamente amplo quanto aos respectivos estágios de formação, cobrindo tanto o de graduação como o de pós-graduação. Devido a isso, fiz a opção de incluir tanto seções menos exigentes em termos de pre-requisitos técnicos como algumas outras, mais dependentes de familiaridade prévia com recursos apresentados tipicamente nos cursos mais básicos da pós-graduação, tentando ao mesmo tempo manter as primeiras tanto quanto possível independentes das últimas. As referências bibliográficas incluídas procuravam fornecer indicações úteis para quem buscasse informações mais detalhadas ou formulações alternativas. Alguns exercícios estavam sendo incluídos ao longo do texto para que o estudante pudesse em alguma medida testar a sua própria habilidade de navegação pelos mares dos temas abordados.

Tal propósito foi no entanto descontinuado durante o período de recesso de fim de ano de 2010, quando me foi comunicado que a escola de verão ofereceria dez cursos a serem ministrados em paralelo, havendo oito estudantes inscritos para este particular curso. Em vista desse número reduzido, decidi interromper o esquema que estava em andamento, optando por determinar o conteúdo do curso ‘em tempo real’, tendo à vista as características que se apresentarem dessa reduzida audiência.

Estas notas são portanto, afinal de contas, apenas ruínas de um projeto não concluído, que foi interrompido por alteração radical (e inesperada) de condições de contorno.

A. F. R. de Toledo Piza,  
18 de janeiro de 2011



# Sumário

<b>1</b>	<b>Sistemas quânticos com muitas partículas idênticas</b>	<b>1</b>
1.1	Estados clássicos e quânticos de uma partícula . . . . .	3
1.1.1	Graus de liberdade ‘internos’ . . . . .	4
1.2	Gases ideais de Bose-Einstein e de Fermi-Dirac . . . . .	5
1.2.1	Bósons ideais . . . . .	6
1.2.2	Férmions ideais . . . . .	9
1.2.3	Discussão das duas distribuições . . . . .	10
1.3	Apêndice . . . . .	14
1.3.1	Estados térmicos de um gás de bósons ideais em armadilhas . . . . .	14
<b>2</b>	<b>Gases não ideais</b>	<b>19</b>
2.1	Interações e espalhamento átomo-átomo . . . . .	19
2.1.1	Interação efetiva simples para gases ultra-frios e rarefeitos . . . . .	22
2.1.2	Potencial efetivo para o problema não ideal de muitos corpos . . . . .	24
2.1.3	Tratamento variacional de um gás de bósons e o funcional de Gross-Pitaevski . . . . .	25
2.1.4	Efeitos de muitos corpos da estrutura atômica sobre o comprimento de espalhamento: ressonâncias de Feshbach . . . . .	27
2.2	Mecânica estatística de gases não ideais . . . . .	30
2.2.1	Descrição de estados quânticos por matrizes densidade . . . . .	30
2.2.2	Operador densidade de equilíbrio . . . . .	33
2.2.3	Subsistemas, matrizes densidade reduzidas . . . . .	35
2.2.4	Condensação de Bose-Einstein em sistemas correlacionados . . . . .	38
2.3	Apêndice . . . . .	39
2.3.1	Solução de espalhamento pelo potencial efetivo (2.4) . . . . .	39
2.3.2	Estado ligado no potencial efetivo (2.4) . . . . .	41
2.3.3	Aproximação de Born para espalhamento pelo potencial efetivo (2.4) . . . . .	42
<b>3</b>	<b>Gases bosônicos diluídos ultrafrios</b>	<b>43</b>
3.1	Aproximação de campo médio efetivo . . . . .	43

3.1.1	Instabilidade sob interações ‘atrativas’ . . . . .	44
3.1.2	Interações ‘repulsivas’, aproximação de Thomas-Fermi . . . . .	45
3.2	Excitações elementares: equações de Bogoliubov-deGennes . . . . .	46
3.2.1	Sistema uniforme . . . . .	48
3.2.2	Critério de normalização e interpretação do Ansatz . . . . .	50
3.3	Dinâmica com ‘muitos modos’ . . . . .	52
3.3.1	Exemplo esquemático . . . . .	52
3.3.2	Condensados quasi-periódicos: realização experimental e propriedades salientes . . . . .	54
3.3.3	Transição de Mott em redes bosônicas. . . . .	61
<b>4</b>	<b>Gases fermiônicos ultrafrios</b>	<b>63</b>
4.1	Instabilidade de Cooper . . . . .	63

# Capítulo 1

## Sistemas quânticos com muitas partículas idênticas

A dupla invenção da mecânica quântica, nos anos de 1925 por Heisenberg e 1926 por Schrödinger, se deu no contexto dos problemas de estrutura atômica. Ela envolveu uma ruptura com a cinemática da física clássica que se revelou forma adequada de efetivamente dar cabo das inconsistências e limitações cada vez menos toleráveis dos esquemas anteriores, que se pode ver hoje como ‘semiclássicos’, desenvolvidos em especial por Bohr e de Broglie; estes, por sua vez, se serviram de idéias cruciais propostas por Einstein (em particular, a da corpuscularidade da luz) na sequência do trabalho pioneiro de Planck sobre o problema da radiação de corpo negro.

A primeira formulação de uma descrição ‘quântica’ do comportamento de sistemas envolvendo muitas partículas idênticas se deu, no entanto, antes mesmo da formulação da nova teoria por Heisenberg e Schrödinger, e foi também devida basicamente a Einstein, motivado por um trabalho e ele enviado pelo físico indiano Satiendranath Bose[1]. Nesse trabalho Bose apresentava uma nova dedução da fórmula de Planck para a radiação do corpo negro, baseada em métodos de mecânica estatística aplicados ao ‘gás de fótons’. O ingrediente crucial para isso era uma contagem peculiar do número de estados (representados em um espaço de fases clássico, envolvendo momentos e posições!) acessíveis ao sistema de muitos fótons, tendo em conta a sua indistinguibilidade. O procedimento de contagem adotado por Bose para os estados com muitos fótons foi em seguida reformulado e aperfeiçoado por Einstein, e aplicado ao caso de um “gás ideal quântico” de *átomos* indistinguíveis[2]. Diferentemente do que acontece no caso dos fótons, o número total de átomos no caso do gás ideal de Einstein é fixado de antemão. Disso resulta, em particular, a predição de um processo de ‘condensação’, a temperaturas suficientemente baixas, no estado quântico de menor energia acessível aos átomos individuais. Esse processo veio a ser chamado de condensação de Bose-Einstein.

Posteriormente aos trabalhos pioneiros de Heisenberg e Schrödinger de 1925 e 1926, a descrição, no âmbito da nova teoria, de um sistema quântico constituído de muitas partículas foi tratada em um trabalho teórico publicado ainda em 1926 por Dirac[3]. Nesse trabalho, Dirac mostra que há *duas*

formas de tratar essa questão que se mostram compatíveis com os requisitos gerais da recém-formulada teoria quântica, associadas a funções de onda que sejam respectivamente simétricas ou antissimétricas com relação à troca dos argumentos correspondentes a duas partículas idênticas quaisquer. Uma delas (a alternativa simétrica) correspondia aos resultados de Einstein e Bose, havendo porém a outra forma, antissimétrica, à qual Dirac se refere simplesmente como conduzindo a ‘uma outra mecânica estatística’. Associando a antissimetria ao ‘princípio de exclusão’ proposto por Pauli para dar conta das propriedades de átomos de muitos elétrons, Dirac considera que esta ‘outra mecânica estatística’ se aplica, em particular, a um sistema de muitos elétrons. Ela foi considerada também, independentemente e no mesmo ano de 1926, por Fermi[4], que partiu no entanto diretamente do princípio de exclusão de Pauli<sup>1</sup>. As duas estatísticas quânticas identificadas por Dirac são hoje conhecidas como estatística de Bose-Einstein e estatística de Fermi-Dirac; e as partículas, ou átomos aos quais elas se aplicam são chamados bósons e férmions, respectivamente. No caso de gases ideais, as duas estatísticas diferem basicamente na forma de contar o número de estados de muitos corpos acessíveis ao sistema de muitas partículas idênticas. Em particular, no caso da estatística de Fermi-Dirac, o número de estados possíveis é fortemente limitado pelo princípio de exclusão de Pauli (ou pela condição de antissimetria).

A associação das estatísticas de Bose-Einstein e de Fermi-Dirac respectivamente com partículas de spin inteiro e de spin semi-inteiro (em particular, a associação da estatística de Fermi-Dirac a um sistema envolvendo muitos elétrons, não apenas em átomos mas também em sistemas mais complexos, como metais) foi logo feita em bases empíricas. Perto de uma década e meia mais tarde, a correlação spin-estatística foi estabelecida teoricamente por M. Fierz[5] e W. Pauli[6] no contexto de teorias de campo relativísticas<sup>2</sup>.

Os resultados pioneiros obtidos por Bose, Einstein, Fermi e Dirac essencialmente resolvem de forma completa o caso mais simples de gases ideais, seja de Bose-Einstein, seja de Fermi-Dirac. A simplificação essencial que distingue este caso é a ausência de correlações dinâmicas<sup>3</sup> entre partículas, o que permite reduzir completamente o problema de determinar o estado macroscópico de equilíbrio do sistema de muitas partículas idênticas diretamente em termos dos estados das partículas individuais que constituem o sistema. Essa mesma simplificação se aplica também, aliás, ao caso de gases ‘clássicos’ (isto é, gases nos quais as partículas constituintes supostamente satisfazem as leis da mecânica clássica). Resultados válidos em situações mais gerais, envolvendo partículas correlacionadas por interações mútuas, exigem um aparato técnico mais elaborado. É claro que os resultados assim obtidos, quando

---

<sup>1</sup>Vale a pena notar que, à época, o único exemplo de sistema quântico de muitos objetos idênticos que era ostensivamente não dominado pelo princípio de exclusão era um ‘gás de fótons’, com o exemplo notável da radiação de corpo negro. Isso é mesmo mencionado explicitamente por Dirac, que argumenta que, por ter elétrons na sua constituição, os átomos devem estar também sujeitos à ‘outra estatística’, e não à que é aplicável aos fótons.

<sup>2</sup>A questão de relatividade, antipartículas, spin e estatística foi tratada por Feynmann[7] durante as *Dirac memorial lectures* de 1986, realizadas em Cambridge (Inglaterra).

<sup>3</sup>A menção explícita aqui de que as correlações ausentes são *dinâmicas* se deve a que, mesmo na ausência de interações entre as partículas idênticas, a própria simetria ou antissimetria exigidas no caso de bósons e férmions respectivamente de fato implicam em correlações entre as partículas. Isso é muito mais evidente no caso da antissimetria, que implica no princípio de exclusão de Pauli: a acessibilidade de um estado a um dado férmion depende da existência ou não de um *outro* nesse mesmo estado.

aplicados ao contexto particular dos gases ideais, reproduzem os obtidos com uso explícito da condição de partículas independentes..

## 1.1 Estados clássicos e quânticos de uma partícula

O ‘estado’, considerado num determinado instante, de cada um dos constituintes independentes, de massa  $m$ , de um gás ideal é caracterizado, na mecânica clássica, através da posição  $\vec{r}_i$  e da velocidade  $\vec{v}_i$  ou, equivalentemente, do momento  $\vec{p}_i \equiv m\vec{v}_i$  desse constituinte, nesse mesmo instante. Essa caracterização corresponde à posição de um ponto em um *espaço de fases* de seis dimensões, em cujos eixos se representam as componentes de  $\vec{r}_i$  e de  $\vec{p}_i$ .

Em termos da mecânica quântica, por outro lado, o estado de um constituinte independente é dado, em um determinado instante, por uma *função de onda*  $\psi_i(\vec{r})$ , que corresponde na realidade a um ‘vetor’ em um espaço vetorial complexo de infinitas dimensões que funciona aqui como espaço de fases. O fato de se ter aqui infinitas dimensões significa que, diferentemente do que ocorre no caso da posição  $\vec{r}$  e do momento  $\vec{p}$  clássicos, representáveis respectivamente por três componentes em bases dadas de três vetores, o número de vetores de uma *base* que permita representar qualquer função de onda em termos de um conjunto de *componentes* é infinito.

Tanto em um caso quanto em outro, equações de movimento prescrevem a evolução no tempo de um estado qualquer considerado inicialmente. No caso clássico, a equação de movimento é simplesmente a equação de Newton

$$m \frac{d^2 \vec{r}}{dt^2} = -\vec{\nabla} V_{\text{ext}}(\vec{r})$$

com condições iniciais  $\vec{r}(0) = \vec{r}_i$  e  $m d\vec{r}/dt|_{t=0} = \vec{p}_i$ , sendo  $V_{\text{ext}}(\vec{r})$  um eventual potencial externo aplicado com o propósito de confinar a partícula (e que pode, em particular, ser nulo). É claro que a energia total da partícula é nessas condições uma constante do movimento, dada por  $E_i = p_i^2/2m + V(\vec{r}_i)$ . No caso quântico, a equação de movimento é a equação de Schrödinger

$$i\hbar \frac{\partial \psi(\vec{r}, t)}{\partial t} = -\frac{\hbar^2 \nabla^2}{2m} \psi(\vec{r}, t) + V_{\text{ext}}(\vec{r}) \psi(\vec{r}, t) \quad (1.1)$$

com a condição inicial  $\psi(\vec{r}, t = 0) = \psi_i(\vec{r})$ , o papel desempenhado pelo potencial  $V(\vec{r})$  sendo aqui o mesmo que no caso clássico. Aqui a energia total da partícula, embora sendo igualmente uma constante do movimento, não tem em geral um valor bem definido. Os estados com valor bem definido da energia são os que são representados por funções de onda  $\phi_{E_j}(\vec{r})$  que satisfazem a equação de autovalores

$$\left[ -\frac{\hbar^2 \nabla^2}{2m} + V_{\text{ext}}(\vec{r}) \right] \phi_{E_j}(\vec{r}) = E_j \phi_{E_j}(\vec{r}). \quad (1.2)$$

Eles são em número infinito, ortogonais entre si, e constituem uma possível base para a representação de funções de onda mais gerais. Nesse papel é conveniente adotar a normalização

$$\int d^3r \phi_{E_i}^*(\vec{r}) \phi_{E_j}(\vec{r}) = \delta_{ij}, \quad (1.3)$$

com a qual uma função de onda geral  $\psi(\vec{r})$  pode ser representada por uma sequência infinita de componentes complexas  $\{c_j\}$  como

$$\psi(\vec{r}) = \sum_j c_j \phi_{E_j}(\vec{r}), \quad \text{com} \quad c_j = \int d^3r \phi_{E_j}^*(\vec{r}) \psi(\vec{r}).$$

Essa representação permite também escrever a solução da equação de movimento de Schrödinger (1.1), com a condição inicial indicada, simplesmente como

$$\psi(\vec{r}, t) = \sum_j c_j e^{-\frac{iE_j t}{\hbar}} \phi_{E_j}(\vec{r}),$$

como pode ser facilmente verificado. De fato, as funções dependentes do tempo

$$\psi_{E_j}(\vec{r}, t) \equiv e^{-\frac{iE_j t}{\hbar}} \phi_{E_j}(\vec{r})$$

satisfazem a equação de movimento (1.1), da qual são chamadas as *soluções estacionárias*. Tal denominação se deve ao fato de que, em vista de que a dependência temporal se reduz a um fator de fase, a densidade de probabilidade dada como  $|\psi_{E_n}(\vec{r}, t)|^2$  é na realidade independente do tempo.

### 1.1.1 Graus de liberdade ‘internos’

Toda a discussão precedente da dinâmica de partículas independentes (o que significa que elas não interagem entre si, podendo no entanto estar todas sujeitas à ação de forças externas representadas por um potencial  $V_{\text{ext}}(\vec{r})$ ) foi feita usando como únicas variáveis dinâmicas a posição e a velocidade (ou o momento) de cada uma delas. Na realidade, as partículas a serem consideradas são átomos dotados de estrutura interna, envolvendo portanto outros graus de liberdade que são, a rigor, ‘mais elementares’, de modo que a posição e velocidade utilizados devem de fato ser associados ao centro de massa de cada um dos átomos.

Cabe porém notar, em primeiro lugar, que a existência de uma estrutura interna envolvendo graus de liberdade ‘mais elementares’ não invalida necessariamente uma descrição em termos das variáveis dinâmicas associadas ao centro de massa. No contexto da hipótese da ausência de interações mútuas entre átomos, ela é de fato possível e útil sempre que a estrutura interna for suficientemente rígida para se manter praticamente inalterada sob a ação das forças externas que agem sobre o átomo. Um exemplo disso no contexto da mecânica clássica pode ser o movimento do sistema solar no campo gravitacional da galáxia. No entanto, é também verdade que a possibilidade e utilidade desse tipo de descrição não significa que ela seja suficiente. Especialmente, sempre que o estado interno, mesmo que rigidamente mantido, não for isotrópico, além das variáveis de centro de massa cabe especificar

sua orientação no espaço por meio de variáveis dinâmicas adicionais. É possível que tais variáveis se comportem essencialmente como constantes do movimento, mas mesmo nesse caso elas desempenham um papel na identificação completa do estado. No exemplo envolvendo o sistema solar, a anisotropia está ligada ao momento angular total, que é preciso orientar corretamente para situar o sistema de forma completa com relação à galáxia. No caso atômico, sempre que o estado interno do átomo for dotado de um momento angular total não nulo, sua especificação deverá envolver a informação adicional apropriada.

Embora de natureza não elementar, o momento angular atômico é, nesses condições, normalmente chamado de *spin* atômico. Estados atômicos esfericamente simétricos são estados de spin zero, e globalmente descritos por variável de centro de massa apenas. Estados atômicos de spin  $F \neq 0$  (tal é, de fato, a notação tradicional para o momento angular total do átomo) envolvem  $2F + 1$  ‘sub-estados magnéticos’ associados, no contexto quântico, às possíveis diferentes orientações espaciais.

No caso em que o potencial externo  $V_{\text{ext}}(\vec{r})$  seja independente do spin do átomo, os estados estacionários descritos pelas soluções da equação (1.2) devem ser complementados por um fator que especifique o estado de spin, isto é

$$\phi_{E_j}(\vec{r}) \rightarrow \phi_{E_j}(\vec{r})\chi_{Fm_F}, \quad -F \leq m_F \leq F.$$

Nesse caso, a cada solução da equação (1.2) correspondem na realidade  $2F + 1$  estados quânticos degenerados. No entanto, esse caso não é geral e nem sequer é o mais relevante. De fato um do tipo de potencial externo frequentemente usado para o confinamento de átomos envolve na realidade campos magnéticos inhomogêneos e é fortemente seletivo quanto ao valor de  $m_F$ , sendo inclusive confinante para alguns valores e desconfinante para outros. Quando todos os átomos confinados têm o mesmo estado de spin  $m_F$ , o gás se diz *completamente polarizado*, e haverá um único estado quântico relevante  $\phi_{E_j}(\vec{r})\chi_{Fm_F}$  (com o valor único apropriado de  $m_F$ ) para cada solução da equação (1.2).

## 1.2 Gases ideais de Bose-Einstein e de Fermi-Dirac

A determinação estatística dos estados de equilíbrio termodinâmico de fato prescinde de um seguimento explícito da dinâmica do sistema, substituindo-o por hipóteses estatísticas apropriadas, que consistem em atribuir probabilidades aos diferentes estados possíveis do sistema de muitos corpos considerado. No caso particular de gases ideais, devido à independência dinâmica das partículas constituintes, os estados do sistema de muitos corpos, e portanto também as respectivas probabilidades, podem ser descritos inteiramente em termos de propriedades de partículas individuais. A descrição que segue se refere a um gás descrito quanticamente (cf. [3]), embora algo muito semelhante possa ser aplicado a um gás ideal clássico (v. e.g. [8]).

Devido ao caráter estacionário dos estados de equilíbrio termodinâmico buscados é conveniente adotar para os constituintes individuais do gás ideal uma descrição em termos dos estados estacionários de um único constituinte (ou ‘de um corpo’) obtidos como soluções da equação (1.2). Se  $N$  é o número total de constituintes (‘corpos’) no gás, e sendo eles dinamicamente independentes, os estados

estacionários do gás como um todo podem ser caracterizados *microscopicamente* especificando por quantos corpos cada um dos estados estacionários de um corpo é ocupado, a soma de todas as ocupações devendo ser  $N$ . Essa caracterização é de fato microscopicamente completa, no sentido de que especifica completamente o estado de cada uma das partículas idênticas que constituem o gás.

Estados que difiram em pelo menos alguma das ocupações são considerados distintos, e a hipótese estatística básica é a de que *todos os estados distintos possíveis são igualmente prováveis*. Como pode ser facilmente notado, isso por si só já leva à necessidade de tratamentos diferenciados de bósons e de férmions. De fato, a simetria exigida dos estados de muitos bósons não restringe de qualquer modo o número de bósons que pode ser atribuído a qualquer estado de um corpo, ao passo que a antissimetria exigida no caso de férmions não permite mais que um único férmion por estado de um corpo no inventário dos estados possíveis de  $N$  corpos.

Os estados de equilíbrio termodinâmico, por outro lado, não correspondem a descrições microscopicamente completas do estado do gás como sistema de muitos corpos. Na realidade eles são caracterizados por meio de variáveis macroscópicas, cujos valores são definidos por propriedades do conjunto mais provável de estados microscópicos com características macroscópicas comuns. A probabilidade é aqui avaliada em termos da hipótese estatística feita em relação aos estados microscópicos. O trabalho a ser feito para identificar os estados de equilíbrio termodinâmico envolve portanto introduzir os ingredientes necessários para a caracterização macroscópica e a avaliação e maximização da correspondente probabilidade.

A forma mais simples de introduzir uma caracterização macroscópica dos estado do gás consiste em agrupar os infinitos estados estacionários de um corpo em grupos rotulados por um índice  $k$  que contém um número ‘macroscópico’  $g_k$  de estados de um corpo com energias  $E_n$  próximas, e caracterizar o estado macroscópico em termos do número de corpos  $N_k$  em cada grupo de  $g_k$  estados de um corpo, devendo-se ter então  $\sum_k N_k = N$ . A probabilidade de cada grupo é proporcional ao número de estados microscópicos consistentes com os parâmetros do grupo. E a probabilidade de uma dada caracterização macroscópica é proporcional ao produto do número de estados microscópicos de cada um dos grupos.

### 1.2.1 Bósons ideais

Cada um dos estados microscópicos de  $N_k$  bósons idênticos (de spin zero, por simplicidade) que podem se distribuir em um grupo de  $g_k$  estados de um corpo pode ser representado por uma sequência do tipo

$$1 \bullet \bullet 2 3 \bullet \bullet \bullet 4 \bullet 5 6 7 \bullet \bullet 8 9 \bullet (\dots) g_k \bullet \bullet$$

em que os números (de 1 a  $g_k$ ) identificam os estados de um corpo pertencentes ao grupo, e os  $\bullet$  representam átomos que ocupam o estado cujo número os precede. Tratando-se de bósons, ocupações múltiplas (como as que nesse caso ocorrem em 1, 3, 7 etc.) são permitidas. O número  $w_k$  de tais sequências para  $g_k$  e  $N_k$  dados é então

$$w_k = \frac{(g_k + N_k - 1)! g_k}{g_k! N_k!},$$

como pode ser visto da seguinte forma: i) ignorando a ordem dos estados de um corpo e a indistinguibilidade das partículas, o número de seqüências possíveis é dada pelo numerador, tendo em conta que o primeiro objeto deve ser um número (o fato de poder ser qualquer um deles dá o fator  $g_k$ ) e que todas as permutações dos  $g_k + N_k - 1$  objetos restantes são admissíveis; ii) o numerador dá então o número de seqüências incluindo permutações tanto das partículas quanto dos números identificadores das células; o fato de que qualquer uma das seqüências distintas admissíveis pode ser escrita com os números em sua ordem natural implica numa redundância corrigida pelo fator  $g_k!$  no denominador; e a redundância associada ao fato de ter sido ignorada a indistinguibilidade das partículas é corrigida pelo fator  $N_k!$  no denominador.

Com isso, o número de estados microscópicos  $W$  que corresponde a uma determinada caracterização macroscópica correspondente a uma escolha possível dos  $N_k$  é dado por

$$W = \prod_k w_k = \prod_k \frac{(g_k + N_k - 1)! g_k}{g_k! N_k!}.$$

A identificação do estado de equilíbrio termodinâmico envolve ainda a determinação das ocupações macroscópicas  $\{N_k\}$  que maximizam  $W$ . Essa maximização deverá ter em conta vínculos que fixam o número de partículas e a energia total do gás, a serem introduzidos adiante.

Alternativamente à maximização do número  $W$  de estados microscópicos equiprováveis é usual caracterizar o estado de equilíbrio termodinâmico através da maximização da quantidade  $S = k_B \log W$ , identificada por Boltzmann como sendo a expressão estatística para a entropia do sistema. A constante de proporcionalidade dimensional  $k_B$  é a chamada constante de Boltzmann, e a monotonicidade crescente do logaritmo garante a equivalência das duas opções de maximização. Em termos da expressão obtida para  $W$ , a entropia de Boltzmann é dada por

$$S = k_B \log \prod_k \frac{(g_k + N_k - 1)! g_k}{g_k! N_k!}.$$

Os logaritmos das fatoriais podem ser aproximados pela fórmula de Stirling  $\log n! \simeq n \log n - n + \mathcal{O}(\log n)$ . Desse modo a expressão para a entropia se reduz a

$$\begin{aligned} S &\simeq k_B \sum_k [\log g_k + (g_k + N_k - 1) \log(g_k + N_k - 1) - g_k - N_k + 1 - g_k \log g_k + g_k - N_k \log N_k + N_k] \\ &\simeq k_B \sum_k [(g_k + N_k) \log(g_k + N_k) - g_k \log g_k - N_k \log N_k] \end{aligned}$$

onde foram ignorados os termos que são de ordem igual ou menor aos já desprezados na forma usada da aproximação de Stirling. A soma é aqui efetuada sobre todos os blocos de  $g_k$  estados de um corpo. Ela pode no entanto ser estendida a todos os próprios estados de um corpo introduzindo para estes ocupações médias  $n_{i_k} \equiv N_k/g_k$ , onde o índice  $i_k$  corre por todos os  $g_k$  estados de um corpo incluídos no bloco  $k$ . De fato

$$\begin{aligned}
S &\simeq k_B \sum_k [(g_k + N_k) \log(g_k + N_k) - g_k \log g_k - N_k \log N_k] = \\
&= k_B \sum_k g_k [(1 + n_k) \log(1 + n_k) - n_k \log n_k] = \\
&= k_B \sum_k \sum_{i_k \in \{k\}} [(1 + n_{i_k}) \log(1 + n_{i_k}) - n_{i_k} \log n_{i_k}] = \\
&= k_B \sum_i [(1 + n_i) \log(1 + n_i) - n_i \log n_i] \tag{1.4}
\end{aligned}$$

onde agora a última soma se estende sem restrição sobre todos os estados de um corpo, cujas ocupações médias são dadas pelos  $n_i$ .

O estado de equilíbrio termodinâmico pode agora ser buscado os valores dos  $n_i$  que maximizam  $S$ , tendo em conta as condições de vínculo que fixam o número total  $N$  de partículas e a energia total  $E$  do gás, dadas por

$$\sum_i n_{i_k} = N \quad \text{e} \quad \sum_i n_{i_k} E_i = E.$$

Essas condições podem ser tomadas em conta através de multiplicadores de Lagrange  $\alpha$  e  $\beta$ , de modo que a condição de extremo que determina as ocupações dos estados de um corpo no equilíbrio termodinâmico é

$$\delta \left[ S - \alpha \sum_i n_i - \beta \sum_i n_i E_i \right] = 0$$

onde as ocupações  $n_i$  podem ser variadas independentemente. Utilizando a expressão obtida em (1.4) para a entropia de Boltzmann o que se obtém da variação é

$$\sum_i \delta n_i [k_B (\log(1 + n_i) - \log n_i) - \alpha - \beta E_i] = 0$$

donde, usando a independência das variações  $\delta n_i$ ,

$$k_B \log \frac{1 + n_i}{n_i} = \alpha + \beta E_i \quad \text{ou} \quad 1 + \frac{1}{n_i} = e^{\frac{\alpha + \beta E_i}{k_B}} \quad \text{ou ainda} \quad n_i = \frac{1}{e^{\frac{\alpha + \beta E_i}{k_B}} - 1}. \tag{1.5}$$

A quantidade  $n_i$  corresponde à ocupação média *de cada um* dos estados de um corpo, cujas energias são  $E_i$ . Os multiplicadores de Lagrange  $\alpha$  e  $\beta$  são determinados pelas condições de vínculo

$$\sum_i \frac{1}{e^{\frac{\alpha + \beta E_i}{k_B}} - 1} = N \quad \text{e} \quad \sum_i \frac{E_i}{e^{\frac{\alpha + \beta E_i}{k_B}} - 1} = E$$

onde as somas são estendidas a todos os estados quânticos de um corpo.

Finalmente, com o resultado obtido e usando a expressão de Boltzmann, a entropia do gás fica escrita como (a soma sendo estendida a todos os estados quânticos de um corpo)

$$S = k_B \sum_i [(n_i + 1) \log(n_i + 1) - n_i \log n_i] \quad \text{com} \quad n_i = \frac{1}{e^{\frac{\alpha + \beta E_i}{k_B}} - 1}.$$

Diferenciando com relação às ocupações médias  $n_i$  resulta

$$dS = k_B \sum_i dn_i \log \frac{1 + n_i}{n_i} = k_B \sum_i (\alpha + \beta E_i) dn_i = \alpha dN + \beta dE$$

onde foi usada a primeira das relações (1.5). Essa expressão pode ser comparada com a expressão termodinâmica geral (a volume constante)  $dE = TdS + \mu dN$ , onde  $T$  é a temperatura e  $\mu$  o potencial químico, ou seja  $dS = dE/T - \mu dN/T$ , o que leva às identificações

$$\beta = \frac{1}{T} \quad \text{e} \quad \alpha = -\frac{\mu}{T}$$

de modo que a ocupação média de um estado de um corpo de energia  $E_i$  à temperatura  $T$  e com potencial químico  $\mu$  (cujo valor depende do número total de partículas nas condições consideradas, e portanto da densidade macroscópica do sistema), para um gás ideal de bósons é dada por

$$n_i = \frac{1}{e^{\frac{E_i - \mu}{k_B T}} - 1} \quad (\text{bósons}). \quad (1.6)$$

### 1.2.2 Férmions ideais

O caso de um gás ideal de férmions (completamente polarizado, por simplicidade) pode ser tratado de forma inteiramente análoga[3], mas evidentemente leva a um resultado diferente para  $W$  devido à restrição de que, consistentemente com a antissimetria a imposta neste caso, ocupações múltiplas de estados de um corpo não são permitidas ao distribuir  $N_k$  férmions por  $g_k$  estados de um corpo. O número de estados microscópicos  $w_k$  neste caso corresponde ao número de formas distintas de escolher  $N_k$  dentre  $g_k$  objetos distintos, que é dado simplesmente por um coeficiente binomial

$$w_k = \binom{g_k}{N_k} = \frac{g_k!}{N_k!(g_k - N_k)!} \quad \text{de modo que} \quad W = \prod_k \frac{g_k!}{N_k!(g_k - N_k)!}.$$

É claro que neste caso deve-se ter  $N_k \leq g_k$ , e em particular  $w_k = 1$  para  $N_k = g_k$ . Usando a expressão de Boltzmann para a entropia e efetuando a variação das ocupações com os vínculos relativos ao número total de partículas e à energia total, usando as mesmas aproximações que no caso do gás de bósons, resulta agora que

$$n_i = \frac{1}{e^{\alpha + \beta E_i} + 1} = \frac{1}{e^{\frac{E_i - \mu}{k_B T}} + 1} \quad (\text{f\u00e9rmions}). \quad (1.7)$$

**Exerc\u00edcio 1.1** Implemente passos an\u00e1logos aos usados para a dedu\u00e7\u00e3o feita para o caso de b\u00f3sons para obter o resultado (1.7).

### 1.2.3 Discuss\u00e3o das duas distribui\u00e7\u00f5es

As duas express\u00f5es (1.6) e (1.7) d\u00e3o a distribui\u00e7\u00e3o pelos diferentes estados qu\u00e2nticos de um corpo das  $N$  part\u00edculas bos\u00f4nicas ou fermi\u00f4nicas \u00e0 temperatura  $T$  e com potencial qu\u00edmico  $\mu$ . A sua semelhan\u00e7a formal tende a esconder comportamentos dos sistemas respectivos que podem em determinadas situa\u00e7\u00f5es ser radicalmente diferentes, e que conv\u00e9m portanto tornar mais expl\u00edcitos.

Em primeiro lugar, pode-se ver diretamente que a semelhan\u00e7a formal se traduz em semelhan\u00e7a tamb\u00e9m quantitativa em condi\u00e7\u00f5es tais que *todas* as ocupa\u00e7\u00f5es sejam muito pequenas, isto \u00e9,  $n_i \ll 1$  para todos os estados de um corpo. Essa condi\u00e7\u00e3o implica, de fato, que  $e^{\frac{E_i - \mu}{k_B T}} \gg 1$  tamb\u00e9m para todos os estados de um corpo. Isso pode ser satisfeito para valores do potencial qu\u00edmico  $\mu$  *menores* que a menor das energias  $E_i$  de um corpo, o que faz com que o expoente seja sempre positivo. As ocupa\u00e7\u00f5es tendem ent\u00e3o a ser exponencialmente pequenas, mas podendo levar a densidades significativas em temperaturas n\u00e3o excessivamente baixas. Nesse caso valem as aproxima\u00e7\u00f5es

$$\frac{1}{e^{\frac{E_i - \mu}{k_B T}} - 1} \simeq \frac{1}{e^{\frac{E_i - \mu}{k_B T}} + 1} \simeq e^{-\frac{E_i - \mu}{k_B T}}$$

em que a \u00faltima express\u00e3o reproduz a distribui\u00e7\u00e3o cl\u00e1ssica de Maxwell-Boltzmann, indicando que as propriedades caracter\u00edsticas que distinguem as estat\u00edsticas qu\u00e2nticas, tanto entre si como cada uma delas em rela\u00e7\u00e3o \u00e0 estat\u00edstica cl\u00e1ssica, devem ser procuradas em situa\u00e7\u00f5es que fogem desse limite, e que s\u00e3o discutidas em seguida.

**A. B\u00f3sons ideais.** Neste caso as ocupa\u00e7\u00f5es de estados de um corpo s\u00e3o dadas em geral pela express\u00e3o (1.6). Como os  $n_i$  devem ser todos n\u00e3o negativos, uma primeira condi\u00e7\u00e3o que deve estar satisfeita pelos par\u00e2metros \u00e9

$$e^{\frac{E_i - \mu}{k_B T}} > 1 \quad \text{ou seja} \quad E_i - \mu > 0 \quad \text{para qualquer } i,$$

isto \u00e9, o potencial qu\u00edmico  $\mu$  deve ser sempre *menor* que a menor das energias  $E_i$  de um corpo. Fazendo a escolha usual para a escala de energia segundo a qual essa menor energia seja definida como zero, a condi\u00e7\u00e3o sobre o potencial qu\u00edmico se reduz a  $\mu < 0$ . Essa condi\u00e7\u00e3o \u00e9 muitas vezes expressa em termos da quantidade  $z \equiv e^{\mu/k_B T}$ , chamada *fugacidade*. Em termos dela

$$n_i = \frac{z e^{-\frac{E_i}{k_B T}}}{1 - z e^{-\frac{E_i}{k_B T}}} \quad (1.8)$$

de modo que a ocupação do estado de menor energia  $E_0 \equiv 0$  pode ser escrita simplesmente como

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

mostrando que o intervalo acessível à fugacidade é  $0 < z < 1$ .

Se o número total de partículas no gás é  $N = \sum_i n_i$ , no limite em que a temperatura  $T$  vai a zero todos os  $n_i$ , exceto  $n_0$  que corresponde a  $E_0 = 0$ , tendem também a zero. Desse modo, no limite  $T \rightarrow 0$

$$n_0 = \frac{z}{1-z} \rightarrow N \quad \text{ou seja} \quad z \rightarrow \frac{N}{N+1}.$$

Por outro lado, o número de partículas em todos os estados *excluindo* as que se encontram no estado de menor energia  $E_0 \equiv 0$  é dado em geral por

$$N - n_0 = \sum_{i \neq 0} \frac{z e^{-\frac{E_i}{k_B T}}}{1 - z e^{-\frac{E_i}{k_B T}}} = \sum_{i \neq 0} \frac{1}{e^{\frac{E_i - \mu}{k_B T}} - 1} < \sum_{i \neq 0} \frac{1}{e^{\frac{E_i}{k_B T}} - 1} \equiv N_{\text{sat}}$$

onde a desigualdade decorre do fato de que  $0 < z < 1$ , ou equivalentemente de  $\mu < 0$ . O valor  $N_{\text{sat}}$  da última soma, que majora o número total de partículas em estados que não são o estado de menor energia, foi chamado *número de saturação*[9]. A importância e utilidade dessa definição vem de que

$$N - n_0 < N_{\text{sat}} \quad \text{ou seja,} \quad n_0 > N - N_{\text{sat}}$$

o que significa que  $N - N_{\text{sat}}$  é um *limite inferior* para o número de partículas que devem ocupar o estado de menor energia. Em particular, se (tipicamente para temperaturas suficientemente baixas) o número de saturação for muito ('macroscopicamente') menor que o número total de partículas, então pelo menos a fração 'macroscópica' faltante deve ocupar o estado de um corpo de menor energia. Como se verá em seguida, isso está estreitamente ligado à condensação de Bose-Einstein.

O caso mais simples é o de um gás ideal livre (isto é,  $V_{\text{ext}}(\vec{r}) \equiv 0$  na equação (1.2)) de bósons de massa  $m$  (v. o Apêndice deste capítulo para um outro caso). Aqui é conveniente resolver essa equação de autovalores com condições periódicas de contorno em um volume  $L^3$  para o qual os estados e energias de um corpo são

$$\phi_{\vec{k}}(\vec{r}) = \frac{1}{L^{3/2}} e^{i\vec{k} \cdot \vec{r}} \quad \text{com} \quad \{k_x, k_y, k_z\} = \frac{2\pi}{L} \{n_x, n_y, n_z\}, \quad E_{\vec{k}} = \frac{\hbar^2 k^2}{2m}.$$

Nesse caso, havendo  $N$  bósons no volume  $L^3$  a densidade do gás será  $\rho = N/L^3$  e o número de saturação é dado pela soma

$$N_{\text{sat}} = \sum'_{\{n_i\}} \frac{1}{e^{\frac{\lambda_T^2}{L^2}(n_1^2 + n_2^2 + n_3^2)} - 1} \quad \text{onde} \quad \lambda_T \equiv \frac{2\pi\hbar}{\sqrt{2mk_B T}}$$

é o comprimento de onda de de Broglie para um bóson de energia  $k_B T$ , e o termo  $n_1 = n_2 = n_3 = 0$  é *excluído* da soma. Fazendo  $L$  crescer e mantendo a densidade do gás constante, é sempre possível chegar a uma situação em que  $\lambda_T/L \ll 1$ , e então a soma que define o número de saturação pode ser aproximada por uma integral tridimensional sobre  $\vec{\xi} = \lambda_T \vec{n}/L$

$$N_{\text{sat}} \rightarrow \frac{L^3}{\lambda_T^3} \int' \frac{d^3 \xi}{e^{\xi^2} - 1} = 4\pi \frac{L^3}{\lambda_T^3} \int_{\lambda_T/L}^{\infty} \frac{\xi^2 d\xi}{e^{\xi^2} - 1}.$$

O fator  $L^3/\lambda_T^3$  corresponde à quantidade que funciona como jacobiano nessa transformação, e o limite inferior na integração sobre  $\xi = |\vec{\xi}|$  se deve à exclusão do termo  $\vec{n} = 0$  na soma. Esse resultado permite introduzir uma *densidade de saturação* dada por

$$\rho_{\text{sat}} = \frac{N_{\text{sat}}}{L^3} = 4\pi \frac{1}{\lambda_T^3} \int_{\lambda_T/L}^{\infty} \frac{\xi^2 d\xi}{e^{\xi^2} - 1},$$

que permite estender a idéia de ocupação forçada do estado de um corpo de menor energia às condições do limite termodinâmico, o qual corresponde a fazer  $L^3 \rightarrow \infty$  com densidade  $\rho = N/L^3$  constante. Note que neste limite, tanto  $N$  quanto o número de saturação  $N_{\text{sat}}$  se tornam infinitos, mas de forma a dar uma densidade de saturação finita. A integral remanescente que aparece na última expressão pode ser calculada, no limite termodinâmico, através de uma série de integrações gaussianas usuais (note que no limite termodinâmico  $\lambda_T/L \rightarrow 0$ ):

$$\int_0^{\infty} \frac{\xi^2 d\xi}{e^{\xi^2} - 1} = \int_0^{\infty} \xi^2 \sum_{\nu=1}^{\infty} e^{-\nu \xi^2} d\xi = \frac{\sqrt{\pi}}{4} \sum_{\nu=1}^{\infty} \frac{1}{\nu^{3/2}} \equiv \frac{\sqrt{\pi}}{4} \zeta\left(\frac{3}{2}\right) = \frac{\sqrt{\pi}}{4} 2.612 \dots$$

A última soma corresponde, de fato, à função zeta de Riemann[10]  $\zeta(s)$  calculada para  $s = 3/2$ , cujo valor é  $2.612 \dots$ . O resultado deste cálculo mostra portanto que a densidade de saturação para o gás de bósons no limite termodinâmico é

$$\rho_{\text{sat}} \rightarrow \frac{\pi^{3/2}}{\lambda_T^3} \times 2.612 \dots = 2.612 \dots \left( \frac{mk_B T}{2\pi \hbar^2} \right)^{3/2} \equiv \rho_{\text{sat}}(T).$$

Como  $\rho_{\text{sat}}(T)$  é um limite superior para a fração da densidade total que corresponde a partículas em estados de um corpo que estão *fora* do estado de um corpo de menor energia que *diminui* à medida que a temperatura também diminui. Uma situação crítica se estabelece à temperatura  $T_c$  em que  $\rho_{\text{sat}}$  se torna igual à densidade total  $\rho$  do gás, isto é

$$\rho_{\text{sat}}(T_c) = \rho \quad \text{ou seja} \quad T_c = \frac{2\pi \hbar^2}{mk_B} \left( \frac{\rho}{2.612 \dots} \right)^{2/3} \quad (1.9)$$

De fato, para temperaturas menores que  $T_c$  a densidade de saturação se torna menor que a densidade total, obrigando uma fração finita da densidade total, dada por  $\rho - \rho_{\text{sat}}$ , a se alojar no estado de

um corpo de menor energia, que é neste caso o estado com  $\vec{k} = 0$ . No limite  $T \rightarrow 0$  a densidade de saturação se anula, e toda a densidade do gás deve estar alojada no estado de um corpo de menor energia.

Esta é a versão ‘original’ do processo de condensação descoberto por Einstein em 1924[2] a partir do trabalho estatístico de Bose para o ‘gás de fótons’. Como se vê, a condição para o início do processo de condensação (para um gás ideal!) é caracterizada pela relação (1.9). Re-exprimindo essa relação em termos do comprimento de onda de de Broglie, a condição para a existência de uma fração condensada da densidade total  $\rho$  pode ser escrita como

$$\rho \lambda_T^3 \geq \pi^{3/2} \times 2.612 \dots, \quad (1.10)$$

o que pode ser interpretado como a condição de que haja pelo menos  $\pi^{3/2} \times 2.612 \dots \sim 14.54$  bósons em um volume igual ao cubo do comprimento de onda de de Broglie associado à energia térmica  $k_B T$ , ou alternativamente  $\rho^{1/3} \lambda_T \geq 2.44$ . Esta última quantidade pode ser interpretada como a relação entre o comprimento de onda térmico e a separação média entre os bósons no gás ideal.

**B. Férmions ideais.** As ocupações dos estados de um corpo no caso de um sistema (completamente polarizado) de férmions ideais idênticos, dadas pela expressão (1.7), devem também sempre satisfazer a condição  $n_i \leq 1$  o que no entanto, diferentemente do caso da estatística de Bose-Einstein, não coloca qualquer restrição *a priori* sobre valores admissíveis para o potencial químico  $\mu$ . Como já mencionado, valores negativos de  $\mu$  (numa escala de energia em que o menor autovalor dos estados estacionários de um corpo é definido como zero) e temperaturas não excessivamente baixas incluem o domínio em que a distribuição de ocupações se aproxima da distribuição ‘clássica’ de Maxwell-Boltzmann. A situação fermiônica extrema de um ‘gás de Fermi degenerado’, por outro lado, corresponde a  $\mu > 0$  e temperaturas ‘muito baixas’. Para dar um sentido quantitativo a essa caracterização, e pensando mais uma vez em termos de um espectro discreto de estados de um corpo livres (soluções da equação de autovalores (1.2) com  $V_{\text{ext}}(\vec{r}) \equiv 0$  e condições de contorno periódicas em um volume  $L^3$ ), temperaturas ‘muito baixas’ significa  $k_B T \ll \Delta E$ , sendo  $\Delta E$  a escala característica da diferença entre energias de um corpo consecutivas (e.g.  $\Delta E \sim \hbar^2/2mL^2$ ). Nessas condições, de fato, resulta que

$$n_i \rightarrow \begin{cases} 1 & \text{para } E_i < \mu \\ 0 & \text{para } E_i > \mu \end{cases} \quad \text{para } k_B T \rightarrow 0, \quad (1.11)$$

isto é, todos os estados com  $E_i < \mu$  estão essencialmente ocupados por um férmion, ao passo que os estados com energias maiores estão essencialmente desocupados. A relação entre o número de férmions  $N$  e o potencial químico é então a de que  $N$  é o número de estados de um corpo com energia menor que  $\mu$ . O efeito de uma temperatura não nula (embora ainda baixa no sentido discutido) é claramente a atenuação do degrau abrupto que caracteriza o gás de Fermi ‘completamente degenerado’, eq. (1.11).

O valor de  $\mu$  no limite de temperatura nula é usualmente chamado *energia de Fermi*,  $\epsilon_F$  (outra definição usual é a do *momento de Fermi*  $k_F$ , que consiste no módulo do momento associado à energia de Fermi,  $\epsilon_F = \hbar^2 k_F^2/2m$ ). No caso de um gás de Fermi ideal livre (isto é,  $V(\vec{r}) \equiv 0$  na equação (1.2)) a

energia de Fermi pode ser facilmente relacionada com a densidade do gás em termos da expressão que determina a relação entre  $\mu$  e o número de partículas. De fato, usando a distribuição completamente degenerada (1.11),

$$N = \sum_{E_i < \mu} 1 \longrightarrow \frac{L^3}{(2\pi)^3} \int_{k^2 < \frac{2m\mu}{\hbar^2}} d^3k = \frac{L^3}{2\pi^2} \int_0^{\sqrt{\frac{2m\mu}{\hbar^2}}} k^2 dk = \frac{L^3}{6\pi^2} \left( \frac{2m\mu}{\hbar^2} \right)^{\frac{3}{2}}$$

e portanto

$$\mu \equiv \epsilon_F = \frac{\hbar^2}{2m} (6\pi^2 \rho)^{\frac{2}{3}}. \quad (1.12)$$

Nesse cálculo a soma sobre estados de um corpo foi substituída por uma integral sobre os vetores de onda por meio do jacobiano apropriado, usando condições de contorno periódicas no volume  $L^3$ , como feito no caso do gás de bósons.

A energia total do gás degenerado, por outro lado é dada por

$$E_0 = \sum_{E_i < \mu} E_i \longrightarrow \frac{L^3}{(2\pi)^3} \int_{k^2 < \frac{2m\mu}{\hbar^2}} \frac{\hbar^2 k^2}{2m} d^3k = \frac{L^3}{2\pi^2} \int_0^{\sqrt{\frac{2m\mu}{\hbar^2}}} \frac{\hbar^2 k^4}{2m} dk = \frac{3}{5} N \epsilon_F,$$

ou seja, a energia media por partícula é dada por  $E_0/N = \frac{3}{5} \epsilon_F$  e, portanto, usando o resultado (1.12), proporcional à potência 2/3 da densidade. Isso dá uma relação entre a energia total do gás de Fermi degenerado e o volume  $L^3$  ocupado, mantendo constante a temperatura (zero) e o número de partículas, da qual é possível calcular a pressão exercida pelo gás de Fermi a temperatura zero (chamada *pressão de Fermi*  $P_F$ ):

$$P_F = -\frac{\partial E_0}{\partial L^3} = \frac{3}{5} N \frac{\hbar^2}{2m} \left( 6\pi^2 N \right)^{\frac{2}{3}} \frac{2}{3} \frac{1}{(L^3)^{\frac{5}{3}}} = \frac{2}{5} \rho \epsilon_F.$$

A pressão exercida por um gás ideal de Fermi completamente degenerado (temperatura zero) é portanto positiva e proporcional à potência 5/3 da densidade  $\rho$  no limite termodinâmico. Ela decorre das restrições impostas sobre a ocupação dos estados de um corpo pela antissimetria exigida da função de onda de muitos férmions, a qual tem como uma de suas consequências o ‘princípio de Pauli’. Em comparação com tal situação, a pressão exercida por um gás ideal de Bose completamente degenerado (temperatura zero) é zero no limite termodinâmico.

## 1.3 Apêndice

### 1.3.1 Estados térmicos de um gás de bósons ideais em armadilhas

Um outro exemplo que, pode ser tratado de forma analítica, do uso da expressão geral (1.6) para os números de ocupação de estados quânticos de uma partícula no caso de bósons ideais consiste de um sistema ideal de bósons confinados por um potencial de oscilador harmônico anisotrópico

$$V_{\text{ext}}(\vec{r}) = \frac{m}{2}(\omega_1^2 x^2 + \omega_2^2 y^2 + \omega_3^2 z^2)$$

para o qual as energias de uma partícula são

$$E_i \rightarrow E_{\mathbf{n}} \equiv E_{n_1 n_2 n_3} = \hbar(\omega_1 n_1 + \omega_2 n_2 + \omega_3 n_3)$$

com  $n_1$ ,  $n_2$  e  $n_3$  inteiros não negativos. A escala de energia foi definida de modo que o valor da menor autovalor seja zero. Escrevendo a ocupação em termos da fugacidade  $z \equiv \exp(\mu/k_B T)$  como na eq. (1.8),

$$n_{\mathbf{n}} = \frac{z e^{-\frac{E_{\mathbf{n}}}{k_B T}}}{1 - z e^{-\frac{E_{\mathbf{n}}}{k_B T}}} = \sum_{\nu=1}^{\infty} z^{\nu} e^{-\frac{\nu E_{\mathbf{n}}}{k_B T}}$$

onde o denominador da primeira expressão foi re-escrito como a soma de uma progressão geométrica. O potencial químico  $\mu$  (ou, equivalentemente, a fugacidade  $z$ ) é determinado pela condição subsidiária sobre o número de partículas, isto é

$$N = \sum_{\mathbf{n}} n_{\mathbf{n}} = \sum_{n_1 n_2 n_3} \sum_{\nu=1}^{\infty} z^{\nu} e^{-\frac{\nu \hbar(\omega_1 n_1 + \omega_2 n_2 + \omega_3 n_3)}{k_B T}} = \sum_{\nu=1}^{\infty} z^{\nu} \prod_{i=1}^3 \frac{1}{1 - e^{-\nu \frac{\hbar \omega_i}{k_B T}}}.$$

A última passagem envolveu uma troca na ordem das somas e usou o fato de que cada uma das somas sobre os  $n_i$  é também a soma de uma série geométrica. Esta última relação pode ser usada para obter numericamente o potencial químico (ou a fugacidade) em termos da temperatura para um dado número de partículas  $N$ . No caso de um oscilador isotrópico (i.e.  $\omega_1 = \omega_2 = \omega_3 = \omega$ ) ela se reduz a

$$N = \sum_{\nu=1}^{\infty} \frac{z^{\nu}}{\left(1 - e^{-\nu \frac{\hbar \omega}{k_B T}}\right)^3}. \quad (1.13)$$

Antes de apresentar um exemplo de solução numérica da equação (1.13) para a fugacidade  $z$  como função de  $N$  e  $T$ , é útil estudar o que corresponde, neste da armadilha harmônica isotrópica, ao fenômeno de condensação de Bose-Einstein que foi obtido no caso do gás ideal livre ( $V_{\text{ext}} = 0$ ). Novamente, do fato de que  $z < 1$  é possível relacionar o número de partículas que não ocupa o nível de menor energia com um número de saturação  $N_{\text{sat}}$ :

$$N - n_0 = \sum_{\mathbf{n} \neq 0} n_{\mathbf{n}} < \sum_{\mathbf{n} \neq 0} \frac{1}{e^{\frac{E_{\mathbf{n}}}{k_B T}} - 1} \equiv N_{\text{sat}}$$

Este número de saturação pode ser estimado de forma analítica no caso do oscilador isotrópico, notando que o autovalor  $\hbar \omega n \equiv \hbar \omega(n_1 + n_2 + n_3)$  tem degenerescência  $(n+1)(n+2)/2$ , de modo que

$$N_{\text{sat}} = \frac{1}{2} \sum_{n=1}^{\infty} \frac{(n+1)(n+2)}{e^{\frac{n\hbar\omega}{k_B T}} - 1}. \quad (1.14)$$

Definindo o parâmetro adimensional  $\xi \equiv \hbar\omega/k_B T$  e a variável também adimensional  $x \equiv n\xi$ , quando  $\xi \ll 1$  (isto é, a energia de excitação do oscilador é muito menor que a energia térmica) a soma pode ser estimada em termos de uma integral em  $x$ :

$$N_{\text{sat}} \simeq \frac{1}{2\xi^3} \int_{\xi/2}^{\infty} \frac{(x+\xi)(x+2\xi)}{e^x - 1} dx.$$

Esta integral pode ser calculada separando as três contribuições para o numerador, proporcionais a  $x^2$ ,  $x$  e independente de  $x$  respectivamente. Para as duas primeiras o integrando é regular em  $x = 0$  e o intervalo de integração pode ser estendido até esse ponto:

$$\begin{aligned} \text{a)} \quad & \int_0^{\infty} \frac{x^2 dx}{e^x - 1} = \int_0^{\infty} \sum_{\nu=1}^{\infty} x^2 e^{-\nu x} dx = \sum_{\nu=1}^{\infty} \frac{2}{\nu^2} \int_0^{\infty} e^{-\nu x} dx = \sum_{\nu=1}^{\infty} \frac{2}{\nu^3} = 2 \zeta(3); \\ \text{b)} \quad & 3\xi \int_0^{\infty} \frac{x dx}{e^x - 1} = 3\xi \int_0^{\infty} \sum_{\nu=1}^{\infty} x e^{-\nu x} dx = 3\xi \sum_{\nu=1}^{\infty} \frac{1}{\nu} \int_0^{\infty} e^{-\nu x} dx = 3\xi \sum_{\nu=1}^{\infty} \frac{1}{\nu^2} = 3\xi \zeta(2). \end{aligned}$$

As somas sobre potências recíprocas são dadas em termos de valores da função zeta de Riemann,  $\zeta(3) = 1.202 \dots$  e  $\zeta(2) = 1.6449 \dots$  (v. e.g. ref. [10]). O integrando da terceira integral é singular em  $x = 0$ , o que não permite estender o limite de integração. Ela pode porém ser calculada como

$$\text{c)} \quad 2\xi^2 \int_{\xi/2}^{\infty} \frac{dx}{e^x - 1} = 2\xi^2 \int_{\xi/2}^{\infty} \sum_{\nu=1}^{\infty} e^{-\nu x} dx = 2\xi^2 \sum_{\nu=1}^{\infty} \frac{e^{-\nu\xi/2}}{\nu} = -2\xi^2 \ln(1 - e^{-\xi/2}).$$

Como a validade desses resultados é sujeita à condição  $\xi \ll 1$ , as integrais b) e c) podem ser vistas como pequenas correções à contribuição dominante que provém de a), de modo que a estimativa para o número de saturação no caso da armadilha harmônica isotrópica é

$$N_{\text{sat}} \simeq \frac{\zeta(3)}{\xi^3} = 1.202 \dots \left( \frac{k_B T}{\hbar\omega} \right)^3.$$

A temperatura crítica  $T_c$  à qual o número de saturação se torna igual ao número total de partículas  $N$  é portanto neste caso dada por

$$T_c = \frac{\hbar\omega}{k_B} \left( \frac{N}{1.202 \dots} \right)^{\frac{1}{3}} \quad (1.15)$$

O valor do parâmetro adimensional  $\chi$  usado no cálculo das integrais a), b) e c) acima é, para a temperatura crítica,

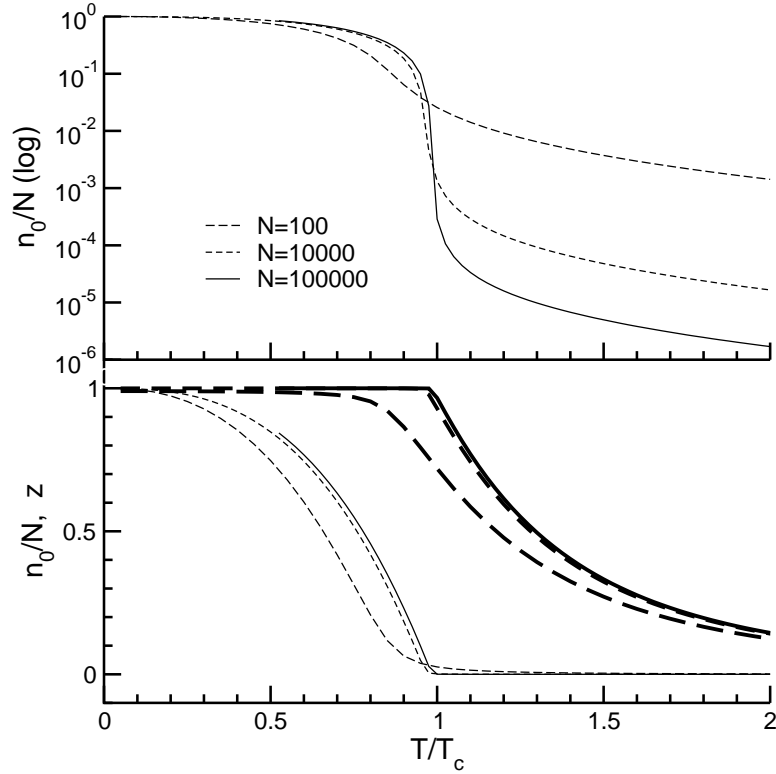


Figura 1.1: Resultados da solução numérica da eq. (1.13): fração de ocupação do estado de menor energia  $n_0/N = z/(1-z)N$  (em escala linear no gráfico inferior, e logarítmica no gráfico superior) e fugacidade  $z$  (gráfico inferior, curvas mais densas) para  $N = 100, 10000$  e  $100000$  bósons em uma armadilha harmônica isotrópica em função da temperatura em unidades da temperatura crítica  $T/T_c$ .

$$\xi_c \equiv \frac{\hbar\omega}{k_B T_c} = \left( \frac{1.202 \dots}{N} \right)^{\frac{1}{3}}$$

o que, para  $N$  não pequeno demais, garante a validade da condição imposta de que  $\xi \ll 1$ .

**Exercício 1.2 (a)** Obtenha a energia de Fermi  $\epsilon_F$  para um sistema completamente polarizado de férmions ideais em um potencial de oscilador harmônico isotrópico de frequência  $\omega$  na situação em que o número de níveis ocupados é muito maior que 1, isto é,  $\epsilon_F/\hbar\omega \gg 1$ . *Sugestão:* definindo a escala de energia de modo que o nível de menos energia tenha energia zero, o número de níveis com energia  $E_n = n\hbar\omega$  é  $g_n = (n+1)(n+2)/2$ .

**(b)** Compare a dependência com a densidade (ou com o número de partículas) das energias de Fermi e das temperaturas críticas respectivamente para gases ideais de Fermi-Dirac e de Bose-Einstein livres e aprisionados em um potencial externo harmônico[24].

Uma comparação da expressão (1.15) para a temperatura crítica do gás ideal de Bose-Einstein em uma armadilha harmônica com a expressão correspondente (1.9) obtida no caso de um gás uniforme mostra uma diferença importante: neste último caso, a dependência da temperatura crítica com o número de partículas e com o volume permite que ela seja escrita em termos apenas da densidade do gás, partículas por unidade de volume. No caso dos bósons na armadilha harmônica, a densidade do sistema não é uniforme, mas pode ser caracterizada pelo parâmetro  $\rho_b \equiv N/b^3$ , sendo  $b = \sqrt{\hbar/m\omega}$  o parâmetro do oscilador. A temperatura crítica neste caso não pode ser expressa em termos desse parâmetro apenas. De fato, escrevendo a eq. (1.15 em termos de  $\rho_b$ ,

$$T_c = \frac{\sqrt{\hbar m \omega}}{k_B} \left( \frac{\rho_b}{1.202 \dots} \right)^{\frac{1}{3}},$$

de modo que fazendo  $\omega \rightarrow 0$  com  $N \rightarrow \infty$  mantendo  $\rho_b$  constante a temperatura crítica vai a zero com  $\omega^{1/2}$ . Nesse sentido, a ‘condensação de Bose-Einstein’ na armadilha harmônica aparece como um fenômeno associado exclusivamente a sistemas finitos. Esta diferença pode ser atribuída em última análise às propriedades dos espectros de estados de uma partícula nos dois casos: no caso da armadilha harmônica, autovalores sucessivos são igualmente espaçados, e a degenerescência aumenta quadraticamente com a energia de excitação (cf. eq. (1.14), enquanto no caso do gás uniforme (tratado com condições periódicas de contorno) tanto os espaçamentos como as degenerescências crescem quadraticamente com a energia de excitação, efetivamente inibindo o papel de excitações térmicas (cf. ref. [17]).

Resultados da solução numérica da equação (1.13) são mostrados na figura 1.1, usando a temperatura crítica  $T_c$  como escala de temperatura para três valores diferentes do número de bósons  $N$ . Esses resultados mostram, em particular, que para  $T/T_c < 1$  os bósons se acumulam no estado de menos energia tanto mais rapidamente quanto maior for o número de partículas.

## Capítulo 2

# Gases não ideais

Este capítulo tem o duplo propósito de discutir a natureza, propriedades e a descrição das interações entre átomos que são relevantes no caso específico de gases ultra-frios e rarefeitos, além de apresentar uma generalização do tratamento estatístico anterior que é aplicável também ao caso de sistemas quânticos não ideais. De fato, a inclusão de interações entre átomos destrói, mesmo no regime ultra-frio, a base sobre a qual se assentou o tratamento das propriedades de gases ideais quânticos em baixas temperaturas, dado no capítulo anterior. A simplicidade daquele tratamento decorre, em última análise, do fato de que toda a informação dinâmica necessária para a sua implementação pode ser obtida de problemas quânticos solúveis ‘de um corpo’. Como visto, graças às hipóteses estatísticas feitas (v. seção 1.2), tal informação se limita ao espectro de soluções da equação de autovalores (1.2), que é uma equação para uma única partícula. A inclusão de interações entre as partículas constituintes do gás, no entanto, acarreta imediatamente a existência de correlações dinâmicas entre elas. Além do problema quântico correspondente não ser solúvel, essa propriedade genérica das soluções também inviabiliza, em princípio, as hipóteses estatísticas que puderam ser adotadas no caso do gás ideal.

### 2.1 Interações e espalhamento átomo-átomo

No tratamento de gases ideais, os átomos figuram como entidades elementares, através de suas variáveis dinâmicas de centro de massa (posição, momento) além de outras propriedades ‘internas’, mas globais, como momento angular atômico total, com seus sub-estados magnéticos. Estritamente falando, a simplicidade dessa ‘elementaridade’ é rompida pela presença de interações entre os átomos, que é de natureza essencialmente eletromagnética e em geral não redutível às variáveis dinâmicas dos átomos enquanto sistemas elementares. O esforço experimental empenhado em viabilizar o estudo e a manipulação de gases atômicos reais ultra-frios se justifica em grande parte pela enorme simplificação trazida pelo efetivo congelamento, nesses sistemas, de graus de liberdade sub-atômicos. De fato, as energias típicas envolvidas nas colisões interatômicas no gás ultra-frio são muito menores que as energias de excitação típicas dos átomos que o constituem, o que os torna, nessas condições, ‘efetivamente

elementares'. Um balizamento quantitativo das temperaturas envolvidas aqui é dado pelo fator de conversão

$$1 \text{ eV} \leftrightarrow 1.16 \times 10^4 \text{ °K}$$

que mostra que, mesmo em temperaturas ambientes, excitações eletrônicas colisionais de átomos em um gás são eventos raros. A escala de energia da estrutura fina dos átomos é porém menor que essa por um fator  $\alpha^2 \equiv (1/137)^2$ , enquanto a da estrutura hiperfina é ainda menor por um fator adicional da ordem  $10^{-3}$ . Se a elementaridade pretendida dos átomos ultra frios deve incluir o congelamento de transições até hiperfinas, o domínio de temperaturas correspondente se situa abaixo de  $\sim 10^{-4}$  °K. Nesse regime ultra-frio um gás não ideal armadilhado por um potencial externo admite uma descrição em termos de um hamiltoniano fenomenológico do tipo

$$H_{\text{UF}} = \sum_i \left( -\frac{\hbar^2 \nabla_i^2}{2m} + V_{\text{ext}}(\vec{r}_i) \right) + \frac{1}{2} \sum_{i,j} v(\vec{r}_i - \vec{r}_j, \dots) \quad (2.1)$$

onde  $v(\vec{r}_i - \vec{r}_j, \dots)$  é um potencial de dois corpos que descreve fenomenologicamente, e de forma suficientemente realística, a interação entre dois átomos 'elementares', com efeitos sobre a dinâmica dos respectivos centros de massa  $\vec{r}_i$  e eventualmente também outras variáveis internas globais, representadas esquematicamente por  $(\dots)$  no argumento de  $v$ .

Os potenciais fenomenológicos  $v(\vec{r}, \dots)$  que descrevem o espalhamento elástico de dois átomos neutros (note que o vetor de posição relativo  $\vec{r}_i - \vec{r}_j$  está agora sendo escrito simplesmente como  $\vec{r}$ ) são potenciais *de curto alcance*, no sentido técnico usado em teoria quântica de espalhamento, isto é, satisfazendo a condição

$$\lim_{r \rightarrow \infty} r v(\vec{r}, \dots) = 0.$$

Isso garante a possibilidade de expandir a amplitude de espalhamento em ondas parciais  $l$ , e de parametrizar a contribuição de cada uma delas em termos de uma defasagem  $\delta_l(k)$  (v. e.g. ref. [11]). Escolhendo a escala de energia da forma usual, que consiste em fazer com que  $\lim_{r \rightarrow \infty} V(\vec{r}, \dots) = 0$ , a relação entre  $k$  e a energia de espalhamento  $E > 0$  no sistema de centro de massa é  $E = \hbar^2 k^2 / 2\mu$ , onde  $\mu$  é a massa reduzida dos dois átomos. No que segue, vamos por simplicidade ignorar efeitos dinâmicos do acoplamento dos graus de liberdade internos dos átomos com o movimento relativo, o que permite escrever a decomposição em ondas parciais da amplitude de espalhamento como

$$f_k(\theta) = \frac{1}{k} \sum_{l=0}^{\infty} (2l+1) e^{i\delta_l(k)} \sin \delta_l(k) P_l(\cos \theta) \quad (2.2)$$

onde  $P_l(\cos \theta)$  são polinômios de Legendre e  $\theta$  é o ângulo de espalhamento no sistema de centro de massa. As seções de choque diferencial e total são dadas respectivamente por

$$\frac{d\sigma}{d\Omega} = |f_k(\theta)|^2 \quad \text{e} \quad \sigma = \int |f_k(\theta)|^2 d\Omega = \frac{4\pi}{k^2} \sum_{l=0}^{\infty} (2l+1) \text{sen}^2 \delta_l(k).$$

Ao contrário da seção de choque diferencial, em que ocorrem efeitos de interferência entre diferentes ondas parciais, a seção de choque total é expressa como uma soma de contribuições independentes devidas a cada uma das ondas parciais, que são limitadas tanto inferiormente (elas não podem ser negativas) quanto superiormente:

$$\sigma = \sum_{l=0}^{\infty} \sigma_l \quad \text{com} \quad \sigma_l = 4\pi \frac{2l+1}{k^2} \text{sen}^2 \delta_l(k), \quad 0 \leq \sigma_l \leq 4\pi \frac{2l+1}{k^2}.$$

Os termos de interferência desaparecem no processo de integração angular, através das propriedades de ortogonalidade dos polinômios de Legendre  $P_l(\theta)$ . O limite superior para a contribuição de cada onda parcial  $l$  decorre da conservação da probabilidade total (por sua vez decorrente do caráter unitário da evolução quântica) e corresponde ao fato simples de que, devido à conservação do momento angular  $l$ , a contribuição de um dado valor de  $l$  para a seção de choque total não pode exceder a sua participação na onda incidente assintótica. Esse limite é chamado *limite de unitariedade*, e é atingido, na onda parcial  $l$ , quando  $\delta_l(k) = \pi/2$ .

As expressões escritas acima na realidade pressupõe a distinguibilidade dos dois átomos envolvidos no processo de espalhamento, que tanto no caso de átomos fermiônicos como bosônicos de momento angular total diferente de zero pode ser devida a diferentes sub-estados magnéticos do momento angular atômico dos dois átomos. No caso de colisões entre átomos idênticos o espalhamento através de um ângulo  $\theta$  é indistinguível do espalhamento através do ângulo  $\pi - \theta$ , de modo que a seção de choque diferencial é dada por

$$\frac{d\sigma}{d\Omega} = |f_k(\theta) + (-1)^s f_k(\pi - \theta)|^2 = \left| \frac{1}{k} \sum_{l=0}^{\infty} (2l+1) e^{i\delta_l(k)} \text{sen} \delta_l(k) [P_l(\cos \theta) + (-1)^s P_l(\cos(\pi - \theta))] \right|^2$$

onde  $s = 0$  para bósons idênticos e  $s = 1$  para férmions idênticos. Esse sinal se deve à troca de papel entre as duas partículas idênticas e à simetria (resp. antissimetria) exigida das amplitudes associadas a bósons (resp. férmions) idênticos. Tendo em conta que  $\cos(\pi - \theta) = -\cos \theta$  e que os polinômios de Legendre  $P_l(\cos \theta)$  têm paridade  $(-1)^l$ , resulta que no caso bosônico (resp. fermiônico) o espalhamento em ondas parciais ímpares (resp. pares) é suprimido pelos requisitos de simetria correspondentes.

A seção de choque integrada em ângulos é agora dada por

$$\sigma = 2\pi \int_0^1 d \cos \theta \frac{d\sigma}{d\Omega} = \frac{4\pi}{k^2} \sum_{l=0}^{\infty} (2l+1) \text{sen}^2 \delta_l(k) [1 + (-1)^{s+l}].$$

De fato, a restrição da integral sobre  $\cos \theta$  ao intervalo  $0, 1$  evita contagem dupla da corrente espalhada; a exclusão de paridades diferentes na soma sobre  $l$  faz com que o integrando seja sempre uma função

par de  $\cos\theta$ , o que permite novamente estender a integração ao intervalo  $-1, 1$  mediante a inclusão de um fator adicional  $1/2$ . A exclusão de termos cruzados envolvendo diferentes ondas parciais se deve mais uma vez às propriedades de ortogonalidade dos polinômios de Legendre.

### 2.1.1 Interação efetiva simples para gases ultra-frios e rarefeitos

Se o alcance do potencial de dois corpos  $v(\vec{r})$  pode ser associado a um escala de distância  $d$ , então para energias muito baixas, no sentido que  $kd \ll 1$ , apenas a onda parcial com  $l = 0$  permanece relevante, no sentido que efeitos centrífugos efetivamente blindam a região com  $r \leq d$ , e portanto a ação do potencial, para valores não nulos do momento angular relativo  $l$ . Isso *não depende* da identidade ou do caráter bosônico ou fermiônico das partículas, e tem como resultado que  $\delta_l(k) \simeq 0$  para  $l > 0$ . No regime ultra-frio de temperaturas, estimado acima, o comprimento de onda de de Broglie é da ordem ou maior que  $10^{-6}$  cm, o que coloca esse regime no domínio essencialmente dominado por espalhamento com  $l = 0$ . No caso de partículas distinguíveis (o que inclui o caso de bósons ou férmions de uma mesma espécie em sub-estados magnéticos diferentes de spin) a seção de choque diferencial se torna independente do ângulo de espalhamento (pois  $P_0(\theta) = 1$ ), e a seção de choque total é dada apenas por

$$\sigma \longrightarrow 4\pi \frac{\text{sen}^2 \delta_0(k)}{k^2}, \quad kd \ll 1.$$

A mesma expressão vale, com um fator 2 adicional, no caso de *bósons* idênticos. No caso de *férmions* idênticos a supressão de ondas parciais pares efetivamente suprime todos os efeitos da interação.

A última expressão torna claro um inconveniente no uso da defasagem  $\delta_0(k)$  para parametrizar o espalhamento em energias muito baixas, agora no sentido mais radical de que  $k \rightarrow 0$ . De fato, se a seção de choque se mantém *finita* nesse limite, necessariamente  $\delta_0(k)$  tende também a zero com  $k$ , independentemente do valor limite da seção de choque. Este valor limite, sendo finito, depende na realidade da taxa com a qual a defasagem  $\delta_0(k)$  tende a zero com  $k$ . Se, para valores suficientemente pequenos de  $k$ ,  $\delta_0(k) = -ak + \mathcal{O}(k^2)$  (o sinal na definição do termo linear é convencional), então

$$\frac{\text{sen}^2 \delta_0(k)}{k^2} \simeq \frac{\delta_0^2(k)}{k^2} \rightarrow a^2, \quad k \rightarrow 0.$$

A quantidade  $a$  (que tem dimensões de comprimento) é chamada *comprimento de espalhamento*, e utilizada (com o sinal convencional introduzido na sua definição) para caracterizar o espalhamento em energias suficientemente próximas de zero para que a aproximação linear da dependência da defasagem com  $k$  seja suficiente. Nesse mesmo limite, a amplitude de espalhamento (2.2) se reduz a

$$f_{k \rightarrow 0}(\theta) = -a, \quad (2.3)$$

o que a identifica, a menos do sinal convencionalmente adotado, com o comprimento de espalhamento. O domínio de valores que pode ser assumido por  $a$  é  $-\infty < a < +\infty$ , e em geral existe uma correlação incompleta entre o sinal de  $a$  associado a um dado potencial de interação e a natureza desse

potencial[11]. De fato, se o potencial é puramente repulsivo, então  $a > 0$ ; um potencial puramente atrativo sem estado ligado (em três dimensões) tem  $a < 0$ ; potenciais que não se enquadram nessas categorias, por outro lado, não permitem uma caracterização genérica do sinal de  $a$ .

**Exercício 2.1** Determine o valor do comprimento de espalhamento  $a$  para os seguintes potenciais  $v(\vec{r})$ : **a)** um potencial repulsivo ‘de esfera dura’ com raio  $r_0$ , isto é

$$v(\vec{r}) = \begin{cases} +\infty & \text{para } |\vec{r}| < r_0 \\ 0 & \text{para } |\vec{r}| \geq r_0 \end{cases};$$

**b)** um potencial ‘quadrado’ repulsivo e finito, dado por

$$v(\vec{r}) = \begin{cases} V_0 > 0 & \text{para } |\vec{r}| < r_0 \\ 0 & \text{para } |\vec{r}| \geq r_0 \end{cases};$$

verifique, neste caso, que o comprimento de espalhamento é sempre positivo, e que fazendo  $v_0 \rightarrow \infty$  se recupera o resultado **a)**; e, finalmente

**c)** um potencial ‘quadrado’ atrativo e finito, dado por

$$v(\vec{r}) = \begin{cases} -V_0 < 0 & \text{para } |\vec{r}| < r_0 \\ 0 & \text{para } |\vec{r}| \geq r_0 \end{cases};$$

verifique, neste caso, que o sinal do comprimento de espalhamento depende do valor da profundidade  $V_0$  do poço quadrado, e que há trocas de sinal que se dão de forma descontínua à medida que  $V_0$  varia.

No limite  $k \rightarrow 0$ , o comprimento de espalhamento  $a$  caracteriza completamente o processo de espalhamento, e portanto o *comportamento assintótico* da função de onda que descreve o movimento relativo do par interagente, no caso de potenciais de curto alcance. Diferentes potenciais  $V(\vec{r})$  aos quais esteja associado o mesmo valor de  $a$  são, nesse limite, equivalentes, embora *apenas* do ponto de vista dos comportamentos assintóticos das respectivas funções de onda relativas que descrevem o processo de espalhamento em energias muito baixas. Mesmo nessas energias, a equivalência *não* se estende à região não assintótica da função de onda relativa, e tampouco a outras propriedades do potencial, como comportamentos de outras ondas parciais, ocorrência ou não de estados ligados, seu número, suas propriedades, etc.

Por outro lado, o valor de  $a$  corresponde, em vista de sua relação com a seção de choque, à escala de distâncias que caracteriza o *alcance da interação*, que em particular pode diferir drasticamente da escala  $d$  que caracteriza o alcance do potencial. Um exemplo simples disso é o espalhamento por um poço de potencial atrativo de raio  $r_0$ , que desempenha nesse caso o papel de  $d$ , e profundidade  $-V_0$ , cujo comprimento de espalhamento pode se tornar arbitrariamente grande em módulo e com qualquer dos dois sinais, mediante ajuste do valor da profundidade (cf. Exercício 2.1). Neste caso particular,

é fácil ver que quando isso acontece o valor de  $-V_0$  é próximo daquele que corresponde ao limite de um estado ligado de energia zero, cuja cauda exponencial na região externa ao potencial se estende indefinidamente. Tais situações correspondem portanto a potenciais de curto alcance que dão lugar a interações de alcance muito mais longo.

Uma outra situação limítrofe interessante é a que corresponde ao limite de unitariedade em que, para energias muito baixas,  $\delta_0(k) \simeq \pi/2$ . Nesse caso, a amplitude de espalhamento se reduz à expressão  $f_k(\theta) \simeq i/k$  que é singular em  $k = 0$  e não envolve uma escala de distâncias associada ao alcance da interação. O interesse deste particular limite provém de sua utilização no contexto da física dos gases frios, a ser discutida pouco mais adiante.

### 2.1.2 Potencial efetivo para o problema não ideal de muitos corpos

Como os efeitos relevantes da interação entre átomos no regime ultra-frio estão associados a processos de espalhamento com valores muito baixos da energia relativa, é possível simplificar o tratamento de gases não ideais frios e rarefeitos substituindo formas possivelmente mais realísticas da interação entre átomos por um *potencial efetivo*, caracterizado *apenas* pelo comprimento de espalhamento, cujo tratamento seja mais simples e conveniente. Essa idéia foi de fato desenvolvida há mais de meio século por Huang e Yang[12]. O potencial efetivo (às vezes chamado *pseudo-potencial*) escolhido é definido por sua ação sobre uma função  $\psi(\vec{r})$  da coordenada relativa entre as duas partículas  $\vec{r}$  através da relação

$$(v\psi)(\vec{r}) \equiv \frac{4\pi\hbar^2 a}{m} \delta(\vec{r}) \left[ \frac{\partial}{\partial r} r\psi(\vec{r}) \right]_{\vec{r}=0} \quad (2.4)$$

onde  $a$  é o comprimento de espalhamento (que pode ser obtido experimentalmente),  $m$  é a massa dos átomos interagentes e  $\delta(\vec{r})$  é a função delta de Dirac. É fácil ver que sempre que a  $\partial\psi(\vec{r})/\partial r$  for regular em  $\vec{r} = 0$  o colchete envolvendo a derivada pode ser substituído simplesmente por  $\psi(\vec{r})$ , isto é, nesses casos o potencial efetivo funciona como um potencial simples de alcance zero. É fácil também obter uma solução de espalhamento *exata* para esse potencial efetivo (v. Apêndice deste capítulo, item **A.**), a qual mostra que ele atua *apenas* na onda parcial  $l = 0$  para qualquer valor de  $k$ , e tem comprimento de espalhamento  $a$ . Além disso, sua amplitude de espalhamento se reduz à que corresponde ao limite de unitariedade da onda parcial  $l = 0$  para  $|a| \rightarrow \infty$ .

Uma outra propriedade desse potencial efetivo, associada ao fato de que ele é expresso em termos do limite da baixa energia da *amplitude de espalhamento* do processo de colisão átomo-átomo é a de que ele reproduz, *na primeira aproximação de Born* a seção de choque de baixa energia expressa em termos do comprimento de espalhamento (v. Apêndice deste capítulo, item **B.**). Na realidade, a sua relação com a amplitude de espalhamento confere a esse potencial efetivo parentesco suficiente com o chamado *operador de transição* associado ao espalhamento átomo-átomo, cuja definição implica, de fato, nesta propriedade[11].

Além de depender das condições de energia que caracterizam o domínio ultra-frio, a adequação do potencial efetivo (2.4) não apenas para um processo de colisão de dois átomos, mas também no

contexto dos gases atômicos como sistemas de muitos corpos, depende crucialmente também do caráter rarefeito do gás, no sentido de que  $\rho |a|^3 \ll 1$ ,  $\rho$  sendo a densidade do gás (em partículas por unidade de volume). De fato, essa quantidade corresponde ao número médio de átomos no volume  $|a|^3$ , que corresponde a um *volume de interação* associado ao potencial átomo-átomo. Essa condição implica que a distância média entre átomos é muito grande na escala da distância de interação dada por  $|a|$ , e as correlações que determinam as propriedades do gás são devidas predominantemente a interações de dois corpos que são bem descritas pelo potencial efetivo no domínio de energias relevante. Ademais, nessas condições, valores positivos de  $a$  tornam a ação do potencial equivalente à de um potencial puramente repulsivo, enquanto valores negativos de  $a$  tornam essa ação equivalente à de um potencial atrativo ‘fraco’, isto é, sem estados ligados.

Desse modo, o modelo padrão para descrever a estrutura microscópica de gases rarefeitos de átomos ultra-frios envolve hamiltonianos com termos de um e de dois corpos dados por

$$H_{\text{ef}} = \sum_i \left( -\frac{\hbar^2 \nabla_i^2}{2m} + V_{\text{ext}}(\vec{r}_i) \right) + \frac{1}{2} \sum_{i,j} \frac{4\pi\hbar^2 a}{m} \delta(\vec{r}_{ij}) \left( \frac{\partial}{\partial r_{ij}} r_{ij} \right) \quad (2.5)$$

com  $\vec{r}_{ij} \equiv \vec{r}_i - \vec{r}_j$  e  $r_{ij} = |\vec{r}_{ij}|$ . No caso de férmions os termos de dois corpos são restritos a pares de partículas com estados magnéticos de spin diferentes (por exemplo, spins anti-paralelos apenas no caso de spin 1/2), o que assegura sua distinguibilidade. Gases em que  $a > 0$  são usualmente ditos ‘com interação repulsiva’, enquanto que gases com  $a < 0$  são ditos ‘com interação atrativa’. É claro porém que a validade mesmo qualitativa de tais designação é estritamente limitada ao regime ultra-frio e diluído apenas.

### 2.1.3 Tratamento variacional de um gás de bósons e o funcional de Gross-Pitaevski

Uma aplicação simples, embora conceitualmente sutil, do hamiltoniano efetivo (2.5) consiste em tratar um gás de bósons ultra-frio diluído em termos de um ‘campo médio efetivo’. Isso pode ser feito através de uma aplicação ingênua do princípio variacional de Ritz aplicado a esse hamiltoniano efetivo, usando como função de onda de prova uma função de onda completamente fatorada e simétrica, dada por

$$\Psi(\vec{r}_1 \cdots, \vec{r}_N) = \prod_{i=1}^N \phi(\vec{r}_i). \quad (2.6)$$

Desse modo, o procedimento variacional consiste em obter a função *de um bóson*  $\phi(\vec{r})$  tal que  $\delta W_{\text{GP}} = 0$ , com

$$W_{\text{GP}} = N \int d^3r \phi^*(\vec{r}) \left[ -\frac{\hbar^2 \nabla^2}{2m} + V_{\text{ext}}(\vec{r}) \right] \phi(\vec{r}) + \frac{N(N-1)}{2} \frac{4\pi\hbar^2 a}{m} \int d^3r |\phi(\vec{r})|^4, \quad (2.7)$$

sob variações  $\delta\phi^*(\vec{r})$  que preservem a normalização dessa função<sup>1</sup>. O funcional  $W_{\text{GP}}$  é o chamado *funcional de Gross-Pitaevski*, e a solução do problema variacional corresponde, como é usual em aproximações de campo médio envolvendo termos de interação de dois corpos, a uma solução da equação não linear

$$\left[ -\frac{\hbar^2 \nabla^2}{2m} + V_{\text{ext}}(\vec{r}) \right] \phi(\vec{r}) + (N-1) \frac{4\pi\hbar^2 a}{m} |\phi(\vec{r})|^2 \phi(\vec{r}) = \mu \phi(\vec{r}) \quad (2.8)$$

chamada equação de Gross-Pitaevski. A quantidade  $\mu$  foi introduzida como um multiplicador de Lagrange para ter em conta a condição de normalização  $\int d^3r |\phi(\vec{r})|^2 = 1$ . Essa quantidade de fato corresponde ao potencial químico, como pode ser visto notando que  $\mu$  é dado pela integral do lado esquerdo da equação (2.8), que por sua vez pode ser expressa em termos do funcional de Gross-Pitaevski (2.7) como

$$\mu \simeq \frac{\partial W_{\text{GP}}}{\partial N}$$

a menos da substituição  $N-1 \rightarrow N - \frac{1}{2}$  no termo de dois corpos, o que é irrelevante para  $N \gg 1$ . No mesmo espírito, o fator  $(N-1)$  é frequentemente escrito apenas como  $N$  na equação (2.8).

O uso do princípio variacional de Ritz é conceitualmente delicado por envolver um hamiltoniano contendo uma interação efetiva de dois corpos, o que de fato descredencia a propriedade de limitação superior da energia que é associada, de outra forma, a esse princípio. No entanto, um resultado importante provado de forma rigorosa em 2002 por Lieb e Seiringer[13] é o de que, sendo  $a > 0$  o comprimento de espalhamento de um potencial *puramente repulsivo* de curto alcance que descreve a interação de dois corpos entre os átomos, no limite em que  $N \rightarrow \infty$  e  $a \rightarrow 0$  de modo que  $Na = \text{constante}$  (chamado *limite de Gross-Pitaevski*) então a função de onda fatorizada (2.6) é uma solução *exata* para o estado fundamental do problema de muitos corpos, com esse potencial repulsivo de dois corpos, sendo  $\phi(\vec{r})$  a função que minimiza o funcional de Gross-Pitaevski. A energia dessa solução é dada pelo valor mínimo do funcional. É importante notar que esse resultado depende crucialmente da presença do potencial efetivo escrito em termos do comprimento de espalhamento, e não do próprio potencial de dois corpos, na definição de  $W_{\text{GP}}$ .

Outra observação relevante é a de que, para  $N \gg 1$ , a função  $\phi(\vec{r})$  que minimiza o funcional de Gross-Pitaevski permanece constante durante o processo de tomar tal limite, dado que a eq. (2.8) envolve apenas a quantidade  $Na$ , a qual permanece constante nesse processo. Apesar de que  $N \rightarrow \infty$ , o que leva portanto a valores infinitos da densidade de partículas  $\rho$ , o sistema pode ser visto como *extremamente diluído* no sentido que  $\rho a^3 \rightarrow 0$ , isto é, o número de partículas no volume de interação  $a^3$  tende a zero. Isso se deve a que  $a = \mathcal{O}(N^{-1})$ , de modo que  $\rho a^3 = \mathcal{O}(N^{-2})$ .

Esse resultado corresponde na realidade à existência de um processo de condensação de Bose-Einstein *completo* no estado fundamental desse sistema, no limite de Gross-Pitaevski. Essa condensação se traduz no fato de que o estado fundamental de muitos corpos, nesse limite, pode ser

---

<sup>1</sup>A ausência de singularidades permite, neste caso, ignorar o processo de regularização incluído através dos parênteses envolvendo uma derivação com relação à coordenada relativa.

descrito por uma única função de onda *de uma partícula*, sendo portanto a quintessência de um estado de muitas partículas de natureza *coletiva*.

#### 2.1.4 Efeitos de muitos corpos da estrutura atômica sobre o comprimento de espalhamento: ressonâncias de Feshbach

Como visto, a simplificação notável que se torna permissível na descrição dos efeitos das interações átomo-átomo em gases ultra-frios e rarefeitos é a sua parametrização em termos do comprimento de espalhamento  $a$  como único parâmetro, o qual, tipicamente, não é calculado, mas sim obtido experimentalmente. Um dos desenvolvimentos cruciais para aumentar a versatilidade desses sistemas como laboratórios para estudar problemas dinâmicos de muitos corpos foi a possibilidade de controlar o valor do comprimento de espalhamento e de alterá-lo de forma essencialmente irrestrita. Desse modo a interação efetiva envolvida no sistema utilizado se torna experimentalmente manipulável.

Como mencionado, nas situações em que o espalhamento pode ser descrito por um potencial fenomenológico que envolve essencialmente as posições dos centros de massa de dois corpos, os valores em princípio possíveis para o comprimento de espalhamento  $a$  se estendem de  $-\infty$  a  $+\infty$ . Tais potenciais, e portanto também os valores de  $a$  associados a eles, são pouco acessíveis a manipulação através do controle de condições experimentais. No entanto, sendo os átomos por sua vez sistemas de muitos corpos, no espalhamento átomo-átomo existem efeitos ligados à dinâmica interna que não podem ser descritos desse modo, que afetam dramaticamente o valor do comprimento de espalhamento e que podem ser manipulados experimentalmente de forma bastante simples. Os fenômenos relevantes neste contexto foram chamados ‘ressonâncias de Feshbach’ no contexto da química quântica em que foram estudados inicialmente, com base no formalismo de colisões complexas desenvolvido anteriormente por Feshbach no contexto de reações nucleares[14]. Neste contexto original, o fenômeno análogo às ‘ressonâncias de Feshbach’ é o das ‘ressonâncias de núcleo composto’ de Niels Bohr. Paralelamente aos trabalhos de Feshbach, a análise desenvolvida por U. Fano a respeito de fenômenos de ‘autoionização’ em física atômica[15] lidou mais uma vez com a mesma situação física, o que levou à denominação revista de ‘ressonâncias de Fano-Feshbach’, utilizada (por exemplo) em trabalho recente de revisão[16].

O mecanismo básico que permite manipular experimentalmente o comprimento de espalhamento é ilustrado na figura 2.1. Ele envolve (pelo menos) a intervenção de um canal inelástico, em que os átomos envolvidos na colisão possuem assintoticamente uma energia de excitação  $\Delta E$  relativamente ao canal elástico, em que os átomos se encontram assintoticamente em seus estados fundamentais. Para energias de espalhamento  $\varepsilon < \Delta E$ , portanto, o canal inelástico é um *canal fechado*. Quando existe, no canal inelástico, um estado ligado com energia  $\varepsilon_0 < \Delta E$ , e quando esse estado ligado é acoplado ao canal elástico através de uma amplitude  $g$ , existe a possibilidade de que, no processo de colisão em energias  $\varepsilon < \Delta E$ , os átomos sejam transferidos do canal elástico para o estado ligado no canal fechado pela ação desse acoplamento. Esse estado ligado pode por sua vez decair voltando através do mesmo acoplamento ao canal elástico. Em consequência disso, a presença do estado ligado no canal fechado dá lugar a uma *ressonância* no canal elástico, o que acarreta, em particular, um aumento de  $\pi$  na defasagem da onda parcial envolvida. Este aumento é *adicional* à defasagem de fundo devida

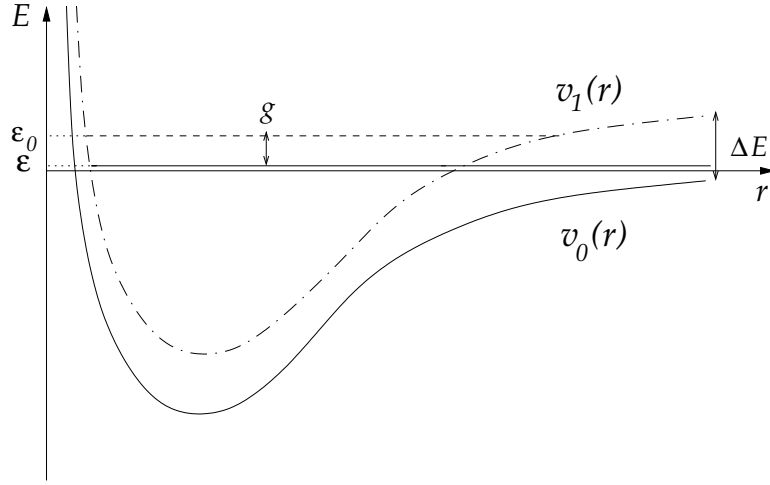


Figura 2.1: Mecanismo básico para uma ‘ressonância de Feshbach’:  $v_0(r)$  (curva cheia) corresponde ao potencial interatômico com os átomos em seu estado interno normal (canal aberto),  $\varepsilon$  é a energia de espalhamento;  $v_1(r)$  (curva traço-ponto) corresponde a um potencial interatômico com o estado internos dos átomos modificado, com uma energia de excitação  $\Delta E$  na região assintótica. À energia de espalhamento  $\varepsilon$ , por razões energéticas os dois átomos não podem se separar com os estados internos modificados (canal fechado). Nesse canal, existe um estado ligado (tracejado) à energia  $\varepsilon + \varepsilon_0$ ,  $\varepsilon_0 < \Delta E$ , acessível a partir do canal aberto através de um acoplamento com amplitude  $g$ . Esse mesmo acoplamento permite que os dois átomos se separem voltando ao canal aberto.

apenas ao espalhamento não ressonante dominado pelo canal elástico, cuja variação com a energia é comparativamente muito mais lenta. De fato, o intervalo  $\Gamma$  de energia em que se dá o aumento ressonante de  $\pi$  está ligado à vida média  $\tau$  do sistema no estado ligado existente no canal fechado através da ‘relação de incerteza energia-tempo’  $\Gamma\tau \sim \hbar$  e é então tanto *menor* quanto menor for o acoplamento  $g$  entre os canais.

Os casos relevantes para sistemas de átomos ultra-frios envolvem energias  $\varepsilon$  próximas de zero e portanto basicamente apenas a onda parcial  $l = 0$ . A dependência resultante da defasagem  $\delta_0(k)$  com a energia de espalhamento  $\varepsilon = \hbar^2 k^2 / 2\mu$  é dada por

$$e^{2i\delta_0(k)} = e^{2i\delta_f(k)} \left( \frac{\varepsilon - \tilde{\varepsilon}_0 - i\frac{\Gamma}{2}}{\varepsilon - \tilde{\varepsilon}_0 + i\frac{\Gamma}{2}} \right) \equiv e^{2i\delta_f(k)} e^{2i\delta_R(k)}$$

onde  $\tilde{\varepsilon}_0$  é a posição da ressonância (ligeiramente deslocada da posição ‘nominal’  $\varepsilon_0$  do estado ligado no canal fechado devido a efeitos do acoplamento  $g$  ao canal aberto) e  $\Gamma$  é a largura da ressonância. De fato, essa largura depende da energia  $\varepsilon$  (ou, equivalentemente, de  $k$ ) e pode ser expressa, de forma *exata*, sob a forma da ‘regra áurea’ de Fermi, que é a expressão perturbativa para a probabilidade de transição por unidade de tempo sob a ação de uma perturbação constante

$$\Gamma(k) = 2\pi \int \frac{d^3k'}{(2\pi)^3} |\langle \phi_1 | g | \chi_{0k'} \rangle|^2 \delta\left(\frac{\hbar^2}{2\mu}(k^2 - k'^2)\right).$$

Aqui  $\phi_1$  é a função de onda que descreve o estado ligado no canal fechado e  $\chi_{0k'}$  é uma função de onda de espalhamento no canal elástico desacoplado do estado ligado no canal fechado e à energia  $\varepsilon' = \hbar^2 k'^2 / 2\mu$ . No limite de baixas energias para  $\varepsilon$ , em que apenas a onda parcial  $l = 0$  contribui para o espalhamento, é possível mostrar que a largura  $\Gamma(k)$  se anula linearmente com  $k$ , isto é,  $\Gamma \simeq 2\gamma k$ , sendo a *largura reduzida*  $\gamma$  essencialmente independente da energia. A parte ressonante  $\delta_R$  da defasagem é então dada por

$$\tan \delta_R = -\frac{\Gamma/2}{\varepsilon - \varepsilon_0} \simeq -\frac{\gamma k}{\varepsilon - \varepsilon_0}.$$

Resta agora extrair desse resultado o efeito da ressonância sobre o comprimento de espalhamento  $a$ . Para isso basta especializar o resultado para o limite  $k \rightarrow 0$  e usar a definição de  $a$ :

$$\begin{aligned} a \equiv a_f + a_R &= -\lim_{k \rightarrow 0} \frac{1}{k} \sin \delta_0(k) \simeq -\lim_{k \rightarrow 0} \frac{1}{k} \delta_0(k) = -\lim_{k \rightarrow 0} \frac{1}{k} [\delta_f(k) + \delta_R(k)] = \\ &= a_f + \lim_{k \rightarrow 0} \frac{1}{k} \tan^{-1} \frac{\gamma k}{\varepsilon - \varepsilon_0} = a_f - \frac{\gamma}{\varepsilon_0}, \end{aligned}$$

onde  $a_f$  é a contribuição do espalhamento elástico ‘de fundo’ para o comprimento de espalhamento, enquanto a contribuição da ressonância é dada por  $a_R$ . As quantidades relevantes para a contribuição ressonante são portanto a largura reduzida  $\gamma$  da ressonância, cujas dimensões são energia  $\times$  comprimento, e a *dessintonia*  $\varepsilon_0$ , que aparece no denominador e é distância em energia a que a ressonância se situa do limiar elástico  $\varepsilon = 0$ .

O controle experimental sobre o valor do comprimento de espalhamento é exercido através do controle da dessintonia  $\varepsilon_0$ . Isso é tornado possível pela existência de uma diferença  $\Delta\mu$  entre os momentos magnéticos dos estados atômicos internos no canal elástico e no canal fechado, o que permite que a dessintonia seja modificada através dos deslocamentos Zeeman devidos a um campo magnético externo de magnitude  $B$ . A dessintonia modificada é, no regime linear, dada por

$$\varepsilon_B = \varepsilon_0 + \Delta\mu B$$

com o que o comprimento de espalhamento em presença da ressonância se torna uma função de  $B$  dada por

$$a = a_f - \frac{\gamma}{\varepsilon_0 + \Delta\mu B} = a_f \left(1 + \frac{\Delta_B}{B_0 - B}\right) \quad \text{com} \quad \Delta_B \equiv \frac{\gamma}{a_f \Delta\mu} \quad \text{e} \quad B_0 \equiv -\frac{\varepsilon_0}{\Delta\mu}.$$

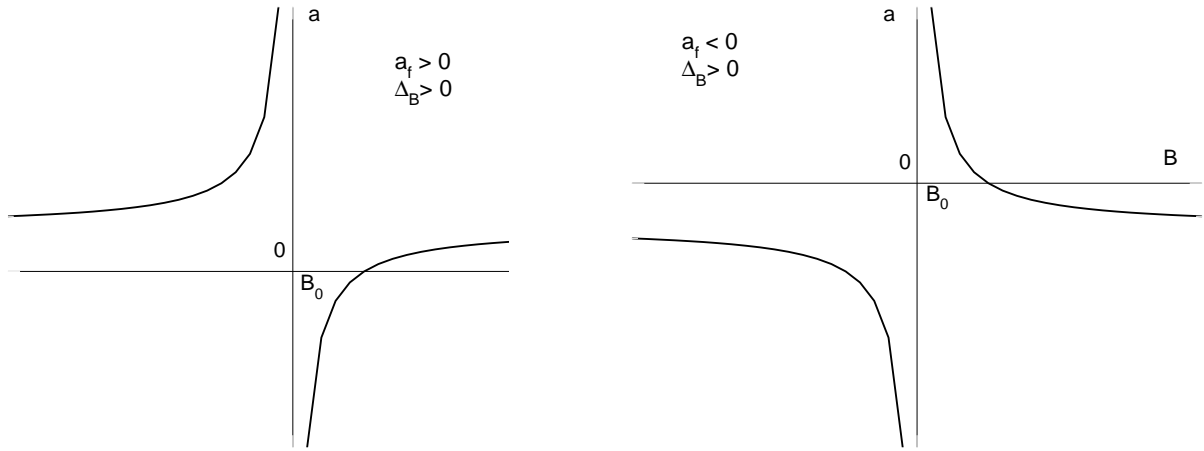


Figura 2.2: Esquerda: comportamento típico do comprimento de espalhamento  $a$  perto da ressonância quando  $a_f > 0$  e  $\Delta_B > 0$ , como é o caso para a ressonância em  $B_0 \simeq 907$  G em  $^{23}\text{Na}$ . Direita: comportamento típico para  $a_f < 0$  e  $\Delta_B > 0$ , como é o caso para a ressonância em  $B_0 \simeq 156$  G em  $^{85}\text{Rb}$ .

Comportamentos típicos do comprimento de espalhamento são ilustrados qualitativamente na figura 2.2 para dois casos em que  $\Delta_B > 0$  e em que o comprimento de espalhamento de fundo  $a_f$  é positivo e negativo, respectivamente. Nos dois casos existe um valor  $B > B_0$  do campo magnético que anula o comprimento de espalhamento  $a$ . Para esse valor do campo, na medida da adequação da descrição através da interação efetiva, o gás se comporta como um gás ideal. Por outro lado, para  $B = B_0$  a interação efetiva corresponde ao limite de unitariedade, em que o gás não pode ser considerado rarefeito no sentido adotado anteriormente, que corresponde à condição  $\rho a^3 \ll 1$ .

## 2.2 Mecânica estatística de gases não ideais

### 2.2.1 Descrição de estados quânticos por matrizes densidade

Estados térmicos de sistemas quânticos de muitas partículas não podem em geral ser descritos por estados quânticos puros, representados (por exemplo) por funções de onda de muitos corpos. A razão disso é que os estados térmicos envolvem na realidade uma distribuição *incoerente* sobre uma variedade de diferentes estados puros possíveis. A qualificação *incoerente* indica, neste contexto, a inexistência de efeitos de interferência quântica entre diferentes estados puros envolvidos na caracterização do estado térmico.

Existe no entanto uma generalização simples da caracterização de estados quânticos que é suficientemente geral para isso. Sendo uma generalização, ela permite também a descrição de estados quânticos puros como caso particular, além de permitir uma representação simples de distribuições

incoerentes que podem ser usadas no contexto de estados térmicos.

A generalização consiste na introdução da idéia de *matrizes e operadores densidade*. No caso de estados puros, que podem também ser descritos em termos de funções de onda  $\psi(\vec{r}_1, \dots, \vec{r}_N)$ , a matriz densidade é definida como

$$\rho(\vec{r}_1, \dots, \vec{r}_N; \vec{r}'_1, \dots, \vec{r}'_N) \equiv \psi(\vec{r}_1, \dots, \vec{r}_N)\psi^*(\vec{r}'_1, \dots, \vec{r}'_N). \quad (2.9)$$

Na realidade, a função de onda pode ser interpretada (à la Dirac) como o produto escalar complexo de um vetor de estado  $|\psi\rangle$  com o vetor de estado  $|\vec{r}_1, \dots, \vec{r}_N\rangle$ , autovetor (impróprio) dos operadores de posição com autovalores  $\vec{r}_1, \dots, \vec{r}_N$ , isto é

$$\psi(\vec{r}_1, \dots, \vec{r}_N) = \langle \vec{r}_1, \dots, \vec{r}_N | \psi \rangle$$

de modo que a matriz densidade (2.9) pode ser vista como a matriz (contínua) que representa o *operador densidade*  $\hat{\rho} \equiv |\psi\rangle\langle\psi|$  na base dos autovetores  $|\vec{r}_1, \dots, \vec{r}_N\rangle$ .

Da propriedade de normalização das funções de onda segue imediatamente que

$$\begin{aligned} \text{a)} \quad & \int d^3r_1 \dots \int d^3r_N \rho(\vec{r}_1, \dots, \vec{r}_N; \vec{r}_1, \dots, \vec{r}_N) = 1, \\ \text{b)} \quad & \int d^3r'_1 \dots \int d^3r'_N \rho(\{\vec{r}_i\}; \{\vec{r}'_i\}) \rho(\{\vec{r}'_i\}; \{\vec{r}_i\}) = \rho(\{\vec{r}_i\}; \{\vec{r}'_i\}); \end{aligned}$$

por outro lado, da definição da matriz densidade segue ainda que

$$\text{c)} \quad \rho(\vec{r}_1, \dots, \vec{r}_N; \vec{r}'_1, \dots, \vec{r}'_N) = \rho^*(\vec{r}'_1, \dots, \vec{r}'_N; \vec{r}_1, \dots, \vec{r}_N).$$

A propriedade a) pode ser expressa de forma mais geral como uma propriedade do *traço* do operador densidade, isto é  $\text{Tr}[\hat{\rho}] = 1$ . O traço é definido em termos de uma base ortonormal  $\{|n\rangle\}$  qualquer como

$$\text{Tr}[\hat{\rho}] \equiv \sum_n \langle n | \hat{\rho} | n \rangle,$$

que, como pode ser facilmente verificado, não depende da base ortonormal escolhida. A propriedade a) nada mais é, de fato, que o traço calculado na representação dos autovetores impróprios dos operadores de posição.

A propriedade b) corresponde à *idempotência* da matriz densidade, uma propriedade que se estende também imediatamente à idempotência do operador densidade:

$$\hat{\rho}^2 = |\psi\rangle\langle\psi|\psi\rangle\langle\psi| = |\psi\rangle\langle\psi| = \hat{\rho}.$$

A propriedade c), por outro lado, afirma o caráter hermiteano da matriz (ou do operador) densidade, de modo que ele pode ser diagonalizado em termos de uma base ortonormal de autovetores (ou autofunções). A propriedade de idempotência implica então que os autovalores possíveis são apenas 0 e 1, enquanto a propriedade referente ao valor do traço implica a existência de um único autovalor 1. De fato o operador densidade, na forma em que foi definido, é um operador de projeção sobre o estado normalizado  $|\psi\rangle$ , a partir do qual foi definido. Esta propriedade permite, em particular, obter o vetor de estado (ou a função de onda) correspondente a um operador densidade idempotente dado<sup>2</sup>.

A generalização da definição de operadores ou matrizes densidade que permite o tratamento de estados mistos como são, em particular, os estados térmicos consiste simplesmente em substituir a condição de idempotência pela condição mais fraca de não negatividade, mantendo as condições de normalização do traço e de hermiticidade. A não negatividade significa que os autovalores de  $\hat{\rho}$  (cuja soma deve ser 1 pela condição imposta sobre o traço) podem ser positivos ou nulos, mas *não negativos*. Nesse caso, a propriedade de hermiticidade permite resolver o problema de autovalores

$$\hat{\rho}|\chi_n\rangle = \lambda_n|\chi_n\rangle, \quad \lambda_n \geq 0, \quad \sum_n \lambda_n = 1$$

e, além disso, escrever o operador densidade em forma diagonal, na base de seus próprios autovetores, como

$$\hat{\rho} = \sum_n |n\rangle\lambda_n\langle n|.$$

Essa forma é uma generalização clara dos operadores densidade idempotentes que correspondem a estados quânticos puros, que podem ser descritos por um vetor de estado. Neste caso geral pode haver porém a participação de uma variedade de vetores de estado diferentes  $|\chi_n\rangle$ , que são autovetores do operador densidade, com *probabilidades* dadas pelos respectivos autovalores  $\lambda_n$ .

O caráter *incoerente* dos estados quânticos generalizados definidos por operadores (ou matrizes) densidade não idempotentes pode ser ilustrado calculando o valor médio de um observável genérico  $\hat{O}$  nesses estados quânticos. Esse valor médio é calculado através de um traço como

$$\langle \hat{O} \rangle \equiv \text{Tr} \hat{O} \hat{\rho}.$$

De fato, usando o fato de que o traço não depende da base ortonormal usada para calculá-lo usando os autovetores do próprio operador densidade,

$$\text{Tr} \hat{\rho} \hat{O} = \sum_n \langle \chi_n | \hat{\rho} \hat{O} | \chi_n \rangle = \sum_n \lambda_n \langle \chi_n | \hat{O} | \chi_n \rangle,$$

---

<sup>2</sup>A correspondência entre operadores ou matrizes densidade idempotentes e vetores de estado se dá a rigor a menos de um fator de fase global arbitrário. A mesma ambiguidade existe, é claro, na descrição de um estado quântico por uma função de onda.

isto é, o resultado é uma soma incoerente de valores médios quânticos nos estados  $|\chi_r\rangle$ , com pesos dados pelas probabilidades  $\lambda_n$ . Esse resultado mostra ao mesmo tempo que, no caso em que o operador densidade seja idempotente (e haja portanto um único autovalor diferente de zero e igual a 1), esse traço reproduz a expressão usual para o valor médio de  $\hat{O}$ . É imediato verificar, a partir da definição do traço, que  $\text{Tr}[\hat{O}\hat{\rho}] = \text{Tr}[\hat{\rho}\hat{O}]$ , e que essa propriedade se estende para permutações cíclicas do produto de um número qualquer de operadores.

**Exercício 2.2** Verifique as afirmações acima.

A descrição de estados térmicos de gases quânticos não ideais é bastante simplificada, tecnicamente, quando o número de partículas não é tomado como sendo fixado de antemão, como suposto até aqui, mas é tratado também como uma variável dinâmica flutuante e com valor médio controlado. Para acomodar essa extensão adicional é preciso recorrer à linguagem dita de ‘segunda quantização’, ou a uma formulação ‘em termos de campos quantizados’, em que os vetores de estado pertencem a um novo espaço, usualmente chamado ‘espaço de Fock’, e o número de partículas corresponde à intensidade dos campos quantizados, e portanto de fato aparece como uma variável dinâmica (v. e.g. ref. [11], Cap 7). O caráter bosônico ou fermiônico das partículas, por outro lado, é tratado algebricamente, em termos de relações de comutação ou de anticomutação impostas sobre os operadores de campo quantizados. A forma mais conveniente de descrever estados térmicos de gases quânticos não ideais é, portanto, através de operadores densidade hermiteanos, não negativos e de traço 1 no espaço de Fock.

### 2.2.2 Operador densidade de equilíbrio

A maneira corrente de formular o problema da determinação dos estados térmicos de equilíbrio de um sistema quântico não ideal envolve portanto a determinação de um operador densidade  $\hat{\rho}$  que maximize a entropia do sistema com vínculos impostos sobre os valores médios da energia e do número de partículas. Esses valores médios são expressos em termos do hamiltoniano  $\hat{H}$  que descreve o sistema no espaço de Fock e do operador número de partículas  $\hat{N}$  respectivamente como

$$\langle \hat{H} \rangle = \text{Tr} \hat{\rho} \hat{H} = \sum_n \lambda_n \langle \chi_n | \hat{H} | \chi_n \rangle \quad \text{e} \quad \langle \hat{N} \rangle = \text{Tr} \hat{\rho} \hat{N} = \sum_n \lambda_n \langle \chi_n | \hat{N} | \chi_n \rangle.$$

A entropia, por outro lado, é expressa em termos da fragmentação do traço do operador densidade pelos seus diferentes autovetores como

$$S = -k_B \text{Tr} \hat{\rho} \ln \hat{\rho} = -k_B \sum_n \lambda_n \ln \lambda_n. \quad (2.10)$$

Na realidade essa expressão generaliza a que foi usada no caso do gás ideal para situações em que os estado envolvidos não são igualmente prováveis. Para ver isso basta notar que, num caso em que se tenha  $W$  estados com probabilidades iguais  $1/W$  ela se reduz a  $S \rightarrow k_B \ln W$ .

A maximização da entropia com essas condições subsidiárias envolve a determinação dos estados ortonormais  $|\chi_n\rangle$  bem como suas respectivas probabilidades, dadas pelos autovalores  $\lambda_n$ . Isso envolve o problema variacional

$$\delta \left( -k_B \sum_n \lambda_n \ln \lambda_n - \beta \sum_n \lambda_n \langle \chi_n | \hat{H} | \chi_n \rangle - \alpha \sum_n \lambda_n \langle \chi_n | \hat{N} | \chi_n \rangle - \gamma \sum_n \lambda_n + \sum_n \eta_n \langle \chi_n | \chi_n \rangle \right) = 0 \quad (2.11)$$

em que a variação envolve tanto os estados  $|\chi_n\rangle$  quanto as respectivas probabilidades  $\lambda_n$ . Os dois últimos termos no colchete em (2.11) têm em conta a normalização do traço e a normalização de cada um dos estados  $|\chi_n\rangle$  respectivamente.

A variação de  $\langle \chi_n |$  leva à equação de autovalores

$$\lambda_n (\beta \hat{H} + \alpha \hat{N}) |\chi_n\rangle = \eta_n |\chi_n\rangle \quad \text{ou} \quad (\beta \hat{H} + \alpha \hat{N}) |\chi_n\rangle = \epsilon_n |\chi_n\rangle \quad \text{com} \quad \epsilon_n \equiv \frac{\eta_n}{\lambda_n}$$

que mostra que os autovetores de  $\hat{\rho}$  são também autovetores de  $\beta \hat{H} + \alpha \hat{N}$ , e que portanto esses dois operadores são simultaneamente diagonais.

A variação de  $\lambda_n$ , por outro lado, dá

$$k_B (\ln \lambda_n + 1) + \langle \chi_n | (\beta \hat{H} + \alpha \hat{N}) | \chi_n \rangle + \gamma = 0 \quad \text{ou seja} \quad k_B (\ln \lambda_n + 1) + \epsilon_n + \gamma = 0. \quad (2.12)$$

Esta última relação dá imediatamente

$$\lambda_n = e^{-1 - \frac{\gamma}{k_B}} e^{-\frac{\epsilon_n}{k_B}}$$

O multiplicador de Lagrange  $\gamma$  deve ser determinado pela condição de normalização do traço de  $\hat{\rho}$ , o que leva imediatamente ao resultado

$$\lambda_n = \frac{e^{-\frac{\epsilon_n}{k_B}}}{\sum_n e^{-\frac{\epsilon_n}{k_B}}} \quad \text{donde} \quad \hat{\rho} = \sum_n |\chi_n\rangle \lambda_n \langle \chi_n| = \frac{\sum_n |\chi_n\rangle e^{-\frac{\epsilon_n}{k_B}} \langle \chi_n|}{\sum_n e^{-\frac{\epsilon_n}{k_B}}}$$

Finalmente, tanto o numerador como o denominador dessa expressão podem ser expressos em termos do operador  $\beta \hat{H} + \alpha \hat{N}$  e dos autovetores  $|\chi_m\rangle$ . De fato, o numerador pode ser imediatamente reconhecido como sendo dado pelo operador  $\exp[-(\beta \hat{H} + \alpha \hat{N})/k_B]$ , enquanto que o denominador é o traço desse mesmo operador. O operador densidade de equilíbrio é portanto dado por

$$\hat{\rho} = \frac{e^{-\frac{\beta \hat{H} + \alpha \hat{N}}{k_B}}}{\text{Tr} \left( e^{-\frac{\beta \hat{H} + \alpha \hat{N}}{k_B}} \right)}$$

O significado dos multiplicadores de Lagrange  $\alpha$  e  $\beta$  pode ser obtido usando a equação (2.12) e o resultado obtido para  $\lambda_n$  para calcular a entropia em termos da expressão (2.10), o que leva ao resultado

$$S = k_B + \gamma + \beta \text{Tr} \hat{H} \hat{\rho} + \alpha \text{Tr} \hat{N} \hat{\rho}.$$

Essa expressão deve ser comparada com a relação termodinâmica  $S = -(\Omega - U + \mu N)/T$ , onde  $\Omega$  é o grand-potencial,  $\mu$  é o potencial químico,  $N$  é o número de partículas,  $U$  é a energia interna e  $T$  é a temperatura. Essa comparação mostra então que

$$k_B + \gamma = \frac{\Omega}{T}, \quad \beta = \frac{1}{T} \quad \text{e} \quad \alpha = -\frac{\mu}{T}.$$

Usando essas identificações a expressão final para o operador densidade de equilíbrio térmico é

$$\hat{\rho} = \frac{e^{-\frac{1}{k_B T}(\hat{H} - \mu \hat{N})}}{\text{Tr} \left( e^{-\frac{1}{k_B T}(\hat{H} - \mu \hat{N})} \right)}. \quad (2.13)$$

Essa expressão se aplica tanto a um sistema de muitos bósons quanto a um de muitos férmions, a distinção entre esses dois casos correndo por conta das propriedades algébricas de comutação ou de anticomutação impostas sobre os operadores de campo em termos dos quais o hamiltoniano  $\hat{H}$  e o operador número  $\hat{N}$  devem ser expressos. É claro também que o cálculo efetivo desse operador densidade envolve em geral toda a complexidade de determinar o espectro de um sistema não ideal de muitos corpos, e é portanto completamente inviável. No caso particular de sistemas ideais, no entanto, em que não há interações mútuas entre as partículas no hamiltoniano  $\hat{H}$ , o operador densidade (2.13) pode ser calculado explicitamente em termos das autofunções e autovalores de uma partícula. Os resultados reproduzem os que foram obtidos de outro modo no capítulo anterior (v. ref. [17], seção 1.2 e seção 2.2.4 abaixo).

### 2.2.3 Subsistemas, matrizes densidade reduzidas

Operadores (ou matrizes) densidade permitem também a descrição do estado quântico de *subsistemas* de um sistema quântico dado. No caso de sistemas de muitas partículas idênticas, os subsistemas de interesse são os constituídos por um subconjunto das partículas constitutivas do sistema, que pode se reduzir até uma única partícula. Neste caso, a indistinguibilidade das partículas torna irrelevante a escolha das partículas consideradas como subsistema.

Se o estado de um sistema de muitas partículas idênticas é descrito por uma matriz densidade idempotente da forma (2.9), o valor médio da energia cinética  $\hat{K} = -\sum_{i=1}^N \hbar^2 \nabla_i^2 / 2m$  (tomada aqui apenas como exemplo típico de um operador de um corpo) é dado por

$$\begin{aligned}
\langle \hat{K} \rangle = \text{Tr}[\hat{K}\rho] &= \sum_{i=1}^N \int d^3r_1 \cdots \int d^3r_N \left( -\frac{\hbar^2 \nabla_i^2}{2m} \psi(\vec{r}_1, \dots, \vec{r}_N) \right) \psi^*(\vec{r}_1, \dots, \vec{r}_N) = \\
&= N \int d^3r_1 \int d^3r_2 \cdots \int d^3r_N \left( -\frac{\hbar^2 \nabla_1^2}{2m} \psi(\vec{r}_1, \dots, \vec{r}_N) \right) \psi^*(\vec{r}_1, \dots, \vec{r}_N) = \\
&= \int d^3r \left( -\frac{\hbar^2 \nabla^2}{2m} \rho^{(1)}(\vec{r}, \vec{r}') \right)_{\vec{r}'=\vec{r}} = \text{Tr}[\hat{K}^{(1)}\rho^{(1)}]
\end{aligned}$$

com as definições

$$\hat{K}^{(1)} \equiv -\frac{\hbar^2 \nabla^2}{2m} \quad \text{e} \quad \rho^{(1)}(\vec{r}, \vec{r}') \equiv N \int d^3r_2 \cdots \int d^3r_N \rho(\vec{r}, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_N; \vec{r}', \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_N). \quad (2.14)$$

A menos do fator  $N$ , esta última é de fato um traço *parcial* da matriz densidade  $\rho$ , tomado sobre as  $N - 1$  variáveis  $\vec{r}_2$  a  $\vec{r}_N$ , e é chamada *matriz densidade reduzida de um corpo* do sistema cujo estado é dado em termos de  $\rho$ . A escolha das variáveis sobre as quais o traço parcial é tomado é irrelevante, em vista da indistinguibilidade das partículas<sup>3</sup>. A matriz densidade reduzida de um corpo  $\rho^{(1)}(\vec{r}, \vec{r}')$  é suficiente para calcular o valor médio de qualquer operador de um corpo e, nesse sentido, descreve completamente as propriedades de um corpo do sistema considerado. A normalização adotada para a matriz densidade reduzida de um corpo é  $\text{Tr} \rho^{(1)} = N$ , o número total de partículas no sistema.

É claro, por outro lado, que a matriz densidade reduzida  $\rho^{(1)}(\vec{r}, \vec{r}')$  é hermiteana. No entanto, em geral ela não será idempotente, apesar de que a matriz densidade de partida, que tem a forma (2.9), é idempotente (isto pode de fato ser facilmente verificado por meio de um contra-exemplo, como a matriz densidade construída a partir de  $\psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2) = [u(\vec{r}_1)v(\vec{r}_2) \pm u(\vec{r}_2)v(\vec{r}_1)]/\sqrt{2}$  com as funções  $u$  e  $v$  ortogonais e normalizadas). Ela será porém sempre *não negativa*. Para verificar isto basta notar que a não negatividade é equivalente ao fato de que

$$\langle \phi | \rho^{(1)} | \phi \rangle \equiv \int d^3r \int d^3r' \phi^*(\vec{r}) \rho^{(1)}(\vec{r}, \vec{r}') \phi(\vec{r}') \geq 0 \quad \text{para qualquer} \quad \phi(\vec{r}).$$

Isto decorre, por sua vez, da forma de  $\rho$  e da definição de  $\rho^{(1)}$  como traço parcial. De fato

$$\langle \phi | \rho^{(1)} | \phi \rangle = N \int d^3r_2 \cdots \int d^3r_N |\langle \phi, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_N | \psi \rangle|^2 \geq 0.$$

A matriz densidade reduzida de um corpo pode portanto ser escrita em geral como

---

<sup>3</sup>Devido à antissimetria sob troca de quaisquer duas partículas exigida no caso de muitos *férmions* idênticos, é importante que a rotulação das partículas nas duas funções de onda seja a mesma para evitar incorreções devidas a fatores de fase não compensados.

$$\rho^{(1)}(\vec{r}, \vec{r}') = \sum_n \xi_n(\vec{r}) p_n \xi_n^*(\vec{r}') \quad (2.15)$$

onde  $p_n \geq 0$ ,  $\sum_n p_n = N$  e os estados *de uma partícula*  $\xi_n(\vec{r})$  são autofunções da matriz densidade reduzida de um corpo, isto é

$$\int d^3 r' \rho^{(1)}(\vec{r}, \vec{r}') \xi_n(\vec{r}') = p_n \xi_n(\vec{r}). \quad (2.16)$$

**Exercício 2.3** Obtenha a matriz densidade reduzida de um corpo para cada um dos estados puros de dois corpos descritos pela função de onda  $\psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2) = [u(\vec{r}_1)v(\vec{r}_2) \pm u(\vec{r}_2)v(\vec{r}_1)]/\sqrt{2}$  em que as funções de onda de um corpo  $u$  e  $v$  são ortogonais e normalizadas. Note que um dos estados é simétrico com relação à troca das duas partículas, enquanto o outro é antissimétrico. Identifique as autofunções, bem como os autovalores correspondentes, para cada uma das matrizes densidade reduzidas.

O tipo de argumento desenvolvido acima para operadores e matrizes densidade reduzidas de um corpo pode ser trivialmente estendido em vários sentidos. A extensão mais simples e imediata envolve operadores de  $n \leq N$  corpos em vez de operadores de um corpo, com definições correspondentes de matrizes densidade reduzidas de  $n$  corpos como proporcionais a traços parciais da matriz densidade completa  $\rho$ . As normalizações adotadas correspondem ao número de subconjuntos de  $n$  partículas existentes no sistema de  $N$  partículas. Por exemplo, para  $n = 2$

$$\rho^{(2)}(\vec{r}_1, \vec{r}_2; \vec{r}'_1, \vec{r}'_2) = N(N-1) \int d^3 r_3 \cdots \int d^3 r_N \rho(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \vec{r}_3, \dots, \vec{r}_N; \vec{r}'_1, \vec{r}'_2, \vec{r}_3, \dots, \vec{r}_N) \quad (2.17)$$

o número de pares de partículas no sistema sendo  $N(N-1)$ . Este objeto permite o cálculo do valor médio de qualquer operador de dois corpos (bem como o cálculo da densidade reduzida de um corpo!).

Uma extensão de outra natureza consiste em observar que tudo o que foi dito para matrizes densidade idempotentes, da forma (2.9), se aplica igualmente a matrizes ou operadores densidade mais gerais de sistemas de  $N$  partículas idênticas, em que a condição de idempotência é substituída pela condição de não negatividade. Finalmente, uma passagem ao espaço de Fock permite estender a idéia de operadores ou matrizes densidade reduzidas a sistemas descritos por operadores ou matrizes densidade nesse espaço, em que o número de partículas pode não ser bem definido. Nesta caso, as matrizes densidade reduzidas são definidas em termos traços envolvendo produtos de operadores de campo quantizados. A densidade reduzida de um corpo, por exemplo, é definida como

$$\rho^{(1)}(\vec{r}, \vec{r}') = \text{Tr} \left[ \psi^\dagger(\vec{r}') \psi(\vec{r}) \hat{\rho} \right] \quad (2.18)$$

onde o operador de campo  $\psi(\vec{r})$  aniquila uma partícula na posição  $\vec{r}$  e seu adjunto  $\psi^\dagger(\vec{r})$  cria uma partícula na mesma posição. Analogamente, tem-se para a matriz densidade reduzida de dois corpos

$$\rho^{(2)}(\vec{r}_1, \vec{r}_2; \vec{r}'_1, \vec{r}'_2) = \text{Tr} \left[ \psi^\dagger(\vec{r}'_1) \psi^\dagger(\vec{r}'_2) \psi(\vec{r}_2) \psi(\vec{r}_1) \hat{\rho} \right]. \quad (2.19)$$

## 2.2.4 Condensação de Bose-Einstein em sistemas correlacionados

A introdução da idéia de operadores ou matrizes densidade reduzidas é relevante também para uma caracterização da ocorrência de fenômenos do tipo da condensação de Bose-Einstein em sistemas *não ideais* de muitas partículas idênticas. Essa caracterização foi proposta por Penrose e Onsager em 1956, no contexto da condensação de Bose-Einstein no hélio líquido[18]. A idéia básica é a de que a condensação, no caso do gás ideal, que corresponde ao fato de que uma fração *finita* das partículas ocupa, no limite termodinâmico, o estado de partícula independente de menor energia, pode ser formulada, em termos da matriz densidade reduzida de um corpo, de uma forma que faz sentido *também* no caso de sistemas de partículas interagentes.

No caso de um gás de Bose ideal, o hamiltoniano de muitos corpos pode ser escrito na base dos autoestados de um corpo (1.2) como

$$H = \sum_j E_j \hat{n}_j$$

onde os  $E_j$  são os autovalores dos estados livres de uma partícula e  $\hat{n}_j$  conta o número de partículas no estado  $\phi_{E_j}$ . Neste caso o denominador da expressão geral (2.13) pode ser calculado como

$$\text{Tr} \left( e^{-\frac{1}{k_B T} (\hat{H} - \mu \hat{N})} \right) = \prod_j \sum_{\nu_j=0}^{\infty} e^{-\frac{\nu_j}{k_B T} (E_j - \mu)} = \prod_j \left( 1 - e^{-\frac{E_j - \mu}{k_B T}} \right)^{-1}$$

com o que a matriz densidade de muitos corpos para o gás ideal de Bose-Einstein pode ser escrita como

$$\hat{\rho}_{\text{ideal}} = \prod_j \left( 1 - e^{-\frac{E_j - \mu}{k_B T}} \right) e^{-\frac{1}{k_B T} (E_j - \mu) \hat{n}_j}.$$

Essa matriz densidade é então também expressa em termos do número de partículas que se encontra em cada um dos estados estacionários de uma partícula, de modo que a *matriz densidade reduzida de um corpo*  $\rho^{(1)}$  é diagonal na base formada por esses estados. Os autovalores de elementos diagonais de  $\rho^{(1)}$  são

$$\begin{aligned} n_j &= \text{Tr}[\hat{n}_j \rho^{(1)}] = \text{Tr}[\hat{n}_j \hat{\rho}_{\text{ideal}}] = \left( 1 - e^{-\frac{E_j - \mu}{k_B T}} \right) \text{Tr} \left( \hat{n}_j e^{-\frac{1}{k_B T} (E_j - \mu) \hat{n}_j} \right) = \\ &= - \left( 1 - e^{-\frac{E_j - \mu}{k_B T}} \right) \frac{d}{d \frac{E_j - \mu}{k_B T}} \sum_{\nu_j=0}^{\infty} e^{-\frac{E_j - \mu}{k_B T} \nu_j} = \frac{z e^{-\frac{E_j}{k_B T}}}{1 - z e^{-\frac{E_j}{k_B T}}} \end{aligned}$$

o que reproduz a expressão (1.8) em termos da fugacidade  $z \equiv e^{\frac{\mu}{k_B T}}$ . Dessa forma resulta que, no caso de um gás ideal, a condensação de Bose-Einstein pode ser caracterizada pelo fato de que o

maior autovalor da matriz densidade reduzida de um corpo corresponde a uma fração finita do número total de partículas. Segundo Penrose e Onsager, esta caracterização forma alternativa da condensação de Bose-Einstein para o caso de gases ideais é a que deve ser diretamente estendida para sistemas não ideais: nestes sistemas, a condensação é então caracterizada também pelo fato de que o maior autovalor da matriz densidade reduzida de um corpo corresponde a uma fração finita do número total de partículas. Note que, no contexto mais geral, os autovalores de  $\rho^{(1)}$  devem ser obtidos a partir da equação (2.16), e a matriz densidade reduzida de um corpo  $\rho^{(1)}$  deve por sua vez ser calculada a partir da matriz densidade correlacionada de muitos corpos (2.13) usando a definição (2.18).

É claro no entanto que, em ambos os casos, a caracterização é feita com o sentido de uma transição de fase, o que pressupõe um limite termodinâmico em que o número total de partículas  $M \rightarrow \infty$ . Em um sistema finito, qualquer fração não nula do número total de partículas é ‘finita’, e nesses sistemas a rigor não ocorre um fenômeno de condensação com esse sentido de transição de fase. Na formulação original de Penrose e Onsager[18] a caracterização da condensação é feita em termos de uma hierarquia de potências do número total (muito grande) de partículas  $N$ ; a ausência de condensação é então caracterizada dizendo que  $n_j/N = \mathcal{O}[N^{-\alpha}]$  com  $\alpha > 0$ , enquanto a condensação exige a existência de um autovalor  $n_c$  tal que  $n_c/N = \mathcal{O}[N^0]$ .

Em termos da representação diagonal (2.15) da matriz densidade de um corpo essa caracterização dá então, no caso de condensação de Bose-Einstein em um estado de um corpo  $\xi_c(\vec{r})$ ,

$$\frac{1}{N}\rho^{(1)}(\vec{r}, \vec{r}') = \frac{n_c}{N}\xi_c(\vec{r})\xi_c^*(\vec{r}') + \mathcal{O}[N^{-\alpha}]$$

e a função de onda de um corpo  $\xi_c(\vec{r})$  é chamada *função de onda do condensado*. É claro dessa forma que a contribuição para a matriz densidade de um corpo do termo que envolve a função de onda do condensado permanece diferente de zero mesmo quando  $\vec{r} \neq \vec{r}'$  com  $|\vec{r} - \vec{r}'|$  da ordem das dimensões do sistema (que também deve tender a  $\infty$  no limite termodinâmico). Por isso o critério de Penrose e Onsager é conhecido pela sigla ODLRO, significando ‘Off-Diagonal Long Range Order’[19].

## 2.3 Apêndice

### 2.3.1 Solução de espalhamento pelo potencial efetivo (2.4)

O espalhamento produzido pelo potencial efetivo cuja ação sobre uma função  $\psi(\vec{r})$  é definida por

$$(v\psi)(\vec{r}) = g\delta(\vec{r}) \left[ \frac{\partial}{\partial r} r \psi(\vec{r}) \right]_{r=0}$$

pode ser obtido facilmente resolvendo a equação de Lippmann-Schwinger[11]

$$\psi_k^\pm(\vec{r}) = e^{i\vec{k}\cdot\vec{r}} - \frac{\mu}{2\pi\hbar^2} \int d^3r' \frac{e^{ik|\vec{r}-\vec{r}'|}}{|\vec{r}-\vec{r}'|} g\delta(\vec{r}') \frac{\partial}{\partial r'} \left( r' \psi_k^\pm(\vec{r}') \right).$$

De fato, a função delta no potencial efetivo permite fazer a integração formalmente, com o resultado

$$\psi_k^+(\vec{r}) = e^{i\vec{k}\cdot\vec{r}} - \frac{\mu}{2\pi\hbar^2} g \frac{e^{ikr}}{r} \left[ \frac{\partial}{\partial r'} \left( r' \psi_k^+(r') \right) \right]_{r'=0}$$

e agora o último colchete, que é independente de  $\vec{r}$ , pode ser calculado como

$$\begin{aligned} \left[ \frac{\partial}{\partial r} \left( r \psi_k^+(\vec{r}) \right) \right]_{r=0} &= \left[ \frac{\partial}{\partial r} \left( r e^{i\vec{k}\cdot\vec{r}} \right) \right]_{r=0} - \frac{\mu}{2\pi\hbar^2} g \left[ \frac{\partial}{\partial r} r \frac{e^{ikr}}{r} \right]_{r=0} \left[ \frac{\partial}{\partial r'} \left( r' \psi_k^+(r') \right) \right]_{r'=0} = \\ &= 1 - \frac{\mu}{2\pi\hbar^2} g ik \left[ \frac{\partial}{\partial r'} \left( r' \psi_k^+(r') \right) \right]_{r'=0} \end{aligned}$$

donde

$$\left[ \frac{\partial}{\partial r} \left( r \psi_k^+(\vec{r}) \right) \right]_{r=0} = \frac{1}{1 + ikg \frac{\mu}{2\pi\hbar^2}}$$

de modo que a solução da equação de Lippmann-Schwinger é

$$\psi_k^+(\vec{r}) = e^{i\vec{k}\cdot\vec{r}} - \frac{\frac{\mu}{2\pi\hbar^2} g}{1 + ikg \frac{\mu}{2\pi\hbar^2}} \frac{e^{ikr}}{r}.$$

A escolha  $g = \frac{2\pi\hbar^2 a}{\mu}$  leva portanto a

$$\psi_k^+(\vec{r}) = e^{i\vec{k}\cdot\vec{r}} - \frac{a}{1 + ika} \frac{e^{ikr}}{r}$$

ou seja, a amplitude de espalhamento é dada por

$$f_k = -\frac{a}{1 + ika}$$

que é independente do ângulo de espalhamento (apenas  $\delta_0(k)$  é diferente de zero) *para qualquer*  $k$ . Além disso, o comprimento de espalhamento é  $a$ , como mostrado pelo limite para  $k \rightarrow 0$  da amplitude de espalhamento:

$$\lim_{k \rightarrow 0} f_k = -a.$$

Outra observação com relação a essa solução exata para o espalhamento pelo potencial efetivo (2.4) é a de que o limite de unitariedade  $f_k \rightarrow i/k$  é recuperado quando  $|a| \rightarrow \infty$ . O fato de que o mesmo limite resulta também de  $k \rightarrow \infty$  para qualquer valor finito não nulo de  $|a|$  decorre simplesmente de que, para o potencial efetivo,  $\delta_0(k) \rightarrow \pi/2$  nesse limite.

### 2.3.2 Estado ligado no potencial efetivo (2.4)

A existência de um estado ligado desse potencial efetivo no caso em que  $a > 0$  (que corresponde a um potencial efetivo de caráter *repulsivo*) é indicada pelo fato de que a amplitude de espalhamento tem um polo simples para  $k \rightarrow i/a$ , cuja energia é portanto  $e_0 = -\hbar^2/2\mu a^2$ . Esse resultado pode também ser obtido resolvendo explicitamente a equação de Schrödinger

$$\left[ -\frac{\hbar^2 \nabla^2}{2\mu} + \frac{4\pi\hbar^2 a}{m} \delta(\vec{r}) \frac{\partial}{\partial r} \right] \psi_0(r) = e_0 \psi_0(r)$$

onde  $\psi_0(r)$  é a função de onda do estado ligado, que deve ter  $l = 0$  sendo portanto independente de ângulos, e  $e_0 < 0$ . Introduzindo o ansatz  $\psi_0(r) = u_0(r)/r$  e admitindo a possibilidade de que  $u_0(0) \neq 0$ , o termo de energia cinética é

$$-\frac{\hbar^2 \nabla^2 \psi_0(r)}{2\mu} = -\frac{\hbar^2 \nabla^2}{2\mu} \left[ \frac{u_0(r) - u_0(0)}{r} + \frac{u_0(0)}{r} \right] = -\frac{\hbar^2}{2\mu} \left[ \frac{1}{r} \frac{d^2 u_0(r)}{dr^2} - 4\pi u_0(0) \delta(\vec{r}) \right]$$

com o que a equação de Schrödinger se escreve como

$$-\frac{\hbar^2}{2\mu} \left[ \frac{1}{r} \frac{d^2 u_0(r)}{dr^2} - 4\pi u_0(0) \delta(\vec{r}) \right] + \frac{4\pi\hbar^2 a}{m} \delta(\vec{r}) \left( \frac{du_0}{dr} \right)_{r=0} = e_0 \frac{u_0(r)}{r}.$$

Para que isso esteja satisfeito é preciso que os termos envolvendo  $\delta(\vec{r})$  se cancelem entre si. Tendo em conta que  $m = 2\mu$  isso leva ao par de equações

$$\frac{1}{u_0(0)} \left( \frac{du_0}{dr} \right)_{r=0} = -\frac{1}{a} \quad \text{e} \quad \frac{d^2 u_0(r)}{dr^2} + \frac{2\mu e_0}{\hbar^2} u_0(r) = 0$$

que admite a solução normalizável

$$u_0(r) = N e^{-\frac{r}{a}} \quad \text{com} \quad e_0 = -\frac{\hbar^2}{2\mu a^2},$$

$N$  sendo o coeficiente de normalização. A função de onda do estado ligado do potencial efetivo é portanto

$$\psi_0(r) = \frac{1}{\sqrt{2\pi a}} \frac{e^{-\frac{r}{a}}}{r}.$$

Como pode ser verificado explicitamente, para  $a < 0$  a equação de Schrödinger não tem solução normalizável com energia negativa.

### 2.3.3 Aproximação de Born para espalhamento pelo potencial efetivo (2.4)

Uma consequência do fato de que esse potencial efetivo é expresso em termos do comprimento de espalhamento  $a$ , que é um objeto associado à amplitude de espalhamento do potencial realístico, é o fato de que seu tratamento na aproximação de Born dá o resultado exato para o espalhamento em energias muito baixas pelo potencial realístico. De fato, usando condições de contorno periódicas num volume  $\mathcal{V}$ , a probabilidade de transição por unidade de tempo do momento relativo inicial  $\vec{k}$  para o momento relativo final  $\vec{k}' = \vec{k} + \vec{q}$ , com  $|\vec{k}| = |\vec{k}'|$  é dada, na aproximação de Born, por[11]

$$dW = \frac{2\pi}{\hbar} \sum_{\vec{k}'} |\langle \vec{k}' | V | \vec{k} \rangle|^2 \delta \left( \frac{\hbar^2}{2\mu} (k^2 - k'^2) \right),$$

com uma restrição apropriada da soma sobre o momento transferido  $\vec{q}$ . Neste caso os estados com momento relativo bem definido são regulares de modo que

$$\langle \vec{k}' | V | \vec{k} \rangle = \frac{4\pi\hbar^2 a}{m\mathcal{V}} \int_{\mathcal{V}} d^3 r_{12} e^{i(\vec{k}-\vec{k}')\cdot\vec{r}_{12}} \delta(\vec{r}_{12}) = \frac{4\pi\hbar^2 a}{m\mathcal{V}}.$$

Desse modo, integrando apenas sobre os módulos do vetor de onda final,

$$dW = \frac{2\pi}{\hbar} \left( \frac{\mathcal{V}}{(2\pi)^3} \right) \left( \frac{4\pi\hbar^2 a}{m\mathcal{V}} \right)^2 d\Omega_{\vec{k}'} \int dk' k'^2 \delta \left( \frac{\hbar^2}{2\mu} (k^2 - k'^2) \right) = \frac{2\pi}{\hbar} \left( \frac{\mathcal{V}}{(2\pi)^3} \right) \left( \frac{4\pi\hbar^2 a}{m\mathcal{V}} \right)^2 d\Omega_{\vec{k}'} \frac{\mu k}{\hbar^2}$$

e finalmente, como  $\mu = m/2$ ,

$$\frac{dW}{d\Omega_{\vec{k}'}} = \frac{\hbar k}{\mu\mathcal{V}} a^2 \quad \text{donde segue que} \quad \frac{d\sigma}{d\Omega_{\vec{k}'}} = \frac{1}{\left( \frac{\hbar k}{\mu\mathcal{V}} \right)} \frac{dW}{d\Omega_{\vec{k}'}} = a^2,$$

tendo em conta que  $\hbar k/\mu\mathcal{V}$  é o fluxo incidente no processo de colisão. Deve ser notado que esse resultado, embora reproduza corretamente a seção de choque no limite de energias muito baixas, *não depende do valor de  $k$  envolvido no cálculo*. Esse fato ilustra uma das diferenças que distingue o potencial efetivo (2.4) do operador de transição completo correspondente ao potencial realístico cujo comprimento de espalhamento é  $a$ , bem como aproximação de Born para a seção de choque de seu resultado exato, obtido da solução da equação de Lippmann-Schwinger.

## Capítulo 3

# Gases bosônicos diluídos ultrafrios

A observação da condensação de Bose-Einstein em um sistema bosônico diluído por Anderson, Ensher, Matthews, Wieman, e Cornell em 1995[20] pode ser tomada como marco no estudo de sistemas atômicos diluídos ultrafrios como sistemas quânticos de muitos corpos realizáveis em laboratório sob condições cada vez mais versáteis e sofisticadas de controle. O adjetivo ‘ultrafrio’, no contexto de sistemas bosônicos diluídos, indica usualmente condições abaixo da temperatura crítica para o sistema em questão (v. eqs. (1.9) e (1.15)). ‘Diluído’, por outro lado, indica condição  $\rho a^3 \ll 1$ ,  $\rho$  sendo a densidade (em partículas por unidade de volume) e  $a$  o comprimento de espalhamento, em termos do qual é expressa a interação efetiva (2.4).

### 3.1 Aproximação de campo médio efetivo

A aproximação estacionária mais simples para o estado fundamental de um sistema diluído de  $N$  bósons consiste na aproximação variacional descrita na seção 2.1.3. Uma versão dependente do tempo dessa aproximação pode ser deduzida do princípio variacional dependente do tempo de Dirac[21]

$$\delta \int dt \int d^3r_1 \dots \int d^3r_N \langle \Psi^*(\vec{r}_1 \dots \vec{r}_N, t) \left[ i\hbar \frac{\partial}{\partial t} - H_{\text{ef}} \right] \Psi(\vec{r}_1 \dots \vec{r}_N, t) \rangle = 0$$

utilizando um ansatz produto análogo ao da eq. (2.6) mas agora dependente do tempo, isto é

$$\Psi(\vec{r}_1 \dots \vec{r}_N, t) = \prod_{i=1}^N \phi(\vec{r}_i, t) \quad (3.1)$$

com variações  $\delta\phi^*(\vec{r}, t)$  arbitrárias. O resultado desse procedimento é uma versão dependente do tempo da equação não linear de um corpo (2.8):

$$\left[ -\frac{\hbar^2 \nabla^2}{2m} + V_{\text{ext}}(\vec{r}) \right] \phi(\vec{r}, t) + (N-1) \frac{4\pi\hbar^2 a}{m} |\phi(\vec{r}, t)|^2 \phi(\vec{r}, t) = i\hbar \frac{\partial \phi(\vec{r}, t)}{\partial t}. \quad (3.2)$$

É claro que soluções  $\phi_\mu(\vec{r})$ , com potencial químico  $\mu$ , da equação independente do tempo (2.8) correspondem a soluções estacionárias da equação dependente do tempo (3.2) com uma dependência temporal harmônica cuja frequência é dada em termos de  $\mu$ , isto é,  $\phi_\mu(\vec{r})e^{-i\mu t/\hbar}$ .

É claro que o ansatz (3.1), bem como o (2.6) usado anteriormente, correspondem a *condensados puros de Bose-Einstein* no sentido de que todas as partículas se encontram em uma mesma e única função de onda de um corpo, que é dependente do tempo no caso (3.1). Como mencionado na seção (2.1.3), no caso da solução estacionária de menor energia (isto é, da solução que minimiza o valor do funcional (2.7)) essa descrição aproximada se torna exata nas condições do limite de Gross-Pitaevski.

### 3.1.1 Instabilidade sob interações ‘atrativas’

Uma propriedade facilmente verificável do funcional de Gross-Pitaevski (2.7)) é a de que ele *não tem um limite inferior* no caso em que a interação efetiva é ‘atrativa’, isto é, no caso em que  $a < 0$ . De fato, para verificar isso basta utilizar uma parametrização gaussiana para a função de onda variacional  $\phi(\vec{r})$

$$\phi(\vec{r}) \rightarrow \phi_\beta(\vec{r}) \equiv \left( \frac{1}{\sqrt{\pi}\beta} \right)^{\frac{3}{2}} e^{-\frac{r^2}{2\beta^2}}$$

Para  $N$  bósons em um potencial externo harmônico com frequência  $\omega$  cujo parâmetro de oscilador é  $\sqrt{\hbar/m\omega} \equiv b$  um cálculo simples dá

$$W_{\text{GP}} \rightarrow W_{\text{GP}}(\beta) = N\hbar\omega \left[ \frac{3}{4} \left( \frac{b^2}{\beta^2} + \frac{\beta^2}{b^2} \right) + \frac{(N-1)a}{\sqrt{2\pi}b} \frac{b^3}{\beta^3} \right] \quad (3.3)$$

que é uma expressão não limitada inferiormente para  $\beta \rightarrow 0$  com  $a < 0$ . Isso se deve a que, nesse caso, o aumento da contribuição da energia cinética, que depende de  $\beta$  como  $\beta^{-2}$ , é insuficiente para fazer frente ao aumento da contribuição negativa da energia de interação, que envolve  $\beta^{-3}$ , qualquer que seja o valor de  $a < 0$ . Uma análise mais cuidadosa da expressão (3.3) mostra ainda que, apesar desse fato, o valor do funcional de Gross-Pitaevski pode passar por um mínimo local, no qual é possível esperar uma meta-estabilidade do sistema, antes de que ele entre inapelavelmente no domínio de valores de  $\beta$  em que ocorre o colapso para  $\beta = 0$ . A existência desses mínimos locais depende, no caso da presente aproximação gaussiana, do valor do parâmetro  $\gamma \equiv \frac{(N-1)a}{\sqrt{2\pi}b}$ , e não é difícil verificar neste caso que um mínimo local existirá sempre que

$$-\frac{2}{5} \left( \frac{1}{5} \right)^{\frac{1}{4}} = -0.267496 \dots < \gamma < 0. \quad (3.4)$$

Para um parâmetro de oscilador  $b$  fixo para o potencial externo de um corpo, e para um valor negativo dado do comprimento de espalhamento  $a$  deve haver portanto um número máximo de bósons  $N$  para que o funcional de Gross-Pitaevski tenha um mínimo local.

**Exercício 3.1 (a)** Verifique o resultado (3.4) estudando os extremos da aproximação (3.3) envolvendo funções de prova gaussianas. Use, além do parâmetro  $\gamma$  definido acima, a variável adimensional  $x = b/\beta$ . Como função de  $x$  a aproximação gaussiana para o funcional  $W^{(\gamma)}(x)$  poderá ter dois extremos, um mínimo local  $x_m$  e um máximo local  $x_M$  respectivamente. No limite inferior indicado para  $\gamma$  esses dois extremos se encontram em um ponto de inflexão  $x_m = x_M$ .

**(b)** Esboce um gráfico da densidade (na aproximação gaussiana) do sistema aprisionado no mínimo local comparando-a com o perfil do estado fundamental do potencial harmônico confinante.

**(c)** Verifique que para interação efetiva repulsiva ( $a > 0$ ) a aproximação (3.3) tem um único mínimo. Esboce um gráfico da densidade do sistema aprisionado nesse mínimo comparando-a com o perfil do estado fundamental do potencial harmônico confinante.

A meta-estabilidade correspondente ao mínimo local, bem como o seu desaparecimento com o aumento do número de bósons armadilhados no potencial harmônico externo são de fato observados experimentalmente[22]. Do ponto de vista quantitativo, as características da meta-estabilidade podem ser bem reproduzidas em termos de um estudo numérico do funcional de Gross-Pitaevski, tendo em conta a geometria do potencial confinante[23].

### 3.1.2 Interações ‘repulsivas’, aproximação de Thomas-Fermi

Nos casos em que a interação efetiva é ‘repulsiva’, isto é,  $a > 0$ , é comum que a contribuição da energia cinética para o funcional de Gross-Pitaevski seja essencialmente desprezível frente à contribuição da energia de interação. Isso pode ser visto, em termos da aproximação gaussiana (3.3), através do fato de que o coeficiente  $\gamma$  pode assumir valores muito maiores que 1. De fato, para  $N \sim 10^6$  átomos de  $^{87}\text{Rb}$ , com  $a \simeq 100r_B$ , sendo  $r_B$  o raio de Bohr, resulta que  $\gamma \simeq 300$ . Embora, nesse caso, o valor de  $b/\beta$  correspondente ao mínimo do potencial seja menor que 1, a contribuição da energia cinética é ainda inferior a 1% da contribuição da energia potencial.

**Exercício 3.2** Verifique o resultado da estimativa apresentada acima para o peso relativo da energia cinética e da energia de interação para a situação descrita envolvendo  $10^6$  átomos de  $^{87}\text{Rb}$  em uma armadilha harmônica com parâmetro de oscilador  $b$ .

Nessas condições, uma aproximação útil extremamente simples, conhecida como *aproximação de Thomas-Fermi*, consiste em desprezar a contribuição da energia cinética para o funcional, que desse modo fica reduzido a

$$W_{\text{GP}} \simeq N \int d^3r \left[ \phi^*(\vec{r}) V_{\text{ext}}(\vec{r}) \phi(\vec{r}) + \frac{N(N-1)}{2} \lambda |\phi(\vec{r})|^4 \right],$$

com  $\lambda \equiv 4\pi\hbar^2 a/m$ , cuja minimização com relação à função de onda de uma partícula  $\phi(\vec{r})$ , com o multiplicador de Lagrange  $\mu$  associado à sua normalização, leva à equação algébrica

$$\left[ V_{\text{ext}}(\vec{r}) + (N-1)\lambda |\phi(\vec{r})|^2 - \mu \right] \phi(\vec{r}) = 0$$

que pode ser resolvida para a densidade de probabilidade  $|\phi(\vec{r})|^2$  com o resultado

$$|\phi(\vec{r})|^2 = \begin{cases} \frac{\mu - V_{\text{ext}}(\vec{r})}{(N-1)\lambda} & \text{para } \mu > V_{\text{ext}}(\vec{r}) \\ 0 & \text{para } \mu < V_{\text{ext}}(\vec{r}). \end{cases} \quad (3.5)$$

O valor de  $\mu$  é então determinado pela condição de normalização  $\int d^3r |\phi(\vec{r})|^2 = 1$ . Na realidade é comum escrever apenas  $N$  em lugar de  $N - 1$  em (3.5).

Na aproximação de Thomas-Fermi, portanto, o perfil da densidade que minimiza o funcional de Gross-Pitaevski é determinado pela forma do potencial confinante  $V_{\text{ext}}(\vec{r})$ . É claro também que a aproximação deixa de ser válida em alguma proximidade dos pontos em que  $\mu = V_{\text{ext}}(\vec{r})$ , nos quais o perfil tem em geral uma derivada descontínua. Essa descontinuidade é na realidade suavizada pelo termo de energia cinética que, nessa vizinhança, não pode ser considerado desprezível.

### 3.2 Excitações elementares: equações de Bogoliubov-deGennes

Em que pesem as limitações decorrentes do uso de interações de dois corpos efetivas, os tratamentos de campo médio discutidos até aqui podem ser tomados como aproximações simples para o ‘estado fundamental’ dos sistemas correspondentes. Na realidade, mesmo no caso de interações efetivas ‘repulsivas’, com  $a > 0$ , as interações interatômicas reais são ricas em estados ligados de várias ordens, desde estados moleculares bi-atômicos até estruturas cristalinas macroscópicas. Os condensados puros de Bose-Einstein descritos até aqui são portanto quando muito estados meta-estáveis, que podem finalmente decair para situações mais ligadas. Ocorre, no entanto, que as possíveis formas de decaimento são fortemente inibidas pela operação de leis gerais de conservação e pelo caráter diluído desses sistemas. O mecanismo predominante é chamado *recombinação de três corpos*, e envolve de fato colisões triplas, nas quais um terceiro átomo envolvido na interação dá conta da tarefa de carregar o excedente de energia e de outras quantidades sujeitas a leis de conservação para permitir o decaimento de dois outros para um estado mais estável, e sua inibição deve basicamente ao fato de que, nas condições de rarefação desses sistemas, colisões triplas são muito menos prováveis que colisões de pares, apenas. Em um contexto no qual esses fenômenos podem ser ignorados cabe então perguntar quais as excitações de mais baixa energia que existem nesses sistemas então ‘praticamente estáveis’.

Para responder a essa pergunta é preciso ir algo além da aproximação de Gross-Pitaevski. Um esquema teórico padrão nesse sentido foi originalmente desenvolvido por Bogoliubov no contexto de sistemas extensos e uniformes, e é usualmente conhecido com esse nome. O desenvolvimento alternativo descrito a seguir é talvez mais conciso, além de ser aplicável a sistemas finitos armadilhados por potenciais externos. Ele é baseado no uso da equação *dependente do tempo* (3.2), juntamente com um ansatz para  $\phi(\vec{r}, t)$  dado por

$$\phi(\vec{r}, t) \rightarrow e^{-\frac{i\mu t}{\hbar}} \left[ \phi_0(\vec{r}) + u(\vec{r})e^{-i\omega t} + v^*(\vec{r})e^{i\omega t} \right]. \quad (3.6)$$

A idéia é a de que  $\phi_0(\vec{r})$  seja tomado como o minimizador do funcional de Gross-Pitaevski, sendo  $\mu$  o

valor correspondente do potencial químico, de modo que esse ansatz se reduz ao ‘estado fundamental’ de Gross-Pitaevski quando  $u = v^* = 0$ . Na realidade, essas duas funções vão poder ser não nulas mas ‘pequenas’, no sentido de permitir a linearização da equação dependente do tempo em  $u(\vec{r})$  e  $v^*(\vec{r})$ . A frequência  $\omega$  deverá ser determinada ao resolver a equação linearizada para essas duas funções.

Substituindo o ansatz (3.6) na equação dependente do tempo (3.2) e conservando apenas termos lineares em  $u(\vec{r})$  e  $v^*(\vec{r})$  (ou suas complexo-conjugadas) resulta

$$\begin{aligned} & \left[ -\frac{\hbar^2 \nabla^2}{2m} + V_{\text{ext}}(\vec{r}) \right] \left[ \phi_0(\vec{r}) + u(\vec{r})e^{-i\omega t} + v^*(\vec{r})e^{i\omega t} \right] + \\ & + (N-1)\lambda \left[ |\phi_0|^2 \left( \phi_0 + 2ue^{-i\omega t} + 2v^*e^{i\omega t} \right) + \phi_0^2 \left( u^*e^{i\omega t} + ve^{-i\omega t} \right) \right] = \\ & = \left[ \mu\phi_0 + (\mu + \hbar\omega)e^{-i\omega t} + (\mu - \hbar\omega)v^*e^{i\omega t} \right]. \end{aligned}$$

Os termos independentes do tempo nessa equação se cancelam se  $\phi_0$  é o minimizador do funcional de Gross-Pitaevski com potencial químico  $\mu$ . Por outro lado, os termos proporcionais a  $e^{i\omega t}$  e a  $e^{-i\omega t}$  devem ser equacionados independentemente para que a equação linearizada seja satisfeita. Isso leva às equações acopladas para as funções  $u(\vec{r})$  e  $v(\vec{r})$

$$\begin{aligned} & \left[ -\frac{\hbar^2 \nabla^2}{2m} + V_{\text{ext}}(\vec{r}) + 2(N-1)\lambda|\phi_0|^2 \right] u(\vec{r}) + (N-1)\lambda\phi_0^2 v(\vec{r}) = (\mu + \hbar\omega)u(\vec{r}) \\ & \left[ -\frac{\hbar^2 \nabla^2}{2m} + V_{\text{ext}}(\vec{r}) + 2(N-1)\lambda|\phi_0|^2 \right] v(\vec{r}) + (N-1)\lambda\phi_0^{*2}u(\vec{r}) = (\mu - \hbar\omega)v(\vec{r}) \end{aligned} \quad (3.7)$$

ou, em forma matricial,

$$\begin{pmatrix} \mathcal{L} & \mathcal{C} \\ \mathcal{C}^* & \mathcal{L} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} u(\vec{r}) \\ v(\vec{r}) \end{pmatrix} = \hbar\omega \begin{pmatrix} u(\vec{r}) \\ -v(\vec{r}) \end{pmatrix} \quad (3.8)$$

com

$$\mathcal{L} \equiv -\frac{\hbar^2 \nabla^2}{2m} + V_{\text{ext}}(\vec{r}) + 2(N-1)\lambda|\phi_0|^2 - \mu$$

e

$$\mathcal{C} \equiv (N-1)\lambda\phi_0^2.$$

As equações (3.7) ou (3.8) são chamadas equações de Bogoliubov-deGennes, que determinam as ‘excitações elementares’ do sistema e suas respectivas energias  $\hbar\omega$ . Embora a matriz que aparece no lado esquerdo de (3.8) seja hermiteana, essas equações não têm a forma usual de um problema hermiteano de autovalores devido ao sinal de  $v(\vec{r})$  no vetor que aparece no segundo membro dessa

equação. Na realidade é possível dar conta desse sinal introduzindo a matriz  $G$  (também hermiteana) definida como

$$G \equiv \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -1 \end{pmatrix}.$$

Usando essa matriz, o lado direito da equação (3.8) pode ser escrito como  $\hbar\omega G \begin{pmatrix} u \\ v \end{pmatrix}$ , e o fato de que  $G^2$  é a matriz identidade permite ainda re-escrever a equação como

$$G \begin{pmatrix} \mathcal{L} & \mathcal{C} \\ \mathcal{C}^* & \mathcal{L} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} u(\vec{r}) \\ v(\vec{r}) \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \mathcal{L} & \mathcal{C} \\ -\mathcal{C}^* & -\mathcal{L} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} u(\vec{r}) \\ v(\vec{r}) \end{pmatrix} = \hbar\omega \begin{pmatrix} u(\vec{r}) \\ v(\vec{r}) \end{pmatrix} \quad (3.9)$$

em que o caráter não hermiteano da matriz envolvida é agora evidente. Ele resulta da não comutatividade de  $G$  com a matriz hermiteana que aparece no lado esquerdo da equação (3.8).

### 3.2.1 Sistema uniforme

O caso de um sistema uniforme, em que  $V_{\text{ext}}(\vec{r}) \equiv 0$ , tratado com condições periódicas de contorno em um volume  $L^3$  permite obter soluções das equações de Bogoliubov-deGennes de forma particularmente simples. Nesse caso, de fato,  $\phi_0 = 1/L^{3/2}$  é simplesmente o estado de momento zero, e as funções  $u(\vec{r})$  e  $v(\vec{r})$  podem ser tomadas como ondas planas de vetor de onda  $\vec{k}$ , isto é

$$u(\vec{r}) \rightarrow u_k e^{i\vec{k}\cdot\vec{r}}, \quad v(\vec{r}) \rightarrow v_k e^{i\vec{k}\cdot\vec{r}}, \quad (3.10)$$

onde  $u_k$  e  $v_k$  são amplitudes numéricas ainda a determinar. Desse modo, de fato,

$$\mathcal{L} \rightarrow \frac{\hbar^2 k^2}{2m} + 2\rho_P \lambda - \mu \quad \text{e} \quad \mathcal{C} \rightarrow \rho_P \lambda$$

onde foi definida a densidade de partículas  $\rho_P \equiv (N-1)/L^3 \simeq N/L^3$ . O valor do potencial químico  $\mu$  é obtido de equação de ordem zero em  $u$  e  $v$ , que neste caso se reduz a  $\rho_P \lambda = \mu$ . Para que as equações de primeira ordem estejam satisfeitas deve-se ter ainda

$$\det \begin{pmatrix} \frac{\hbar^2 k^2}{2m} + 2\rho_P \lambda - \mu - \hbar\omega_k & \rho_P \lambda \\ \rho_P \lambda & \frac{\hbar^2 k^2}{2m} + 2\rho_P \lambda - \mu + \hbar\omega_k \end{pmatrix} = 0$$

donde, substituindo o valor do potencial químico  $\mu$ , resulta a *equação de dispersão* para as energias de excitação em termos do vetor de onda  $\vec{k}$

$$\hbar\omega_k = \sqrt{\frac{\hbar^2 k^2}{2m} \left( \frac{\hbar^2 k^2}{2m} + 2\rho_P \lambda \right)}. \quad (3.11)$$

Para valores pequenos de  $k$  (isto é, tais que  $\hbar^2 k^2 / 2m \ll \rho_P \lambda$ ) a energia de excitação depende portanto de  $k$  de forma essencialmente linear, ao passo que para valores grandes de  $k$  a dependência de  $k$  se torna essencialmente quadrática. O coeficiente da dependência linear na região de pequenos vetores de onda é dado por

$$\left. \frac{d(\hbar\omega_k)}{dk} \right|_{k=0} = \hbar \sqrt{\frac{\rho_P \lambda}{m}} \equiv \hbar c \quad (3.12)$$

onde  $c$  é a velocidade de propagação dessas excitações ('velocidade do som').

Uma vez determinado o valor de  $\hbar\omega_k$ , é possível voltar às equações de Bogoliubov-deGennes e determinar as amplitudes  $u_k$  e  $v_k$ . A rigor, essas equações determinam apenas a razão entre as duas amplitudes, e valor de cada uma delas depende de um critério de normalização a ser estabelecido. De fato, tomando por exemplo a equação

$$(\mathcal{L} - \hbar\omega_k) u_k + \mathcal{C} v_k = 0$$

ou seja

$$\frac{v_k}{u_k} = \frac{\hbar\omega - \mathcal{L}}{\mathcal{C}} = 2 \sqrt{\frac{\hbar^2 k^2}{4m\rho_P \lambda} \left( \frac{\hbar^2 k^2}{4m\rho_P \lambda} + 1 \right)} - \frac{\hbar^2 k^2}{4m\rho_P \lambda} - \left( \frac{\hbar^2 k^2}{4m\rho_P \lambda} + 1 \right).$$

Esta última expressão é da forma  $2\sqrt{X(X+1)} - X - (X+1) \equiv -(\sqrt{X+1} - \sqrt{X})^2$  e portanto

$$\frac{v_k}{u_k} = -(\sqrt{X+1} - \sqrt{X})^2 = -\frac{(\sqrt{X+1} - \sqrt{X})^2}{(\sqrt{X+1} - \sqrt{X})(\sqrt{X+1} + \sqrt{X})} = -\frac{\sqrt{X+1} - \sqrt{X}}{\sqrt{X+1} + \sqrt{X}}$$

ou seja, explicitamente

$$\frac{v_k}{u_k} = -\frac{\sqrt{\frac{\hbar^2 k^2}{4m\rho_P \lambda} + 1} - \sqrt{\frac{\hbar^2 k^2}{4m\rho_P \lambda}}}{\sqrt{\frac{\hbar^2 k^2}{4m\rho_P \lambda} + 1} + \sqrt{\frac{\hbar^2 k^2}{4m\rho_P \lambda}}}. \quad (3.13)$$

**Exercício 3.2** O resultado (3.13) foi obtido partindo da equação correspondente à primeira linha da equação (3.8), com  $\hbar\omega$  substituído pelo valor que anula o determinante secular do sistema linear. Verifique que partindo da equação correspondente à segunda linha da equação (3.8) o resultado que se obtém é de fato o mesmo.

Independentemente de um critério de normalização que determine  $u_k$  e  $v_k$  individualmente, já é claro que, no limite de dispersão linear ( $k \rightarrow 0$ ),  $v_k/u_k \rightarrow -1$ , ao passo que, no limite contrário de dispersão quadrática ( $k \rightarrow \infty$ ),  $v_k/u_k \rightarrow 0$ , indicando o desaparecimento da amplitude 'de frequência negativa'  $v^*(\vec{r})$  no ansatz (3.6).

### 3.2.2 Critério de normalização e interpretação do Ansatz

O critério de normalização apropriado para as soluções das equações de Bogoliubov-deGennes é um tanto especial em decorrência do caráter não hermiteano do problema de autovalores associado (cf. eq. (3.9)). Ele é devido na realidade à intervenção da matriz  $G$ , que na realidade desempenha papel de métrica no critério de normalização adequado. Situações deste tipo podem ser tratadas, segundo a ref. [25], considerando a solução do problema adjunto

$$\begin{pmatrix} \mathcal{L} & \mathcal{C} \\ \mathcal{C}^* & \mathcal{L} \end{pmatrix} G \begin{pmatrix} \tilde{u}(\vec{r}) \\ \tilde{v}(\vec{r}) \end{pmatrix} = \hbar\omega \begin{pmatrix} \tilde{u}(\vec{r}) \\ \tilde{v}(\vec{r}) \end{pmatrix}$$

cuja solução  $\begin{pmatrix} \tilde{u} \\ \tilde{v} \end{pmatrix}$  pode ser imediatamente relacionada com a solução  $\begin{pmatrix} u \\ v \end{pmatrix}$  do problema original introduzindo em ambos os membros da equação um fator  $G$  pela esquerda. De fato,

$$\begin{pmatrix} \tilde{u} \\ \tilde{v} \end{pmatrix} = G \begin{pmatrix} u \\ v \end{pmatrix}$$

o que leva ao critério de normalização

$$\begin{aligned} \int d^3r \begin{pmatrix} \tilde{u}^*(\vec{r}) & \tilde{v}^*(\vec{r}) \end{pmatrix} \begin{pmatrix} u(\vec{r}) \\ v(\vec{r}) \end{pmatrix} &= \int d^3r \begin{pmatrix} u^*(\vec{r}) & v^*(\vec{r}) \end{pmatrix} G \begin{pmatrix} u(\vec{r}) \\ v(\vec{r}) \end{pmatrix} = \\ &= \int d^3r (|u(\vec{r})|^2 - |v(\vec{r})|^2) = 1. \end{aligned}$$

No caso do sistema uniforme tratado em termos de condições de contorno periódicas, a dependência de  $\vec{r}$  do integrando desaparece e o critério de normalização se reduz a  $u_k^2 - v_k^2 = 1$ . Combinando-o com o resultado (3.13) o que se obtém para as amplitudes de vetor de onda de módulo  $k$  é

$$u_k = \frac{1 + \Gamma_k^2}{\Gamma_k} \quad \text{e} \quad v_k = -\frac{1 - \Gamma_k^2}{\Gamma_k} \quad \text{com} \quad \Gamma_k \equiv \left( \frac{\frac{\hbar^2 k^2}{4m\rho_P\lambda}}{\frac{\hbar^2 k^2}{4m\rho_P\lambda} + 1} \right)^{\frac{1}{4}}.$$

Essas amplitudes correspondem ao ansatz na forma (3.10), adaptada para o caso de um sistema extenso. Como a equação que define essas amplitudes é homogênea, mesmo tendo em conta a natureza da métrica a ser utilizada na normalização é claro que elas são definidas a menos de um fator multiplicativo comum, o que dispensa maiores considerações a respeito de consistência com a hipótese feita de que elas correspondem a oscilações de pequena amplitude. Note que a amplitude que aparece na solução dependente do tempo da equação linearizada é de fato  $v^*(\vec{r})$ , de modo que a componente de frequência negativa corresponde no ansatz a uma componente de momento  $-\vec{k}$ .

Essas ‘excitações elementares’ de sistemas extensos e uniformes são tratadas mais usualmente (v. e.g. ref. [17], seção 4.1) em termos de transformações canônicas ditas ‘de Bogoliubov’ dos operadores de campo na representação de momentos, em um contexto de segunda quantização[11]. Nesse contexto, as amplitudes  $u_k$  e  $v_k$  reaparecem como coeficientes que definem a transformação canônica que leva das partículas às excitações elementares, chamadas nesse contexto de quasi-partículas de Bogoliubov. A criação de uma tal quasi-partícula com momento  $\vec{k}$  aparece então como uma combinação linear da criação de uma partícula, com amplitude  $u_{\vec{k}}$  e também com momento  $\vec{k}$ , com a aniquilação de uma partícula, com amplitude  $v_k$  e momento  $-\vec{k}$ . A presente técnica, que em particular permite tratar sistemas confinados por um potencial externo  $V_{\text{ext}}(\vec{r}$  em princípio qualquer. busca ‘modos normais’ de pequena amplitude da equação dependente do tempo na aproximação de campo médio. A particular forma adotada para o ansatz (3.6) é importante para o resultado obtido. Em particular, é crucial que tenham sido introduzidas perturbações do equilíbrio tanto ‘de frequência positiva’ (termo envolvendo  $u(\vec{r})$ ); note que para este termo o sinal do fator exponencial harmônico dependente do tempo é tal que leva o autovalor de ordem zero  $\mu$  a  $\mu + \hbar\omega$ , correspondendo a uma ‘excitação’ do sistema) quanto ‘de frequência negativa’ (termo envolvendo  $v^*(\vec{r})$ ). Este último termo leva  $\mu$  a  $\mu - \hbar\omega$ , o que corresponde a uma ‘desexcitação’ do sistema em aparente contradição com o fato de que  $\phi_0$  corresponda à solução de campo médio com menor energia. Isso corresponde, no entanto, apenas à natureza *não autoconsistente* da aproximação. Os efeitos da interação de dois corpos envolvidos na determinação da natureza da excitação de energia  $\hbar\omega$  produzem também correlações no estado fundamental envolvendo excitações virtuais (não incluídas no estado minimizador do funcional de Gross-Pitaevski) cuja absorção é descrita pelo termo ‘de frequência negativa’. A quebra de autoconsistência decorre da utilização de um estado fundamental sem correlações para calcular o efeito de tais correlações, um esquema que pode ser caracterizado como ‘perturbativo’<sup>1</sup>.

Segundo a interpretação aventada acima, as amplitudes  $v_k$  correspondem à *destruição* de excitações virtuais, presentes no estado fundamental do sistema, produzidas pela ação da interação de dois corpos. Essas excitações devem então ser entendidas relativamente ao estado de condensado de Bose-Einstein puro que corresponde ao sistema ideal, sem interações de dois corpos, e portanto dá uma medida da importância dessas excitações virtuais na estrutura do estado fundamental correlacionado pelo efeito das interações. Isso por sua vez, está relacionado com a fração de partículas que são removidas do condensado em consequência do estabelecimento dessas correlações. No contexto desta formulação, o número de partículas que pode ser encontrada em estados de momento  $\vec{k} \neq 0$  pode ser estimado como  $v_k^2$ . Esse número depende apenas do módulo de  $\vec{k}$ , de modo que o número total de partículas fora do estado de momento zero é dado por

$$N_d \equiv \sum_{\vec{k} \neq 0} v_k^2 \rightarrow \frac{\mathcal{V}}{(2\pi)^3} 4\pi \int dk k^2 v_k^2 = \frac{8N}{3\sqrt{\pi}} \sqrt{\rho_P a^3},$$

que é portanto a estimativa da *depleção do condensado* pelo efeito das correlações induzidas pela

---

<sup>1</sup>Para uma discussão dos efeitos da autoconsistência para a determinação das excitações elementares v. ref. [17], seções 4.2 e 4.3.

interação de dois corpos no estado fundamental. Deve ser notado que em sistemas extremamente diluídos, no sentido que  $\rho_P a^3 \ll 1$ , essa depleção é por sua vez muito pequena, em acordo qualitativo com o resultado Lieb e Seiringer[13].

### 3.3 Dinâmica com ‘muitos modos’

O estado de equilíbrio termodinâmico de um gás ideal de Bose-Einstein em *qualquer* potencial externo confinante com estado fundamental não degenerado é, no limite  $T \rightarrow 0$ , sempre um ‘condensado puro’ nesse estado, no sentido de que todos os átomos se encontram nesse particular estado de uma partícula. Como ilustrado na seção anterior, a presença de interações entre os átomos leva a estados fundamentais em que existem correlações entre as partículas, em consequência das quais a densidade de um corpo deverá indicar ocupações diferentes de zero também em outros estados de uma partícula. No caso considerado ali, que é o de um gás diluído e uniforme, os outros estados de um corpo envolvidos nas correlações são ondas planas com momento diferente de zero cujo espectro é simplesmente o espectro quadrático no momento de um átomo ‘elementar’, de massa  $m$ , livre.

A manipulação das propriedades do potencial confinante externo pode, no entanto, levar a situações em que, mesmo sob condições de gás diluído, certos tipos de correlação possam se tornar extremamente importantes, afetando profundamente as propriedades do estado fundamental do sistema. Em termos gerais, o mecanismo através do qual isso se dá envolve acoplamentos entre diferentes estados de uma partícula, cujo espectro depende das características do potencial confinante, através da ação interação de dois corpos entre as partículas que constituem o sistema. Em particular, os efeitos de uma fraca interação de dois corpos podem ser intensificados através da redução do espaçamento em energia de um grupo de estados de uma partícula. Uma forma especialmente simples e importante de conseguir isso é através da promoção no espectro de estados de um corpo de agrupamentos de estado em grupos quasi-degenerados, à moda conhecida em conexão com a ocorrência de ‘efeitos de camada’ em sistemas fermiônicos[26] e em conexão com a estrutura de bandas em redes periódicas em física da matéria condensada[27].

#### 3.3.1 Exemplo esquemático

A forma de criar grupos de estados quasi-degenerados no espectro do potencial confinante a ser utilizado para o armadilhamento de átomos pode ser ilustrada por um exemplo esquemático simples, consistindo de um poço de potencial duplo, isto é, constituído de dois poços separados por uma barreira de potencial. Afim de simplificar ao máximo a solução analítica de um tal problema de uma partícula é suficiente considerar o potencial confinante esquemático, em uma única dimensão espacial, definido por

$$V_{\text{ext}}(x) \rightarrow \begin{cases} +\infty & \text{para } x \leq -a \\ \gamma \delta(x), \quad \gamma > 0 & \text{para } -a < x < +a \\ +\infty & \text{para } x \geq +a \end{cases} . \quad (3.14)$$

Ele consiste de um poço quadrado infinito, de largura  $2a$ , dividido ao meio por uma barreira proporcional a uma função delta de Dirac. A equação de autovalores que define o espectro desse potencial é portanto

$$\left[ -\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2}{dx^2} + \gamma\delta(x) \right] \phi_n(x) = E_n \phi_n(x)$$

sendo que as autofunções  $\phi_n(x)$ ,  $-a \leq x \leq +a$  devem satisfazer as condições de contorno  $\phi_n(-a) = \phi_n(+a) = 0$ . Devido à simetria do potencial, as autofunções poderão ser rotuladas também pela sua paridade; e como as autofunções ímpares se anulam em  $x = 0$ , elas (bem como os respectivos autovalores) não são afetados pela barreira de potencial nesse ponto. A classe de autofunções ímpares, com os respectivos autovalores, é portanto dada por

$$\begin{aligned} \phi_n^i(x) &= N_n \operatorname{sen} \left[ \frac{n\pi x}{a} \right], & -a \leq x \leq +a, \\ E_n^i &= \frac{\hbar^2}{2m} \left[ (2m+1) \frac{\pi x}{a} \right]^2, & n = 1, 2, 3, \dots \end{aligned}$$

Os estados pares, por outro lado, são soluções livres com vetor de onda  $k$  exceto na origem, onde devem ser contínuos mas com derivada descontínua, satisfazendo à relação

$$\left. \frac{d\phi}{dx} \right|_{0+} - \left. \frac{d\phi}{dx} \right|_{0-} = \frac{2m\gamma}{\hbar^2} \phi(0).$$

Isso seleciona os valores de  $k$  que satisfazem à equação transcendente

$$\tan ka = \left( \frac{\hbar^2}{m\gamma a} \right) ka.$$

Isso mostra, porém, que no limite  $\gamma \rightarrow +\infty$  de uma barreira de potencial ‘intransponível’ entre as duas metades do poço quadrado as soluções pares estão associadas aos vetores de onda que anulam a tangente, isto é,  $m\pi/a$ ,  $m = 1, 2, 3, \dots$  e se tornam portanto degeneradas com as soluções ímpares associadas ao mesmo valor de  $m$ . Para valores finitos mas grandes de  $\gamma$  é fácil ver que o espectro consiste em uma série de dubletos (cujo espaçamento cresce com  $m$ ) resultantes do aumento dos autovalores pares do limite  $\gamma \rightarrow 0$  até a proximidade do autovalor ímpar imediatamente acima.

Um comportamento inteiramente análogo resulta para qualquer potencial confinante que consiste de um poço duplo simétrico, isto é, um poço de potencial simétrico separado também simetricamente ao meio por uma barreira de potencial. Mais ainda, o mesmo efeito resulta quando o confinamento completo nos extremos ( $x = \pm a$  no exemplo esquemático) é substituído por condições periódicas de contorno (v. exercício 3.3).

**Exercício 3.3** Considere o problema de um corpo em que o potencial (3.14) é substituído por

$$V_{\text{ext}}(x) \rightarrow \gamma[\delta(x - a/2) + \delta(x + a/2)], \quad \gamma > 0, \quad (3.15)$$

definido no intervalo  $-a \leq x \leq +a$  com condições periódicas de contorno, isto é  $\phi(a) = \phi(-a)$ ,  $d\phi/dx|_{x=a} = d\phi/dx|_{x=-a}$ .

**a)** Mostre que as funções  $\phi_m(x) \propto \sin(m\pi(x - a/2)/a)$  satisfazem a condição de periodicidade e não são afetadas por esse potencial, e são portanto autofunções do problema. Quais os autovalores correspondentes?

**b)** Determine as autofunções que não se anulam em  $x = \pm a/2$  e os respectivos autovalores, e verifique que o espectro completo consiste ainda de uma sequência de dubletos que se tornam estados degenerados no limite  $\gamma \rightarrow \infty$ . **Sugestão:** Devido à simetria de reflexão em torno da origem, as autofunções têm paridade bem definida. Isso é verdade tanto para as autofunções que se anulam em  $x = \pm a/2$  como para as que não se anulam. NO que se concerne estas últimas, as autofunções ímpares se anulam em  $x = 0$  e em  $x = a$ , ao passo que as autofunções pares têm derivada nula em  $x = 0$  e em  $x = a$ . Isso permite restringir o problema da determinação de autofunções e autovalores à consideração do intervalo  $0 \leq x \leq a$  apenas. Alternativamente, é possível usar o Teorema de Bloch!

A separação em energia  $\Delta E_m$  entre os estados de cada dubleto está associada, por outro lado, a um *tempo de tunelamento* para o segundo poço de uma partícula que esteja inicialmente confinada no estado não estacionário cuja função de onda é a soma (ou a diferença) das funções de onda associadas aos dois membros do dubleto. De fato, a evolução temporal dessas superposições é periódica, envolvendo a frequência de Bohr  $\omega_m = \Delta E_m/\hbar$ , que vai a zero no limite em que a barreira entre os dois poços se torna impermeável.

Outras generalizações possíveis incluem potenciais confinantes divididos em muitas partes por um número maior de barreiras igualmente espaçadas, ou ainda potenciais periódicos, envolvendo uma sequência de barreiras igualmente espaçadas com condições de contorno periódicas. Neste último caso, extremamente familiar no contexto da física de materiais, os dubletos são na realidade substituídos por multipletos quasi-degenerados, que se tornam realmente degenerados no limite em que as barreiras se tornem impermeáveis; no limite em que o número de barreiras no período vai a  $\infty$  (mantendo fixo o espaçamento entre elas), os multipletos se adensam em ‘bandas’ de níveis estacionários separadas por hiatos de energia. Do mesmo modo que a separação em energia dos membros de cada dubleto, a largura em energia de cada banda está associada à permeabilidade das barreiras do potencial periódico.

### 3.3.2 Condensados quasi-periódicos: realização experimental e propriedades salientes

A realização experimental de condições correspondentes a um potencial externo  $V_{\text{ext}}(\vec{r})$  consistindo em uma rede periódica (em uma, duas ou três dimensões espaciais) é conseguida facilmente para gases atômicos em termos do chamado *efeito Stark dinâmico* associado a uma onda estacionária e luz desintonizada com relação a frequências associadas a ressonâncias atômicas afim de reduzir a indução

de transições atômicas reais. Na realidade, um tal potencial periódico é tipicamente *superposto* a um potencial confinante dotado de um mínimo relativamente muito mais suave que pode ser bem representado em termos de um potencial harmônico, produzido através de interações magnéticas ou também opticamente. O resultado global, portanto, aparece à escala da onda estacionária como um potencial *quasi-periódico*, em vista da variação lenta (nessa escala) do potencial confinante suave; à escala deste último potencial, por outro lado, o resultado representa um ‘enrugamento’, pela superposição dos efeitos da onda estacionária de luz, da bacia de contenção do potencial confinante essencialmente harmônico. Todos esses efeitos dependem, por certo, da interação das estruturas eletromagnéticas internas dos átomos com campos impostos externamente, e sua análise detalhada[30] não cabe nos limites deste curso. O resultado essencial consiste em que o efeito dominante da onda luminosa sobre os átomos, vistos como ‘átomos de dois níveis’, no sentido que há basicamente dois níveis fortemente envolvidos na interação com a radiação, é um potencial de origem dipolar que pode ser representado como

$$V_{\text{dip}}(\vec{r}) = \frac{3\pi c^2}{2\omega_0^3} \frac{\Gamma}{\Delta} I(\vec{r}) \quad (3.16)$$

onde  $\omega_0$  é a frequência para a transição atômica relevante,  $\Gamma$  é a largura dessa ressonância e  $\Delta = \omega_L - \omega_0$  é a dessintonia entre a frequência da onda luminosa  $\omega_L$  e a frequência de ressonância  $\omega_0$ , e  $I(\vec{r})$  é a média temporal da intensidade luminosa na posição  $\vec{r}$ . Essa expressão é válida para  $|\Delta| \ll \omega_0$ , e indica que os átomos são atraídos ou repelidos de posições em que a intensidade luminosa é alta para valores negativos ou positivos de  $\Delta$ , respectivamente. Em outras palavras, se  $\omega_L$  é deslocada ‘para o vermelho’ com relação a  $\omega_0$  os átomos são atraídos para as posições de maior intensidade, sendo pelo contrário repelidos caso esse deslocamento seja ‘para o azul’. Para uma onda estacionária de luz com vetores de onda na direção do versor  $\hat{u}$  a intensidade é proporcional a  $\text{sen}^2[\omega_L \hat{u} \cdot (\vec{r} - \vec{r}_0)/c]$ , o que identifica a dependência espacial do potencial periódico resultante. A expressão (3.16) corresponde claramente a um potencial externo conservativo, mas na realidade não descreve completamente os efeitos da interação dos átomos com a radiação. Além dos efeitos conservativos existem efeitos dissipativos associados ao espalhamento de fótons do feixe externo de luz, que resultam proporcionais a  $(\Gamma/\Delta)^2$  nas mesmas condições de aproximação usadas para obter a eq. (3.16). Esses efeitos podem ser minimizados tomando a razão  $\Gamma/\Delta$  tão pequena quanto possível, tendo em vista a amplitude requerida para o potencial  $V_{\text{dip}}$  e a intensidade factível do feixe externo de luz.

Uma situação simples em que uma rede periódica unidimensional produzida opticamente é superposta a um potencial essencialmente harmônico que confina um condensado de Bose-Einstein foi realizada e estudada experimentalmente em 2001 por Pedri et al.[28]. O potencial externo nesse caso pode ser escrito esquematicamente como

$$V_{\text{ext}}(\vec{r}) = \frac{m\Omega^2}{2} r^2 + v_0 \text{sen}^2 k_{\text{lat}} x$$

onde  $\vec{r} \equiv \{x, y, z\}$  e  $2\pi/k_{\text{lat}}$  é o comprimento da onda estacionária de luz. O termo periódico do

potencial produz uma modulação na densidade de equilíbrio (à temperatura zero)  $\rho(\vec{r})$  que pode ser aproximadamente obtida em termos da aproximação de Thomas-Fermi como

$$\rho(\vec{r}) = \frac{\mu - \frac{m\Omega^2}{2}r^2 - v_0 \text{sen}^2 k_{\text{lat}}x}{\lambda} \Theta \left( \mu - \frac{m\Omega^2}{2}r^2 - v_0 \text{sen}^2 k_{\text{lat}}x \right)$$

onde  $\Theta(\xi)$  é a função de Heaviside, igual a 1 para valores positivos ou nulos e igual a 0 para valores negativos do argumento. O potencial químico  $\mu$  é determinado de forma que a densidade integrada leve ao número de partículas existentes no sistema. A situação realizada na ref. [28] é tal que o valor limítrofe  $L$  de  $r$  em que a densidade, ignorando a modulação periódica, é diferente de zero (fixado pela relação  $\mu \simeq m\Omega^2 L^2/2$ ) é consideravelmente maior que  $2\pi/k_{\text{lat}}$ , de modo que há muitas oscilações do potencial periódico (e portanto também da densidade) na região espacial ocupada pelo sistema. O perfil espacial da densidade ao longo do eixo  $x$  será então dado por

$$\rho(x, 0, 0) = \frac{\mu}{\lambda} \left[ 1 - \frac{x^2}{L^2} - \frac{v_0}{\mu} \text{sen}^2 \left( k_{\text{lat}} L \frac{x}{L} \right) \right].$$

Esse perfil é mostrado do lado esquerdo da figura 3.1, para uma amplitude  $v_0$  do potencial periódico também igual ao valor de  $\mu$ .

Em princípio existe ambiguidade de fase com relação à amplitude à qual está associada essa densidade. Fases dependentes da posição implicam em correntes, que é razoável excluir de uma amplitude correspondente a um estado fundamental estacionário, e uma fase constante pode ser tomada igual a zero sem perda de generalidade. Com essa hipótese adicional, a amplitude deve ter então o perfil representado do lado direito da figura 3.1.

Uma forma de estudar experimentalmente esses perfis consiste em usar a técnica de ‘tempo de vôo’, que consiste em zerar subitamente o potencial externo  $V_{\text{ext}}(\vec{r})$  e observar a densidade após um tempo apropriado de evolução *livre* do sistema. Essa densidade de fato reflete, através de sua distribuição espacial, a distribuição de momentos presente na amplitude inicial. No caso da amplitude obtida no contexto da aproximação de Thomas-Fermi e mostrada na fig. 3.1, a distribuição de momentos na direção  $x$  é mostrada no gráfico à esquerda da fig. 3.2. Esse gráfico mostra de fato o módulo das amplitudes de Fourier  $A(k)$  em unidades de  $A_0 \equiv A(k=0)$  e como função de  $k/k_{\text{lat}}$ . Como a densidade é real, a distribuição dos módulos das amplitudes de Fourier é de fato simétrica em torno de  $k=0$ , de modo que apenas a parte correspondente a  $k > 0$  é mostrada no gráfico. Além do pico em torno de  $k=0$ , que representa uma parte da densidade cujo momento difere de zero apenas devido à localização espacial global do sistema, através de efeitos de relações de incerteza, há um pico secundário da amplitude  $\sim 0.5$  em  $k/k_{\text{lat}} \sim 2$  (e, por simetria, outro em  $k/k_{\text{lat}} \sim -2$ ), além de contribuições menores em torno de  $k/k_{\text{lat}} \sim 4, 6$ , etc. (e suas simétricas). Os picos secundários mais conspícuos correspondem a partes da densidade cujo momento médio é  $\pm 2\hbar k_{\text{lat}}$ , à parte o alargamento de linha associado via relações de incerteza à localização espacial do sistema. Correspondentemente a isso, a imagem da densidade espacial após um tempo suficiente de evolução livre mostra essencialmente

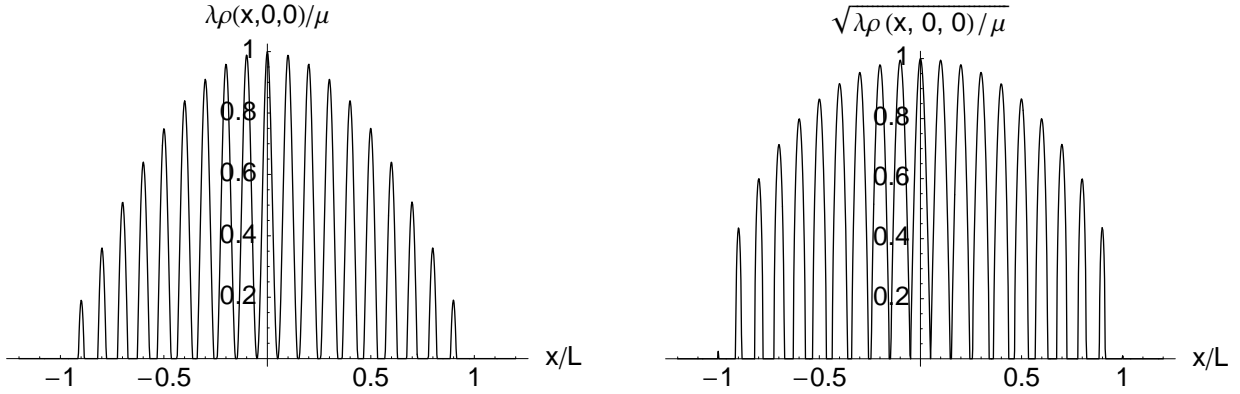


Figura 3.1: Densidade escalonada  $\lambda\rho(x, 0, 0)/\mu$  (à esquerda) e amplitude escalonada  $\sqrt{\lambda\rho(x, 0, 0)/\mu}$  de um condensado em uma rede óptica unidimensional superposta a um potencial harmônico ( $V_{\text{ext}}(x) = m\Omega^2 L^2 x^2/(2L^2) + v_0 \text{sen}^2(10\pi x/L)$ ),  $\vec{r} \equiv \{x, y, z\}$ , na aproximação de Thomas-Fermi, com  $\mu = m\Omega^2/2 = v_0$ , em função de  $x/L$ , para  $y = z = 0$ .

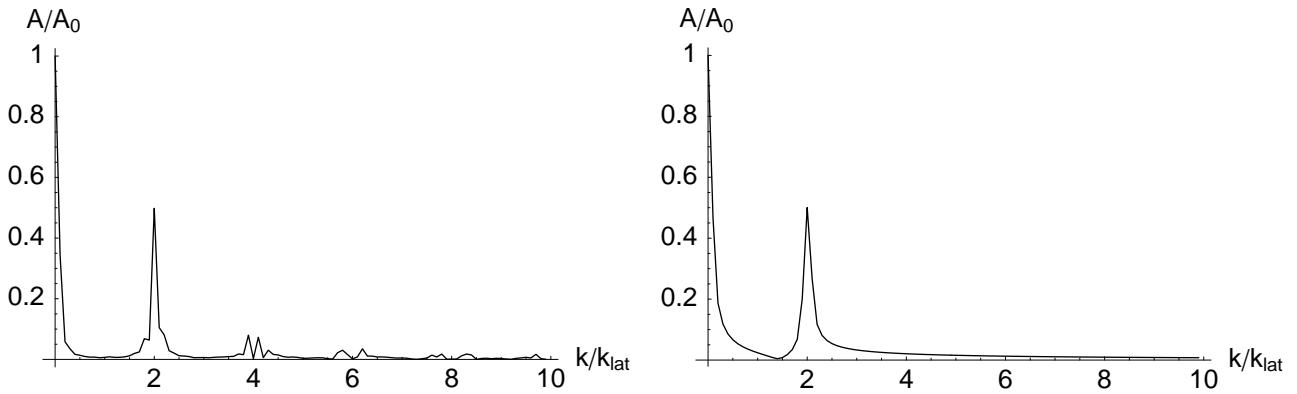


Figura 3.2: Esquerda: módulos  $A$  de amplitudes de Fourier para a amplitude obtida na aproximação de Thomas-Fermi e representada na figura 3.1,  $k_{\text{lat}} = 10\pi/L$ . Direita: módulos de amplitudes de Fourier para a ‘amplitude esquemática’  $e^{-x^2/b^2} \cos^2(k_{\text{lat}}x)$ , com  $k_{\text{lat}}b = 10\pi$ . A comparação das duas distribuições ilustra a estabilidade da importância relativa das componentes de Fourier dominantes com relação a alterações no perfil da amplitude modulada.



Figura 3.3: Imagem após tempo de vôo de condensado inicialmente confinado e modulado por potencial periódico unidimensional[28]. A velocidade dos dois fragmentos ejetados corresponde ao vetor de onda da componente dominante de Fourier de uma amplitude inicial de fase constante (cf. fig. 3.2).

três picos, correspondentes respectivamente a momentos médios 0 e  $\pm 2\hbar k_{\text{lat}}$ , como mostrado na figura 3.3[28].

Os parâmetros utilizados para obter a densidade analisada nas figuras 3.1 e 3.2 foram escolhidos sem uma preocupação maior em reproduzir os parâmetros experimentais envolvidos na ref. [28], e o acordo qualitativo com a distribuição observada após um tempo de evolução livre nesse caso indica na realidade uma considerável estabilidade qualitativa da distribuição de momentos. Para ilustrar essa estabilidade, uma *amplitude* ainda mais esquemática que pode ser pensada no contexto de uma rede óptica unidimensional superposta a uma armadilha harmônica é

$$\phi(\vec{r}) \rightarrow N e^{-\frac{r^2}{b^2}} \cos^2(k_{\text{lat}}x), \quad (3.17)$$

para a qual a distribuição de momentos é dada no gráfico à direita da figura 3.2. É claro que essa distribuição é extremamente semelhante à obtida no caso da amplitude correspondente à aproximação de Thomas-Fermi representada no gráfico da esquerda nessa mesma figura, embora haja supressão das estruturas em torno de  $k/k_{\text{lat}} \sim 4, 6$ , etc. Isto pode a rigor ser entendido analiticamente neste caso, reescrevendo a amplitude como

$$\phi(\vec{r}) \rightarrow N e^{-\frac{r^2}{b^2}} \left( \frac{1 + \cos 2k_{\text{lat}}x}{2} \right) = N e^{-\frac{r^2}{b^2}} \frac{1}{2} \left( 1 + \frac{e^{2ik_{\text{lat}}x}}{2} + \frac{e^{-2ik_{\text{lat}}x}}{2} \right).$$

Esta última expressão representa de fato três pacotes de onda gaussianos com momentos médios respectivamente 0 e  $\pm 2\hbar k_{\text{lat}}$  e amplitudes relativas 1 e  $\pm 1/2$ . A localização global descrita pelo fator gaussiano de largura  $b$  dá origem ao alargamento desses picos.

A amplitude e a distribuição de amplitudes de Fourier para um outro caso, tratado também em termos da aproximação de Thomas-Fermi mas envolvendo um potencial periódico de amplitude 20% menor que a utilizada nas figuras 3.1 e 3.2, é mostrado na figura 3.4. Neste caso há ainda a preservação das propriedades qualitativas da distribuição de momentos, embora se possa notar uma redução relativa das amplitudes correspondentes a  $\pm 2\hbar k_{\text{lat}}$ . Informação experimental acerca da importância relativa

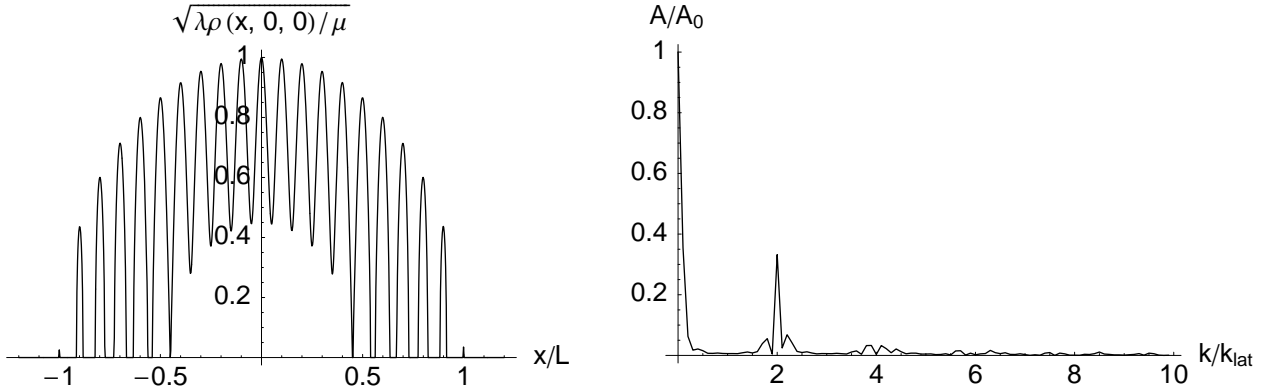


Figura 3.4: Amplitudes de um condensado em uma rede óptica unidimensional 20% mais fraca que a do caso mostrado na figura 3.1, também na aproximação de Thomas-Fermi e módulos das amplitudes de Fourier correspondentes. Note em particular a atenuação relativa do pico em  $k/k_{\text{cal}} \sim 2$ .

dos diversos picos nas amplitudes de Fourier pode ser obtida avaliando a importância relativa dos diferentes fragmentos da densidade observada como na figura 3.3.

Essas propriedades de redes unidimensionais quasi-periódicas se estendem diretamente a situações envolvendo redes bi- e tri-dimensionais, com resultados inteiramente análogos. Por exemplo, uma amplitude esquemática do tipo da que foi considerada em (3.17) para uma rede óptica tri-dimensional superposta a um potencial harmônico localizante é

$$\phi(\vec{r}) \rightarrow N e^{-\frac{r^2}{b^2}} \cos^2(k_{\text{lat}}x) \cos^2(k_{\text{lat}}y) \cos^2(k_{\text{lat}}z). \quad (3.18)$$

Tratando os fatores envolvendo  $\cos^2$  como no caso unidimensional, o que se obtém é a superposição de 27 pacotes gaussianos um dos quais com momento médio zero a outros com momentos médios correspondentes à combinação de uma, duas ou três componentes de módulo  $2\hbar k_{\text{lat}}$  ao longo de  $x$ ,  $y$  e  $z$ . O resultado esperado para a densidade após um período adequado de evolução livre é mostrado qualitativamente na figura 3.5, reproduzida da referência [29]. A figura 3.6, por outro lado, mostra o perfil de densidade observado em uma das duas projeções para diferentes amplitudes do potencial periódico, usualmente medido em unidades da chamada ‘energia de recuo’, que é a energia cinética associada a um comprimento de onda de de Broglie igual ao comprimento de onda da luz utilizada para o potencial periódico, isto é,  $E_r = \hbar^2 k_{\text{lat}}^2 / 2m$ . Para amplitude nula (isto é, na ausência do potencial periódico) o que se observa é apenas a evolução livre de uma distribuição unimodal de momento de média zero. À medida que a amplitude aumenta, aparecem os pacotes correspondentes aos valores não nulos e relacionados com o vetor de onda da rede  $k_{\text{lat}}$  do momento, cuja peso cresce até que a amplitude do potencial periódico se torne da ordem de  $10E_r$  (cf. figuras 3.4 e 3.2). A partir desse ponto passa a ganhar importância um fundo difuso centrado no momento médio zero, consistente com o surgimento de uma componente de momento médio zero mas muito mais localizada espacialmente

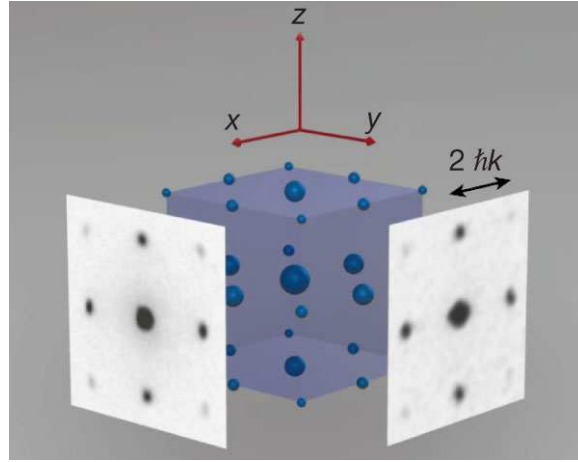


Figura 3.5: Distribuição espacial de densidade após tempo suficiente de evolução livre de um sistema bosônico aprisionado e submetido a uma rede óptica tridimensional superposta com vetor de onda  $k$  (que corresponde a  $k_{\text{lat}}$  utilizado aqui), reproduzida da ref. [29]. A figura mostra também os perfis da distribuição tridimensional observados ao longo das direções ortogonais  $x$  e  $y$ .

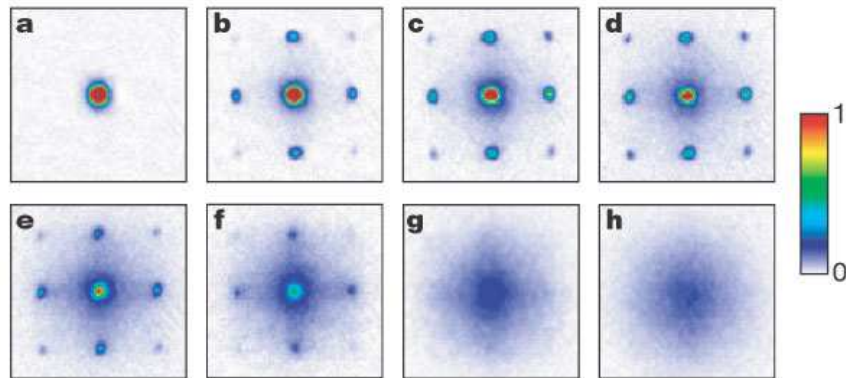


Figura 3.6: Distribuição espacial da projeção  $x$  da densidade observada após tempo suficiente de evolução livre de um sistema bosônico aprisionado e submetido a uma rede óptica tridimensional superposta para diferentes valores da componente periódica do potencial. Os valores, em unidades de  $E_r \equiv \hbar^2 k_{\text{lat}}^2 / 2m$ , são respectivamente (de  $a$  a  $h$ ): 0, 3, 7, 10, 13, 14, 16 e 20. Reproduzida da ref. [29].

que o condensado na armadilha harmônica pura, e portanto, através de relações de incerteza, muito mais larga no espaço de momentos. Esse comportamento é de fato interpretado como resultante da ocorrência da chamada *transição de Mott* no sistema aprisionado e submetido à rede periódica, da qual se tratará a seguir.

**Exercício 3.4** Desenvolva a expressão (3.18) de forma análoga ao que foi feito no caso da expressão (3.17), e identifique as 27 componentes gaussianas, seus respectivos momentos médios e amplitudes relativas. Compare qualitativamente com a figura 3.5.

### 3.3.3 Transição de Mott em redes bosônicas.

As propriedades do estado fundamental de um sistema diluído de bósons interagentes em um potencial externo periódico foram estudadas teoricamente por Fisher et al.[31] antes que a realização de tais sistemas pudesse ser contemplada em termos de gases bosônicos rarefeitos em redes ópticas<sup>2</sup>. Essas realizações experimentais envolvem tipicamente situações em que a periodicidade é quebrada pela variação, embora lenta na escala do parâmetro de rede, do potencial externo responsável pelo confinamento global do sistema. A quebra de periodicidade por certo complica o tratamento teórico de situações ‘realistas’ nesse aspecto, e por essa razão a presente discussão será restrita ao estado fundamental de um sistema de bósons em uma rede estritamente periódica de potencial. O hamiltoniano tomado para descrever tal sistema tem a forma padrão (2.5), onde o potencial externo de um corpo é tomado como periódico, e por simplicidade com uma estrutura cúbica simples (em três dimensões)

$$V_{\text{ext}}(\vec{r}) = V_{\text{ext}}(\vec{r} + \vec{n}a), \quad \vec{n} \equiv \{n_1, n_2, n_3\}, \quad n_i = 0, 1, 2, \dots$$

sendo  $a$  o parâmetro de rede. A análise do estado fundamental será feita para um sistema finito de  $N$  bósons em  $M^3$  sítios (em três dimensões) com condições periódicas de contorno no volume  $(Ma)^3$ . Desse modo, o número médio de bósons por sítio é  $\nu \equiv N/M^3$  desempenha papel de densidade do sistema. O limite termodinâmico consiste aqui em fazer  $M \rightarrow \infty$  com  $\nu$  e  $a$  constantes.

---

<sup>2</sup>Esse trabalho examina também o efeito de desordem na rede, o que tem também sido estudado experimentalmente em termos de gases ultrafrios, v. e.g. ref. [32].



## Capítulo 4

# Gases fermiônicos ultrafrios

### 4.1 Instabilidade de Cooper

Modelo[33]: par de férmions em um sistema extenso interagindo atrativamente nas vizinhanças do nível de Fermi sem intervenção dinâmica dos outros férmions do sistema, cujo efeito é essencialmente excluir parte do espaço de fase disponível para correlações (cf. ref. [24] e IPAM de Gomes, Walecka e Weisskopf na ref. [34]!).

$$H = H_{\text{CM}} + H_{\text{rel}} = \frac{P^2}{2M} + \frac{p^2}{2\mu} + v(\vec{r}), \quad \mu \equiv \frac{m}{2}, \quad M \equiv 2m.$$

Por simplicidade, tratar inicialmente o caso  $\vec{P} = 0$ . Função de onda do par interagente satisfaz

$$H_{\text{rel}}\phi(\vec{r}) = (2\epsilon_F + \epsilon)\phi(\vec{r}).$$

O autovalor foi escrito como  $2\epsilon_F + \epsilon$ , sendo  $\epsilon_F$  a energia de Fermi, de modo que, na ausência da interação,  $\epsilon = 0$ . Cooper inicialmente transforma a função de onda relativa para o espaço de momentos (condições de contorno periódicas no volume  $\mathcal{V}$ ), i.e.

$$\phi(\vec{r}) = \frac{1}{\sqrt{\mathcal{V}}} \sum_{\vec{k}} \phi_{\vec{k}} e^{i\vec{k}\cdot\vec{r}} \quad (4.1)$$

com o que a equação de Schrödinger para o par fica escrita como

$$\left[ \frac{\hbar^2 k^2}{2\mu} - 2\epsilon_F - \epsilon \right] \phi_{\vec{k}} = - \sum_{\vec{k}'} v_{\vec{k}\vec{k}'} \phi_{\vec{k}'} \quad v_{\vec{k}\vec{k}'} = \frac{1}{\mathcal{V}} \int d^3r e^{i(\vec{k}' - \vec{k})\cdot\vec{r}} v(\vec{r}).$$

Devido às restrições associadas ao princípio de Pauli momentos menores que o momento de Fermi devem ser excluídos da composição da função de onda do par, isto é,  $\phi_{\vec{k}} = 0$  para  $k < k_F$ .

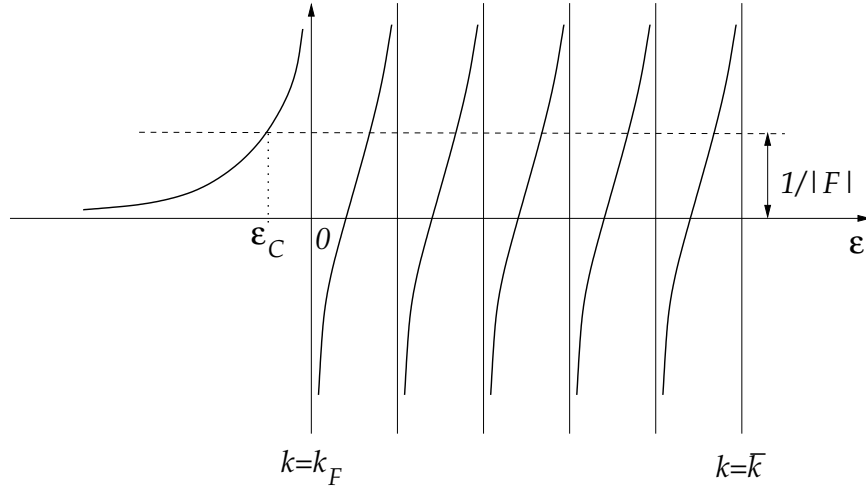


Figura 4.1: Solução gráfica da eq. (4.3). O eixo das abscissas corresponde à variável  $\epsilon$ , e os dois termos da equação são representados no eixo das ordenadas, a linha cheia e a linha tracejada correspondendo respectivamente aos lados esquerdo e direito da equação. As abscissas correspondentes às descontinuidades da função que representa o lado esquerdo são os valores discretos do momento selecionados pelas condições de contorno periódicas. A intersecção com a linha tracejada em  $\epsilon_C < 0$  corresponde ao estado correlacionado produzido pela interação atrativa de dois corpos.

Modelo esquemático para a interação considerado por Cooper[33]:

$$v_{\vec{k}\vec{k}'} = \begin{cases} -|F|, & k_F < k, k' < \bar{k} \\ 0, & \text{outros casos} \end{cases},$$

onde  $\bar{k}$  corresponde a um limite superior de corte, associado à energia  $\bar{\epsilon} = \hbar^2 \bar{k}^2 / 2\mu$ . Desse modo a equação de Schrödinger fica

$$\left[ \frac{\hbar^2 k^2}{2\mu} - 2\epsilon_F - \epsilon \right] \phi_{\vec{k}} = |F| \sum_{k_F < |\vec{k}'| < \bar{k}} \phi_{\vec{k}'} \quad \text{ou} \quad \phi_{\vec{k}} = \frac{|F|}{\frac{\hbar^2 k^2}{2\mu} - 2\epsilon_F - \epsilon} \sum_{k_F < |\vec{k}'| < \bar{k}} \phi_{\vec{k}'}. \quad (4.2)$$

Para determinar os autovalores  $\epsilon$  basta somar os dois membros da última equação sobre  $\vec{k}$ , o que dá

$$\sum_{k_F < |\vec{k}| < \bar{k}} \frac{1}{\frac{\hbar^2 k^2}{2\mu} - 2\epsilon_F - \epsilon} = \frac{1}{|F|}. \quad (4.3)$$

Essa equação pode ser resolvida graficamente interceptando a representação do seu lado esquerdo (como função de  $\epsilon$ , usando o espectro discreto do momento associado às condições de contorno

periódicas) com uma linha horizontal à distância  $1/|F|$  do eixo  $\epsilon$  (v. fig. 4.1). Para qualquer valor diferente de zero de  $|F|$  haverá um valor *negativo*  $\epsilon_C$  de  $\epsilon$  como autovalor.

É possível obter uma expressão analítica para o autovalor  $\epsilon_C$  substituindo, em (4.3), a soma sobre momentos por uma integral. Tendo em conta a isotropia do integrando isso dá

$$\begin{aligned} \sum_{k_F < |\vec{k}| < \bar{k}} &\rightarrow \frac{\mathcal{V}}{(2\pi)^3} \int_{k_F < |\vec{k}| < \bar{k}} d^3k \rightarrow \frac{4\pi\mathcal{V}}{(2\pi)^3} \int_{k_F}^{\bar{k}} dk k^2 \rightarrow \frac{\mathcal{V}}{2\pi^2} \frac{1}{2} \int_{k_F^2}^{\bar{k}^2} dk^2 k \rightarrow \\ &\rightarrow \frac{\mathcal{V}}{2\pi^2} \left(\frac{2m}{\hbar^2}\right)^{\frac{3}{2}} \frac{1}{2} \int_{\epsilon_F}^{\bar{\epsilon}} de \sqrt{e} \rightarrow \frac{\mathcal{V}}{\sqrt{2}\pi^2} \left(\frac{m}{\hbar^2}\right)^{\frac{3}{2}} \int_{\epsilon_F}^{\bar{\epsilon}} de \sqrt{e} \end{aligned}$$

onde a variável de integração foi finalmente tomada como sendo  $e \equiv \hbar^2 k^2 / 2m = \hbar^2 k^2 / 4\mu$ . A expressão

$$\mathcal{N}(e) \equiv \frac{\mathcal{V}}{\sqrt{2}\pi^2} \left(\frac{m}{\hbar^2}\right)^{\frac{3}{2}} \sqrt{e}$$

corresponde à densidade de níveis por unidade de energia à energia  $e$ . Dessa forma o lado esquerdo da equação (4.3) pode ser reescrito como

$$\begin{aligned} \sum_{k_F < |\vec{k}| < \bar{k}} \frac{1}{\frac{\hbar^2 k^2}{2\mu} - 2\epsilon_F - \epsilon} &\rightarrow \frac{\mathcal{V}}{\sqrt{2}\pi^2} \left(\frac{m}{\hbar^2}\right)^{\frac{3}{2}} \int_{\epsilon_F}^{\bar{\epsilon}} \frac{\sqrt{e} de}{2(e - \epsilon_F) - \epsilon} \simeq \\ &\simeq \frac{\mathcal{V}}{\sqrt{2}\pi^2} \left(\frac{m}{\hbar^2}\right)^{\frac{3}{2}} \sqrt{\epsilon_F} \int_{\epsilon_F}^{\bar{\epsilon}} \frac{de}{2(e - \epsilon_F) - \epsilon} = \frac{\mathcal{N}(\epsilon_F)}{2} \log \frac{2(\bar{\epsilon} - \epsilon_F) - \epsilon}{-\epsilon}. \end{aligned}$$

Nessa passagem o fator  $\sqrt{e}$  do integrando foi substituído por  $\sqrt{\epsilon_F}$ , uma aproximação simplificadora do cálculo da integral que é adequada na medida que a densidade de níveis por unidade de energia varie pouco no intervalo de integração. Levando o resultado à equação (4.3) e exponenciando resulta então que

$$\epsilon_C = -2(\bar{\epsilon} - \epsilon_F) \frac{e^{-\frac{2}{|F|\mathcal{N}(\epsilon_F)}}}{1 - e^{-\frac{2}{|F|\mathcal{N}(\epsilon_F)}}},$$

cujas natureza não perturbativa é evidente devido à dependência transcendente do resultado com relação à constante  $|F|$  que caracteriza a interação de dois corpos. Essa expressão revela que o menor autovalor será negativo mesmo para  $|F|$  arbitrariamente pequeno. A amplitude que descreve o estado de menor energia do par interagente pode ser obtida simplesmente usando esse resultado nas equações (4.2) e (4.1), notando em particular que a soma do lado direito da equação (4.2) é na realidade uma constante, cujo valor é fixado por uma condição de normalização. O fato de que a amplitude no espaço

de momentos não tem componentes para valores do momento abaixo do momento de Fermi por si só assegura o seu anulamento assintótico, de modo que a densidade de probabilidade associada à posição relativa das partículas constituintes do par é espacialmente localizada. O resultado desta estimativa indica portanto que mesmo interações atrativas arbitrariamente fracas são suficientes para introduzir efeitos de correlação não perturbativos que têm como consequência a localização espacial da amplitude que descreve o estado relativo das partículas que constituem o par interagente. Nesse sentido, o gás de Fermi se revela instável com relação à ação de interações de dois corpos atrativas, independentemente de sua intensidade, o que pode ser chamado *instabilidade de Cooper*.

**Execícioo 4.1** Tratar o caso  $\vec{P} \neq 0$  (v. ref. [24]). Para valores pequenos (qual o sentido de ‘pequeno’ aqui?) de  $|\vec{P}|$  a ‘energia de ligação’  $|\epsilon_C(|\vec{P}|)|$  é nesse caso  $|\epsilon_C(|\vec{P}|)| \simeq |\epsilon_C(0)| - \hbar k_F |\vec{P}|/2m$ .

# Referências Bibliográficas

- [1] Bose, Zeit. Physik **26**, 178 (1924).
- [2] A. Einstein *Quantentheorie des einatomigen idealen Gases (Quantum theory of monoatomic ideal gases)*, Sitzungsberichte der Preussischen Akademie der Wissenschaften Physikalisch-Mathematische Klasse, 261 (1924).
- [3] P. A. M. Dirac, Proc. Roy. Soc. **A112**, 661-677 (1926).
- [4] Uma tradução para o inglês, feita por A. Zannoni, do texto original de Fermi, publicado originalmente em italiano nos anais da Acedemia dei Lincei em 1926, pode ser encontrada em arXiv:cond-mat/9912229v1 [cond-mat.stat-mech] 14 Dec 1999.
- [5] M. Fierz, Helv. Phys. Acta **12**, 3 (1939).
- [6] W. Pauli, Phys. Rev **58**, 716 (1940).
- [7] R. P. Feynman, *The reason for antiparticles*, em R. Feynman e S. Weinberg, *Elementary Particles and the Laws of Physics*, Cambridge University Press 1987 (Reprinted 2001).
- [8] W. P. Allis e M. A. Herlin, *Thermodynamics and Statistical Mechanics*, MacGraw-Hill Book Co. (1952).
- [9] C. Cohen-Tannoudji, *La condensation de Bose-Einstein: Introduction*, in *Séminaire Poincaré Mars 2003*, Vol. 1, 1 (2003). Agradeço a Walter Wreszinski por chamar a minha atenção para esta referência..
- [10] E. Abramowitz e I. A. Stegun, *Handbook of mathematical functions*, Dover, N.Y., 1965, Cap. 23.
- [11] A. F. R. de Toledo Piza, *Mecânica Quântica*, EDUSP, São Paulo, 2010 (segunda edição).
- [12] K. Huang e C. N. Yang, Phys. Rev. **105** 767 (1957).
- [13] E. H. Lieb and R. Seiringer, Phys. Rev. Lett. **88**, 170409 (2002).
- [14] H. Feshbach, Ann. Phys. (N.Y.) **19**, 287 (1962).

- [15] U. Fano, Phys. Rev. **124**, 1866 (1961); U. Fano e F. Prats, Proc. Nat. Acad. Sci. India **AXXXIII**, 553 (1963).
- [16] S. Giorgini, L. P. Pitaevskii e S. Stringari, Revs. Mod. Phys. **80**, 1215 (2008).
- [17] A. F. R. de Toledo Piza, Braz. J. Phys. **34**, 1102 (2004).
- [18] O. Penrose e L. Onsager, Phys. Rev. **104**, 576 (1956).
- [19] C. N. Yang, Revs. Mod. Phys. **34**, 694 (1962).
- [20] M. H. Anderson, J. R. Ensher, M. R. Matthews, C. E. Wieman, e E. A. Cornell, Science **269**, 198 (1995).
- [21] P. A. M<sub>j</sub> Dirac, Proc. Cambridge Phil. Soc **26** 376 (1930).
- [22] C. A. Sacket, C. C. Bradley, M. Welling and R. G. Hulet, Appl. Phys. **B65**, 433 (1997); C. A. Sacket, J. M. Gerton, M. Welling and R. G. Hulet, Phys. Rev. Lett. **82**, 876 (1999); J. M. Gerton, D. Strekalov, I. Prodan and R. G. Hulet, Nature **408**, 692 (2000).
- [23] A. Gammal, L. Tomio and T. Frederico, Phys. Rev. **A66**, 043619 (2002) e referências aí citadas.
- [24] F. M. Marchetti, Course in 3 lectures on *Superfluidity in ultracold Fermi Gases* (2007), [http://www.uam.es/personal\\_pdi/ciencias/alevyey/super/Lectures\\_fmm.pdf](http://www.uam.es/personal_pdi/ciencias/alevyey/super/Lectures_fmm.pdf)
- [25] P.M. Morse e H. Feshbach, *Methods of Theoretical Physics*, McGraw-Hill (1953), §7.5.
- [26] v. por exemplo W. D. Myers e W. J. Swiatecki, Nucl. Phys **81**, 1 (1966) e Ark. Fys. **36**, 343 (1967) para um exemplo no contexto da estrutura nuclear.
- [27] v. por exemplo R. Peierls, *Quantum theory of solids*, Oxford at the Clarendon Press (1955), reprints 1964.
- [28] P. Pedri, L. Pitaevskii, S. Stringari, C. Fort, S. Burger, F. S. Cataliotti, P. Maddaloni, F. Minardi e M. Inguscio, Phys. Rev. Lett. **87**, 220401 (2001).
- [29] M. Greiner, O. Mandel, T. Esslinger, Th. W. Hänsch e I. Bloch, Nature **415**, 39 (2002).
- [30] R. Grimm, M. Weidemüller e Y. B. Ovchinnikov, Adv. At. Mol. Opt. Phys. **42**. 95-170 (2000).
- [31] M. P. A. Fisher, P. B. Weichman, G. Grinstein e D. S. Fisher, Phys. Rev. **B40**,546 (1989).
- [32] L. Sanchez-Palencia e Maciej Lewenstein, Nature Physics **6**, 87 (2010).
- [33] L. Cooper, Phys. Rev. **104**,1189 (1956).
- [34] L. C. Gomes, J. D. Walecka e V. F. Weisskopf, Ann, Phys. (N.Y.) **3**, 241 (1958).