

Bose e Einstein: Do nascimento da estatística quântica à condensação sem interação II

(*Bose and Einstein: from the birth of quantum statistics to the condensation without interaction II*)

Sílvio R. Dahmen¹

Instituto de Física, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, RS, Brasil
Recebido em 19/11/2004; Aceito em 12/1/2005

Entre 1924 e 1925 Einstein escreveu uma série de três artigos onde aplicava, para um gás de partículas maciças não interagentes, o novo método da estatística quântica desenvolvido por Bose, cujo trabalho ele traduzira para o alemão e fizera publicar na *Zeitschrift für Physik*. No segundo artigo da série Einstein previu o fenômeno da condensação das partículas no estado fundamental a partir de uma certa densidade crítica, fenômeno este que veio a ser posteriormente conhecido como Condensação de Bose-Einstein (CBE). Neste trabalho discuto o artigo de Einstein bem como a polêmica por ele suscitada, traçando também um paralelo entre a teoria da CBE a a teoria de condensação em gases reais.

Palavras-chave: mecânica estatística, condensação de Bose-Einstein, história da Física.

Between the years of 1924 and 1925 Einstein wrote a series of articles where he applied the methods of quantum statistics as developed by Bose to a gas of noninteracting massive particles. In the second of these articles Einstein predicted that after a certain density threshold had been reached, particles would condense into the ground state - a phenomenon which later came to be known under the name of Bose-Einstein Condensation (BEC). Here I discuss Einstein's article as well as the polemics it brought about. The theory of BEC is also explored in conjunction with the theory of condensation in real gases.

Keywords: statistical mechanics, Bose-Einstein condensation, history of physics.

1. Introdução

Em 1925 Einstein publicou o artigo *Quantentheorie des einatomigen idealen Gases II* (teoria quântica do gás ideal monoatômico II) no qual dava sequência a um trabalho onde estudara a aplicação da mecânica estatística a um gás de partículas quânticas não interagentes [1]. Em seu primeiro artigo, partindo de uma nova formulação da mecânica estatística que incorporava as idéias da recém-descoberta mecânica quântica e que S.N. Bose desenvolvera para tratar do problema da radiação do corpo negro [2], Einstein fora capaz de deduzir a equação de estado de um gás ideal quântico. Para o segundo artigo foram deixadas a análise mais detalhada das equações e suas implicações físicas. E foi nele que Einstein fez aquela que é, na opinião de especialistas da área, uma de suas mais importantes contribuições à física estatística: a previsão de que a partir de uma certa densidade crítica as partículas se condensam no estado fundamental, um fenômeno de origem puramente quântica e que hoje é conhecido como Condensação de Bose-Einstein [3].

O fenômeno da “condensação sem interação”

reteve, por muitos anos, um certo caráter de algo puramente imaginário [4]. Para isto contribuíram não apenas a crítica de G.E. Uhlenbeck, que questionou a realidade do fenômeno previsto ao atribuir sua origem a uma passagem matemática não devidamente justificada por Einstein [5], mas também a própria dúvida do físico alemão, que em carta a seu amigo Paul Ehrenfest manifestou sua hesitação quanto à realidade do fenômeno: “...A partir de uma certa temperatura, as partículas se » condensam « sem forças atrativas, ou seja elas se acumulam [no estado de] velocidade zero. A teoria é bonita mas haverá nela alguma verdade?” [6]. Einstein, referindo-se ao trabalho de Bose que lhe serviu de inspiração, disse ainda que “...sua dedução é elegante mas permanece, em essência, obscura” [7]. O ponto central da objeção de Uhlenbeck, que iremos explorar mais detalhadamente neste trabalho, residia no fato que Einstein recorreu a um artifício matemático ao transformar uma somatória simples em uma somatória dupla - até aí não havia nada a objetar - para depois então transformar uma destas somatórias em uma integral. Esta integral por sua vez poderia, através

¹E-mail: dahmen@if.ufrgs.br.

de uma simples troca de variáveis, ser transformada numa conhecida expressão para a função Γ , cujos valores e propriedades eram amplamente conhecidas. E aí estava o problema: ao substituir a integral pela função Γ , Einstein modificou as propriedades de convergência da somatória que ainda restava. A partir da discussão do comportamento da somatória para valores das grandezas físicas além do raio de convergência, ele é levado a concluir pela condensação do gás - embora fosse esta uma condensação de um caráter diferente da usual. O mais significativo porém, na opinião do autor, é o fato que para melhor elucidar o fenômeno Einstein recorre, ainda que de maneira sucinta, a uma analogia com uma condensação em gases reais, não obstante sua condensação tenha uma origem física distinta. Mas, como é comum na Física, uma analogia pode ser o ponto de partida para toda uma nova abordagem a um problema já bem estabelecido ou servir de catalisador de novas idéias. E neste ponto a analogia de Einstein é bastante profunda pelas consequências que teve no desenvolvimento da mecânica estatística das Transições de Fase, algo comumente pouco explorado na literatura especializada. O presente artigo tem assim por objetivo discutir detalhadamente o artigo original de Einstein a respeito da CBE com particular ênfase nesta analogia. Mas há também uma outra motivação neste trabalho: o de poder com ele trazer para próximo do leitor o trabalho de Einstein como ele originalmente veio a público, servindo de guia a sua leitura [1].

Mas até que ponto se justifica a leitura de um original? O leitor interessado em aprender sobre a CBE dispõe hoje de uma vasta literatura: o artigo de V. Bagnato é uma excelente porta de entrada [8] e nele se discute, em particular, as sofisticadas técnicas experimentais empregadas na obtenção de condensados “puros” em 1995 pelos grupos liderados por W. Ketterle no MIT e C.E. Wieman e E.A. Cornell no JILA [9, 10]. Em um nível mais especializado, os artigos de revisão de F. Dalfovo *et al.* [11], A.J. Legget [12] e A.F.R. de Toledo Piza [13] são também bastante completos. Os principais livros-texto de mecânica estatística trazem o assunto quando discutem a estatística de bósons. No entanto, e observadas obviamente as dificuldades inerentes de um texto original e o fato que algumas de suas partes podem estar ultrapassadas - e aqui Einstein não é uma exceção - a leitura de uma obra original pode ser muito enriquecedora na medida em que nela podemos aprender pelos olhos do autor e entender seu *modus operandi*. A leitura de um artigo original é uma tarefa que requer, via de regra, uma certa maturidade no assunto e isto pode sem dúvida representar uma barreira para o leitor. Este artigo procura assim facilitar esta tarefa, discutindo detalhadamente os passos seguidos por Einstein. Há uma outra questão de ordem prática: por ter ele escrito seu segundo artigo como continuação formal do primeiro, a sua leitura não é tarefa das mais simples caso não se tenha em mãos os cálculos ou dis-

cussões aos quais Einstein constantemente se reporta ao longo do texto. Há também o fato que para melhor apreciar o trabalho de Einstein é necessário entender as questões que o motivaram. A contextualização de seu trabalho, o método de Bose e quão diferente este método era da mecânica estatística clássica foram discutidos em um trabalho anterior [14].

Para facilitar a compreensão do texto de Einstein, procuro enfatizar a analogia de Einstein acerca da condensação de um gás real e a CBE, explorando os paralelos *formais* entre ambas. Para isto é necessário tomar uma certa licença histórica, pois a teoria geral da condensação em gases interagentes é posterior ao trabalho de Einstein. Na realidade, e aí reside também a relevância do trabalho do físico alemão, foi a partir das considerações de seu artigo que a teoria de transições de fase ganhou um novo ímpeto: ao questionarem a realidade do fenômeno previsto por Einstein, G. Uhlenbeck e B. Kahn lançaram as bases para um melhor entendimento das condições de surgimento de singularidades das funções termodinâmicas que sempre estão associadas a transições de fase. Einstein nunca se refere explicitamente à condensação como sendo uma transição de fase (*Phasenumwandlung* ou *Phasenübergang*) mas foi seu trabalho em grande medida a mola propulsora dos trabalhos pioneiros Becker e Döring, Mayer, Kahn e Uhlenbeck acerca da transição gás-líquido [15, 16, 17]. É importante chamarmos aqui a atenção para o fato que embora sob o ponto de vista formal a CBE se encaixe perfeitamente dentro do esquema geral da teoria de condensação gás-líquido em gases interagentes, ela tem na sua origem um efeito puramente quântico: o surgimento de uma correlação entre partículas imposta pela simetria da função de onda. A condensação gás-líquido tem como origem a interação atrativa entre as moléculas.

Este artigo está assim dividido: na seção 2 são apresentados os cálculos do primeiro artigo de Einstein. Na seção 3 discuto detalhadamente o processo da passagem da soma para a integral até chegar a equação com a qual Einstein inicia seu segundo artigo. Na seção 4 são apresentados o segundo trabalho de Einstein bem como a analogia com a condensação real. A ênfase é dada à interpretação física da analogia, sendo que os aspectos formais entre a CBE e a teoria clássica de condensação em gases interagentes foram incluídos na forma de um apêndice, ao final do trabalho. A seção 5 trata dos outros resultados obtidos por Einstein em seu artigo. Concluo o trabalho com a seção 6, tecendo algumas observações a respeito do impacto do trabalho de Einstein e perspectivas atuais.

2. Einstein e o primeiro artigo: Um caminho inevitável

Em 1924 Einstein já era um físico de renome - ganhara o Prêmio Nobel em 1921 pelo seu trabalho sobre o

Efeito Fotoelétrico - e se encontrava inteiramente envolvido com a teoria geral da relatividade e a teoria da unificação. Porque haveria ele então deixado de lado por algum tempo sua linha de pesquisa para retornar à mecânica estatística? Como ele afirmou em uma breve nota ao final de sua tradução do trabalho de Bose, o método que este introduzira na Física era um importante avanço e seria possível obter daí uma teoria do gás ideal quântico, como ele mostraria futuramente.

Em seu primeiro artigo Einstein segue os passos de Bose, aplicando *mutatis mutandis* as idéias do físico indiano. O ponto de partida é considerar um sistema formado por um número n fixo de moléculas monoatômicas não interagentes e de massa m . O sistema tem uma energia total média dada por $\bar{\varepsilon}$, também fixa [18]. Partindo da hipótese de que estas moléculas não tenham graus de liberdade internos (como spin, que não havia sido descoberto ainda) e uma vez que não interagem, a única contribuição à energia E de uma molécula vem dos graus de liberdade translacionais:

$$E = \frac{p_x^2}{2m} + \frac{p_y^2}{2m} + \frac{p_z^2}{2m}. \tag{1}$$

O objetivo de Einstein é chegar a uma expressão para a entropia S e assim à equação de estado do gás. Uma vez que a Entropia está relacionada pelo Princípio de Boltzmann ao número de microestados W compatíveis com os vínculos (n e $\bar{\varepsilon}$ fixos) através da equação $S = k_B \ln W$, é necessário primeiro calcular W . Esta grandeza por sua vez, como mostrara Bose, é calculada mediante a determinação das possíveis distribuições de partículas pelos estados de modo que a soma das energias reproduza a energia total. Isto se faz inicialmente calculando o volume Φ do espaço de fase ocupado por todos os estados de energia $E' \leq E$. Em função da isotropia dos momenta, este volume será dado pela produto do volume da esfera de raio $R_E = (2mE)^{1/2}$ no espaço de momenta e volume V (o volume do gás) no espaço de posições

$$\int_{E' \leq E} dx dy dz dp_x dp_y dp_z = V \frac{4\pi}{3} (2mE)^{\frac{3}{2}}. \tag{2}$$

Portanto o número de estados (células elementares de volume h^3) dentro da “casca esférica” de raio entre E e $E + \Delta E$ é obtido dividindo-se o volume da casca por um volume elementar

$$\begin{aligned} \Delta s &= \frac{V}{h^3} \underbrace{4\pi (2mE)}_{\text{Área da esfera}} \int_{E}^{E+\Delta E} \frac{1}{2} (2m)^{\frac{1}{2}} E^{-\frac{1}{2}} dE \\ &= \frac{2\pi V}{h^3} (2m)^{\frac{3}{2}} E^{\frac{1}{2}} dE. \end{aligned} \tag{3}$$

Segundo Einstein, se agora imaginarmos que deste total

de Δs células temos

$$\begin{array}{ll} p_0^s \Delta s & \text{células com zero moléculas} \\ p_1^s \Delta s & \text{células com uma molécula} \\ p_2^s \Delta s & \text{células com duas moléculas} \\ \vdots & \vdots \end{array}$$

onde os p_r^s representam a fração de células que contém r partículas ($\sum_r p_r^s = \Delta s$), então o número de possíveis arranjos de Δs células dos quais $p_r^s \Delta s$ são iguais entre si é dado pela equação

$$W^s = \frac{\Delta s!}{\prod_r p_r^s \Delta s!}. \tag{4}$$

A tarefa de Einstein é agora maximizar

$$W = \prod_s W^s, \tag{5}$$

sob os vínculos [19]

$$\begin{aligned} n &= \sum_s n^s = \sum_{s,r} r p_r^s = \text{constante}; \\ \bar{\varepsilon} &= \sum_{s,r} E_r^s p_r^s = \text{constante}. \end{aligned} \tag{6}$$

Há alguns detalhes dignos de nota nestas expressões: inicialmente, no cálculo de W , a hipótese da independência estatística de estados entra de maneira implícita, pois tanto Einstein quanto Bose não dizem nada a esse respeito. Esta omissão levou Ehrenfest, entre outros, a levantar uma objeção que é respondida por Einstein em seu segundo artigo, e sobre a qual falaremos mais adiante. Também, na expressão da energia, E_r^s representa a energia média das moléculas que se encontram na região s do espaço de fase. O que Einstein usa, e antes dele Bose o fizera, é a idéia da chamada “estatística grossa” de Gibbs (do alemão *grobe Statistik*) em contraposição à “estatística fina” de Boltzmann (do alemão *feine Statistik*) [20]. Como o próprio nome diz, trata-se de um processo de divisão de estados em níveis de energia onde no primeiro caso agrupamos níveis próximos em torno de um valor médio e, no segundo caso, cada nível é contado individualmente. As diferenças a que estas definições levam são bastante sutis e se fazem sentir, em particular, no cálculo da entropia. Uma discussão mais detalhada destas diferenças foge do escopo do presente artigo, mas o leitor interessado pode encontrá-la no tratado de P. e T. Ehrenfest e no livro de P.T. Landsberg [20, 21].

Para maximizar (5) toma-se o logaritmo e utiliza-se a Fórmula de Stirling para grandes números

$$\ln N! \approx \left(N + \frac{1}{2}\right) \ln N, \tag{7}$$

chegando-se assim à expressão

$$\ln W = \sum_s \Delta s \ln \Delta s - \sum_s \sum_r p_r^s \ln p_r^s. \tag{8}$$

Para fazer a variação de p_r^s sujeita aos vínculos (6) usa-se o método padrão dos multiplicadores de Lagrange (cf. [14]). O primeiro multiplicador, que é introduzido para manter o número de partículas fixo, está relacionado ao potencial químico μ e o segundo, devido ao vínculo da energia, é o conhecido fator $(k_B T)^{-1}$ [22]. Após uma manipulação algébrica simples Einstein chega finalmente à expressão da entropia

$$S = k_B \sum_s \left[\ln (1 - e^{(\varepsilon^s - \mu)/k_B T}) \right]^{-1} - \frac{\mu}{T} n + \frac{\bar{\varepsilon}}{T}. \quad (9)$$

Para o número n de partículas e energia $\bar{\varepsilon}$ temos

$$n = \sum_s \frac{1}{e^{(\varepsilon^s - \mu)/k_B T} - 1}, \quad (10)$$

$$\bar{\varepsilon} = \frac{h^2}{2m} \left(\frac{4}{3} \pi V \right)^{-\frac{2}{3}} \sum_s \frac{s^{\frac{3}{2}}}{e^{(\varepsilon^s - \mu)/k_B T} - 1}. \quad (11)$$

Mantivemos aqui a notação original e pouco usual de Einstein para os níveis de energia pois ele a usa em seu segundo trabalho [23]. Resta determinar a equação de estado, que Einstein obtém pelas conhecidas relações da termodinâmica

$$\begin{aligned} F &= \bar{\varepsilon} - TS, \\ P &= - \frac{\partial F}{\partial V}. \end{aligned}$$

Destas expressões segue

$$\bar{\varepsilon} = \frac{3}{2} PV. \quad (12)$$

Comparando esta expressão com a equação para $\bar{\varepsilon}$ obtém-se diretamente uma relação entre as grandezas macroscópicas P, V, T e μ .

Einstein chega deste modo ao ponto-chave de seu trabalho: ao transformar a Eq. (10) de uma soma simples em uma soma dupla, ele toma o limite contínuo na variável s - que entra na somatória via ε^s - obtendo assim uma integral que ele reconhece como sendo uma expressão matemática conhecida. Mas, ao fazer isso, ele muda o raio de convergência da primeira somatória e assim conclui que *existe uma região de valores das grandezas termodinâmicas a partir das quais a maior parte das partículas encontrar-se-ão no estado fundamental* (no caso de Einstein essa variável, como veremos a seguir, é a densidade). Da mesma maneira que ao comprimirmos um gás além da pressão de saturação fazemos com que parte do gás passe para o estado líquido, haveria aqui um efeito análogo a uma condensação em um estado de momento 0. Não seria este “efeito” assim um mero fruto desta particular manipulação matemática, ou seja, da passagem de uma soma para uma integral, como afirmou Uhlenbeck? Afinal, ao fazer isso - e parecia não haver um motivo lógico para tal, que não apenas uma questão de praticidade - Einstein é levado a concluir pela existência de um fenômeno que na realidade não existiria.

3. Einstein e a condensação sem interação: Uma questão de praticidade?

O ponto levantado por Uhlenbeck em sua tese de doutorado pode ser resumido em poucas palavras: se fosse possível de alguma maneira somar explicitamente a expressão (10), a CBE ainda existiria? Para melhor entendermos esta polêmica, é necessário discutirmos mais detalhadamente as deduções apresentadas por Einstein ainda em seu primeiro artigo. Ele começa chamando a atenção para o fato que, se o número de partículas é conservado, então na expressão (10) obrigatoriamente o potencial químico μ deve ser um número não positivo. Em outras palavras, a *fugacidade* deve satisfazer a desigualdade

$$0 \leq e^{\mu/k_B T} \leq 1, \quad (13)$$

pois caso μ seja positivo, ao estado de energia $\varepsilon^s = \mu$ corresponderá um número infinito de partículas, contradizendo assim a hipótese inicial da finitude de n . Mas, observa Einstein, se a fugacidade (que ele chama de λ) é menor que 1, então “... *Pelas considerações feitas no § 4, a grandeza e^{-A} , por nós representada por λ , é uma medida da » degenerescência« do gás. Podemos então transformar as somas (18) e (19) [aqui (10) e (11) resp.] em duplas somatórias*”. Einstein refere-se aqui ao conhecido fato que a soma de uma progressão geométrica de razão q , primeiro termo $a_1 = 1$ e $\lim_{j \rightarrow \infty} a_j = 0$ é dada por

$$\sum_{j=1}^{\infty} a_j = \frac{1}{1 - q}. \quad (14)$$

Comparando esta expressão com (10) vemos que aquela nada mais é que a soma de uma p.g. de razão $\exp[(\mu - \varepsilon^s)/k_B T]$ e portanto é possível “desfazer” a soma de modo a obter

$$\begin{aligned} \sum_{s=0}^{\infty} \frac{1}{e^{(\varepsilon^s - \mu)/k_B T} - 1} &= \sum_{s=0}^{\infty} \sum_{\tau=1}^{\infty} e^{\frac{\mu - \varepsilon^s}{k_B T} \tau} \\ &= \sum_{s=0}^{\infty} \sum_{\tau=1}^{\infty} \lambda^\tau e^{-\frac{c s^{2/3}}{k_B T} \tau} \end{aligned} \quad (15)$$

onde, na última linha, retomamos a notação do artigo original. Mas Einstein continua: “... *podemos agora transformar a somatória em s numa integral, mudança esta justificável em função da lenta variação da exponencial em s* ”. Ele se refere aqui ao fato que, se fizermos $\Delta E/E$ suficientemente pequeno, é possível tomar o volume V do gás suficientemente grande de tal modo a tornar o número de estados praticamente infinito. Com este argumento obtemos, na equação para n , a integral

$$\sum_{s=0}^{\infty} \sum_{\tau=1}^{\infty} \lambda^\tau e^{-\frac{c s^{2/3}}{k_B T} \tau} \longrightarrow \sum_{\tau=1}^{\infty} \lambda^\tau \int_0^{\infty} e^{-\frac{c s^{2/3}}{k_B T} \tau} ds \quad (16)$$

Vale a pena notar que Einstein nunca escreve esta integral explicitamente em seu primeiro artigo, mas apenas o resultado final [24]. Isto se deve provavelmente ao fato de ela ser a representação integral da conhecida função Gama

$$\Gamma(z+1) = \int_0^{\infty} e^{-u} u^z du \quad (17)$$

Para vermos isto façamos uma transformação de variáveis:

$$\begin{aligned} \frac{cs^{2/3}}{k_B T} \tau &= u \\ \longrightarrow ds &= \frac{3}{2} \left(\frac{c\tau}{k_B T} \right)^{\frac{3}{2}} u^{\frac{1}{2}} du. \end{aligned}$$

A integral original pode então ser escrita como

$$\int_0^{\infty} e^{-\frac{cs^{2/3}}{k_B T} \tau} ds = \frac{3}{2} \left(\frac{c\tau}{k_B T} \right)^{-\frac{3}{2}} \int_0^{\infty} e^{-u} u^{\frac{1}{2}} du.$$

Comparando o lado direito da equação com (17) temos

$$\int_0^{\infty} e^{-u} u^{\frac{1}{2}} du = \Gamma\left(\frac{3}{2}\right).$$

Por outro lado, da propriedade de recorrência da função Gama $\Gamma(z+1) = z\Gamma(z)$ temos

$$\Gamma\left(\frac{3}{2}\right) = \frac{1}{2} \Gamma\left(\frac{1}{2}\right).$$

Utilizando o conhecido resultado matemático que $\Gamma\left(\frac{1}{2}\right) = \sqrt{\pi}$ chega-se finalmente ao resultado de Einstein

$$n = \frac{(2\pi mk_B T)^{3/2} V}{h^3} \sum_{\tau=1}^{\infty} \lambda^{\tau} \tau^{-3/2}. \quad (18)$$

Esta equação é o ponto de partida para seu segundo artigo

4. O segundo artigo de Einstein

Com a expressão (18) tomada em $\lambda = 1$ Einstein inicia seu segundo artigo e, de uma maneira um tanto direta, afirma:

“- *O que acontecerá porém se, para esta temperatura, eu permitir que a densidade n/V da substância aumente ainda mais (por exemplo através de uma compressão isotérmica)? Neste caso sustento que um, [com o aumento da] densidade total, sempre crescente número de moléculas passa para o primeiro estado quântico (estado sem energia cinética) enquanto as moléculas restantes distribuem-se de acordo com o valor do parâmetro $\lambda = 1$. Esta afirmação conduz assim [à conclusão] que algo semelhante à compressão isotérmica de um vapor acima do volume de saturação acontece. Uma separação surge; parte [do gás] »se condensa«, o*

resto permanece como um »gás ideal saturado« ($A = 0$, $\lambda = 1$)” [1].

O que Einstein quis dizer? A somatória (18) converge para valores de $\lambda \leq 1$ e cresce monotonicamente com λ . O limite $\lambda = 1$, que é chamado de *raio de convergência da série*, corresponde assim ao valor máximo possível para a densidade de partículas $\rho = n/V$. Neste limite a somatória reduz-se à $\sum_{\tau} \tau^{-3/2} = \zeta(3/2) = 2.612\dots$ onde $\zeta(m)$ é a célebre função Zeta de Riemann. Em outras palavras podemos reescrever (18), para $\lambda = 1$, como

$$\rho = \frac{n}{V} = \frac{2.612}{\Lambda^3} \quad (19)$$

onde $\Lambda = \left(\frac{h^2}{2\pi mk_B T}\right)^{\frac{1}{2}}$ é o chamado comprimento de onda térmico. Mas as mesmas considerações valem para a equação de estado que, embora Einstein não explicita em seu artigo, pode ser obtida utilizando-se o mesmo procedimento matemático que o levou à Eq. (18)

$$\frac{p}{k_B T} = \frac{1}{\Lambda^3} \sum_{\tau=1}^{\infty} \lambda^{\tau} \tau^{-5/2}. \quad (20)$$

Esta equação tem as mesmas propriedades de convergência que (18). Mas o que ocorreria se, seguindo a sugestão de Einstein, aumentássemos a densidade para um T fixo e $\lambda = 1$? Uma vez que (19) e (20) (para $\lambda = 1$) representam, para um dado T , os valores máximos de densidade e pressão, respectivamente, não resta então às moléculas do gás outra opção que não a de irem para um estado sem energia cinética (momento zero) pois assim elas não contribuem para a pressão nem ocupam qualquer volume adicional: “-*A parte »condensada« da substância não requer qualquer volume adicional, uma vez que não contribui para a pressão*”. Em outras palavras, ao comprimirmos o gás “*um, com [o aumento] da densidade total sempre crescente, número de moléculas*” passa para o estado fundamental.

4.1. A questão dos limites

As Eqs. (18) e (19) foram obtidas considerando-se que poderíamos supor os níveis de energia como formando um contínuo, quando na realidade o espectro será sempre discreto caso o volume V seja *finito*. Além disso o limite $\lambda \rightarrow 1$ é válido apenas se $n \rightarrow \infty$. Assim, do ponto de vista rigorosamente matemático do modelo, o fenômeno da condensação só ocorre quando $V \rightarrow \infty$ e $n \rightarrow \infty$ de modo que $n/V \rightarrow \text{constante}$, ou seja, no chamado limite termodinâmico. Embora Einstein não tenha em momento algum usado o termo “transição de fase” em seu artigo, sua comparação com a condensação de um gás real leva o leitor a essa conclusão e a crítica de Uhlenbeck dizia respeito justamente ao fato desta transição depender de um limite contínuo quando Einstein, na verdade, não precisaria tê-lo feito. O problema que Uhlenbeck levantou era

mais profundo e dizia respeito a própria definição do que era uma transição de fase e sob quais condições ela poderia ocorrer. Hoje sabemos que transições de fase são caracterizadas pelo surgimento de singularidades nas funções termodinâmicas de um sistema, tais como o volume específico na transição do gelo para a água sob pressão atmosférica, que é descontínuo na linha de transição, ou da magnetização de um ferromagneto no chamado ponto de Curie [25]. Porém, se sob o ponto de vista físico podemos entender bem as transições, pela ótica rigorosa da Matemática a pergunta que se coloca então é: se as funções termodinâmicas são obtidas na mecânica estatística a partir da função de partição, como pode ela apresentar singularidades uma vez que é formada pela soma de funções analíticas? Embora a resposta rigorosa a esta questão só tenha sido dada por C.N. Yang e T.D. Lee em 1952 na forma de um teorema [26], uma função que seja uma soma *infinita* de funções analíticas não necessariamente é também analítica, podendo apresentar singularidades. Este fato já era conhecido desde o século anterior, em particular pelos trabalhos do matemático alemão K.T. Weierstrass [27]. Ao tomarmos o sistema no limite termodinâmico, onde seu volume $V \rightarrow \infty$ e o número de partículas $n \rightarrow \infty$ de tal modo que a razão n/V permaneça finita, a função de partição será dada por uma soma infinita de termos, podendo então apresentar singularidades. Vale a pena lembrar que o teorema de Lee e Yang (e de trabalhos subsequentes) toma como premissas algumas condições sobre o tipo de interação entre partículas e nos mostra como, sob estas condições, surgem singularidades. Na época em que Einstein escreveu seus artigos e Uhlenbeck levantou sua crítica, estes fatos eram obviamente desconhecidos e a polêmica em torno da realidade da CBE foi uma das molas propulsoras na busca de uma fundamentação mais rigorosa para o problema das transições de fase em mecânica estatística. Por ocasião de uma Conferência em homenagem ao centenário do nascimento de van der Waals, em 1937, foi colocada a questão se a função de partição teria toda a informação necessária para descrever uma transição de fase e as descontinuidades a ela inerentes [28]. Uma vez que não se conseguiu chegar a uma conclusão, o *chairman* da conferência, Kramers, colocou a questão em votação e o resultado foi um empate [29]. Kramers sugeriu então que a resposta deveria estar no limite termodinâmico e no ano seguinte Uhlenbeck e seu aluno Boris Kahn publicaram um trabalho onde discutiam a questão - e onde também a crítica ao trabalho de Einstein foi retirada [17]. A primeira prova rigorosa da existência de uma singularidade numa função de partição foi publicada em 1944 por Onsager, quando ele apresentou a solução exata do chamado Modelo de Ising em duas dimensões [30].

Retornando ao trabalho de Einstein, o ponto chave está assim o fato que ao passarmos da Eq. (15) para (18) devemos ter cuidado com o limite $\mu \rightarrow 0$.

Isto pode ser visto no fato que o número n de partículas, como já explanado, é aproximadamente igual a $n = (V/\Lambda^{-3}) \exp(\mu/k_B T)$ para pequenos valores da fugacidade $\lambda = \exp(\mu/k_B T)$ e cresce monotonicamente até que em $\lambda = 1$ ela atinge seu valor máximo dado pela Eq. (19). Para valores de $\lambda > 1$ (ou seja, $\mu > 0$) a soma diverge, de modo que $n^* = 2.612 V/\Lambda^3$ representa um limite intransponível para o número de moléculas do gás, como representado na Fig. 1. Mas isto obviamente não condiz com a realidade física pois a quantidade de gás pode obviamente ser controlada num experimento.

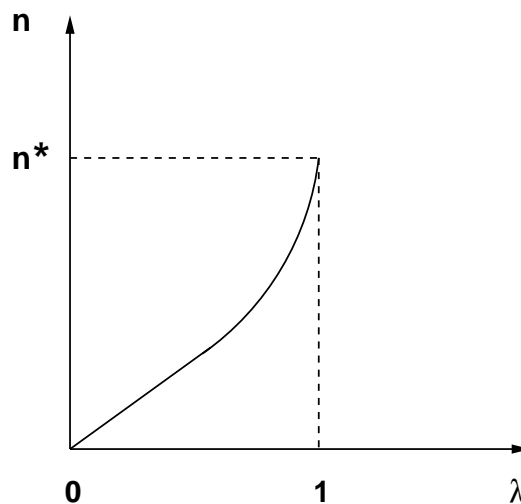


Figura 1 - O número n de partículas como função da fugacidade $\lambda = \exp(\mu/k_B T)$. Observe que a curva termina no valor máximo possível de n dado pela Eq. (19) $n^* = 2.612 V/\Lambda^3$.

Na realidade o que ocorre é que antes de passarmos ao limite integral deveríamos ter atentado para o fato que em $\mu \rightarrow 0$ o primeiro termo da soma ($s = 0$) diverge e se torna infinitamente maior que qualquer um dos termos restantes. Portanto, à Eq. (18) devemos acrescentar um termo que leve em conta esta divergência

$$n = \underbrace{\frac{1}{e^{-\mu/k_B T} - 1}}_{n_0} + \frac{V}{\Lambda^3} \sum_{\tau=1}^{\infty} \frac{\lambda^\tau}{\tau^{\frac{3}{2}}}. \quad (21)$$

Um cálculo simples nos mostra que a equação de estado (20) não muda, e por isso o primeiro termo do lado direito da equação acima não contribui para a pressão - termo este que corresponde justamente à n_0 , as moléculas no estado fundamental. A nova equação para n , como podemos ver pela figura 2 dá assim conta, de maneira satisfatória, da dificuldade matemática encontrada em (18). Nela podemos ver que n agora vai continuamente a infinito e somente no caso em que $0 < -\mu/k_B T \lesssim 1/n$. Para valores de $-\mu/k_B T \gtrsim 1/n$ o termo para n_0 em (21) é pequeno. Para $\lambda = 1$ qualquer valor de $n > n^*$ é possível e compatível com (21) e o número de partículas no estado fundamental será dado por $n_0 = n - n^*$.

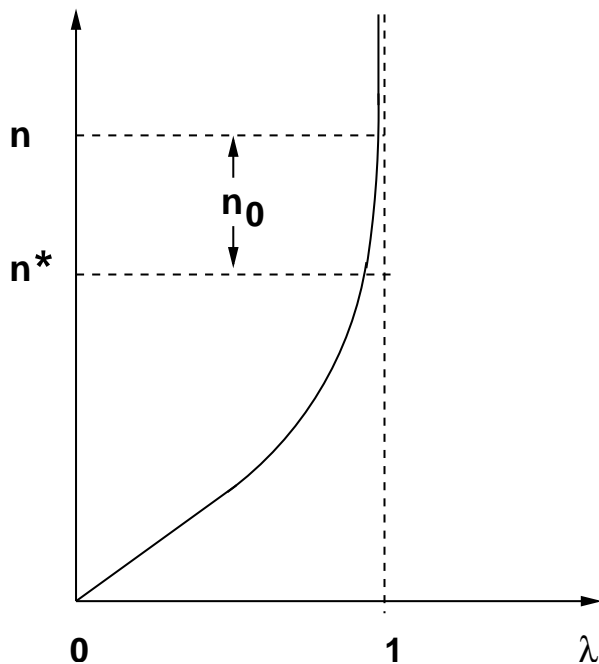


Figura 2 - O número n de partículas como função da fugacidade $\lambda = \exp(\mu/k_B T)$ obtido pela correta extensão da curva (19) pela consideração do estado fundamental. Observe que para efeito de visualização a divergência para $n \rightarrow \infty$ foi suavizada.

Podemos aqui fazer uma objeção à maneira pela qual se corrigiu a Eq. (18) pois se acrescentamos a ela explicitamente um termo para levar em conta n_0 , porque não fazer o mesmo para n_1 , n_2 e assim por diante? Um cálculo relativamente simples nos mostra que isto não é necessário [31, 32]. Consideremos a inclusão do termo para o nível de energia ε_1 acima do estado fundamental

$$n = \frac{1}{e^{-\mu/k_B T} - 1} + \frac{1}{e^{(\varepsilon_1 - \mu)/k_B T} - 1} + \frac{V}{\Lambda^3} \sum_{\tau=1}^{\infty} \frac{\lambda^\tau}{\tau^{\frac{3}{2}}}.$$

Apenas para valores de $-\mu/k_B T$ e $\varepsilon_1/k_B T$ muito pequenos é que suas contribuições, quando comparadas ao resto da somatória, serão significativas. Neste caso elas valem aproximadamente

$$-\frac{1}{\mu/k_B T} + \frac{1}{(\varepsilon_1 - \mu)/k_B T}.$$

A energia ε_1 vale, no entanto

$$\begin{aligned} \varepsilon_1 &= \frac{h^2}{2m} \frac{4\pi^2}{V^{\frac{2}{3}}} \\ \rightarrow \frac{\varepsilon_1}{k_B T} &= \left(\frac{\Lambda^3}{v} \right)^{\frac{2}{3}} \frac{1}{n^{\frac{2}{3}}}, \end{aligned}$$

onde introduzimos a conhecida expressão do volume específico $v = V/n$. Na região de interesse no entanto temos que $\Lambda^3/v \approx 1$ e $-\mu/k_B T \approx n^{-1}$. Portanto em uma primeira aproximação

$$\frac{1}{(\varepsilon_1 - \mu)/k_B T} \approx \frac{1}{\frac{1}{n^{\frac{2}{3}}} + \frac{1}{n}} \approx n^{\frac{2}{3}}$$

Assim, na região onde ambos os termos são relevantes, o termo correspondente ao primeiro estado excitado é menor que o do estado fundamental por um fator $n^{-\frac{1}{3}}$. Para um sistema de aproximadamente $n \approx 10^{20}$ isto implica que ele é de um fator de 10^{-7} menor e portanto desprezível. Basta então adicionarmos um termo de correção à Eq. (18) da maneira que o fizemos desde que o número total de moléculas seja suficientemente grande.

Concluindo, enquanto estivermos abaixo da densidade de transição, apenas uma pequena fração das partículas ocupará o estado fundamental, fazendo com que (18) e (21) sejam praticamente idênticas. Contudo, acima da densidade crítica a segunda equação é a correta, sendo que a primeira não é mais válida.

4.2. A CBE: uma condensação real?

A Condensação de Bose-Einstein como fenômeno físico é hoje um fato indiscutível. No entanto, com que tipo condensação estamos tratando? Seria a CBE uma condensação real no sentido de uma condensação gas-líquido em um gás interagente? A CBE é normalmente chamada de “condensação no espaço de momento”, pois acima da densidade de transição (ou equivalentemente abaixo da temperatura de transição) uma fração finita das partículas ocupa o estado de momento 0. Numa condensação “real” temos a separação das fases - podemos ver com nossos próprios olhos as gotículas que se formam e se precipitam devido ao campo gravitacional. No entanto, como W. Lamb e A. Nordsieck mostraram em 1941 [33], não há grandes diferenças entre esta condensação e a CBE, afinal o próprio Einstein usou em seu artigo esta analogia para explicar a “condensação sem interação”. Lamb e Nordsieck argumentaram que se colocarmos o gás num campo gravitacional suficientemente intenso, surgirá uma separação espacial das fases. Vale neste ponto lembrarmos que nos modernos experimentos para obtenção de condensados a segregação espacial é obtida por confinamento óptico ou magnético, uma vez que o campo gravitacional é muito débil e estes métodos são bem mais eficientes. A idéia da segregação por campos gravitacionais é no entanto interessante e bastante ilustrativa, pois nos permite visualizar a analogia que Einstein fez no seu artigo original ao falar de uma “...compressão isotérmica do gás.”.

Imaginemos, como ilustrado na Fig. 3, dois recipientes (I e II) conectados, com paredes diatérmicas e dispostos de tal maneira que haja, entre as moléculas que se encontram em cada um deles, uma diferença de energia χ devido a presença de um campo de forças - no caso o campo gravitacional ($\chi = mgh$). Desconsideremos quaisquer diferenças de energia potencial entre moléculas que estejam no mesmo recipiente. Nesta situação nós teremos,

$$\text{em II: } \left(\frac{n}{V}\right)_{II} = \frac{1}{\Lambda^3} \sum_{\tau=1}^{\infty} \frac{e^{-(\chi+\mu)\tau/k_B T}}{\tau^{\frac{3}{2}}} \quad (22)$$

$$\begin{aligned} \text{em I: } \left(\frac{n}{V}\right)_I &= \frac{1}{V_I} \frac{1}{e^{-\mu/k_B T} - 1} \\ &+ \frac{1}{\Lambda^3} \sum_{\tau=1}^{\infty} \frac{e^{-\mu\tau/k_B T}}{\tau^{\frac{3}{2}}} \quad (23) \end{aligned}$$

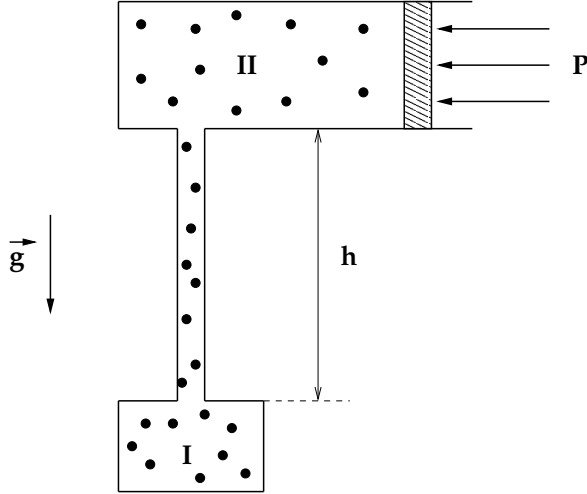


Figura 3 - Condensação do gás de Bose-Einstein em um campo gravitacional (da ref. [31]).

Se fizermos $\chi/k_B T$ suficientemente grande, o gás no recipiente II terá, para $-\mu/k_B T \gg 0$, o comportamento de um gás ideal

$$\left(\frac{n}{V}\right)_{II} = \frac{1}{\Lambda^3} e^{-\chi/k_B T} e^{\mu/k_B T} = \left(\frac{P}{k_B T}\right)_{II}$$

Por uma compressão isotérmica do êmbolo do recipiente II é possível aumentar $(n/V)_{II}$ de tal maneira a trazer μ para próximo do valor 0. Próximo deste valor do potencial químico haverá em I $n_I^* = 2.612 V_I/\Lambda^3$ moléculas. Se continuarmos pressionando o êmbolo nunca atingiremos o valor de $\mu = 0$, mas a pressão se manterá constante e um número cada vez maior de moléculas passará para o recipiente I (de menor energia). Este comportamento porém é exatamente idêntico ao de um gás real em um dispositivo idêntico ao descrito acima. Observaremos um aumento da pressão até o momento em que for atingida a pressão de saturação do vapor em I. A partir deste ponto, toda a molécula que for comprimida neste recipiente passará para o estado líquido a pressão constante. Para um gás real, a isoterma no plano P - V está esquematicamente representada na Fig. 4.

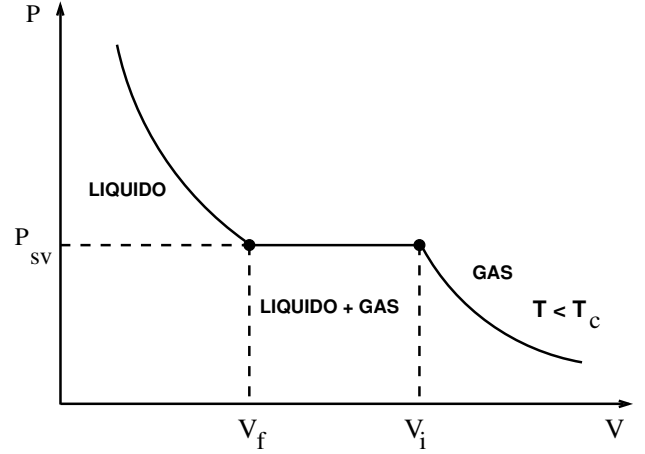


Figura 4 - Isoterma de um gás real para uma temperatura abaixo da temperatura do ponto crítico. À medida que o gás vai sendo comprimido, atinge-se a pressão de saturação do vapor P_{sv} a partir da qual as moléculas do gás começam a passar para o estado líquido e a pressão se mantém constante. Durante esta transição de primeira ordem há a coexistência de fases. Após liquefeito, a pressão passa a variar novamente.

As equações do gás de Bose-Einstein adquirem uma forma bastante instrutiva se definirmos a quantidade n_τ por meio de

$$n_\tau = \frac{V}{\Lambda^3} \frac{e^{\frac{\mu}{k_B T} \tau}}{\tau^{\frac{5}{2}}} ; \quad n_0 = \frac{1}{e^{-\frac{\mu}{k_B T}} - 1} \quad (24)$$

Com estas definições temos assim

$$n = n_0 + \sum_{\tau=1}^{\infty} \tau n_\tau ,$$

$$\bar{\varepsilon} = \frac{3}{2} k_B T \sum_{\tau=1}^{\infty} n_\tau ,$$

$$\frac{P}{k_B T} = \frac{1}{V} \sum_{\tau=1}^{\infty} n_\tau .$$

Podemos interpretar n_τ como o número de gotículas de τ moléculas então pelas expressões acima vemos que cada gotícula contribue para os valores da energia e pressão com o mesmo valor, de maneira análogo àquela obtida na teoria do gás clássico (*cf.* Apêndice). Esta interpretação da grandeza n_τ pode ser ainda reforçada por um outro argumento: a fórmula barométrica da mecânica estatística clássica.

A fórmula barométrica nos diz qual a distribuição de altura das moléculas de um gás em função da sua energia potencial: no caso do aparato descrito na Fig. 3, uma molécula no recipiente superior possui uma energia potencial adicional $\chi = mgh$ em relação às moléculas abaixo, ou seja, o fator $(\varepsilon - \mu)/k_B T$ deve ser substituído por $(\varepsilon + \chi - \mu)/k_B T$. Com esta modificação a Eq. (24) nos dá, para a concentração n_τ/V

$$(\rho_\tau)_h = (\rho_\tau)_0 e^{\frac{mgh}{k_B T} \tau} = (\rho_\tau)_0 e^{\frac{m\tau}{k_B T} gh} ,$$

ou seja, as gotículas comportam-se como se fossem partículas de massa τm .

5. Outros resultados

Após discutir o fenômeno da condensação Einstein se volta, no §7, a rebater a crítica feita por Ehrenfest quanto à independência estatística de níveis, neste que é talvez o mais “didático” de todos os parágrafos do segundo artigo. O próprio título que Einstein deu a esta parte de seu trabalho deixa clara a intenção do autor [34].

A questão na verdade remonta a uma importante mudança feita ainda por Bose em seu artigo e já discutida na seção 3: a de que, diferentemente de Boltzmann, a independência estatística diz respeito a níveis e não a partículas. Pelo que podemos depreender do sucinto comentário de Einstein, a crítica parecia ser simplesmente o fato de tanto ele quanto Bose não chamaram a atenção para este fato devidamente. Como afirma Einstein, a questão é fundamental pois caso se utilizasse o método de Boltzmann chegar-se-ia à equação do gás ideal (no caso de Bose, à lei de Planck-Wien). Einstein, em um mais um exemplo de seu poder intuitivo, diz que diferentemente de Boltzmann, a contagem de Bose “expressava indiretamente uma certa hipótese acerca da influência mútua de moléculas que por hora tinha uma origem misteriosa”. Essa origem misteriosa é na verdade a correlação induzida pela simetria (ou anti-simetria, no caso de férmions) da função de onda e a chave para o fenômeno da condensação. Para enfatizar a diferença entre as contagens de Boltzmann e de Bose, Einstein deduz novamente a equação para o número de estados W , mas de uma maneira diferente da que fizera no primeiro artigo, onde seguiu os passos de Bose. Ele chegou assim à expressão

$$W = \prod_{\nu} \frac{(n_{\nu} + z_{\nu} - 1)!}{n_{\nu}!(z_{\nu} - 1)!} \quad (25)$$

que é aquela usado nos livros-texto atuais [35].

Para corroborar o método de Bose frente ao de Boltzmann, Einstein mostra finalmente que o primeiro é condizente com a terceira lei da Termodinâmica (Teorema de Nernst de 1914), que afirma que no limite de $T \rightarrow 0$ a entropia S tende para uma constante universal que independe de quaisquer parâmetros físicos que caracterizam o sistema em estudo, o mesmo não ocorrendo caso utilizemos o método de Boltzmann. Esse resultado segue diretamente da expressão acima, pois no limite $T = 0$ todas as partículas vão para o estado fundamental ($n_0 = n$, $n_{\nu} = 0$ para $\nu \neq 0$) e portanto $W = 1$. Como $S = k_B \ln W$ segue imediatamente que neste limite $S = 0$.

Um outro resultado importante neste artigo mas ao qual se faz pouca referência quando se discute o segundo artigo de Einstein é a sua dedução, no parágrafo 8, da dualidade onda-partícula de L. De Broglie. Einstein chega aqui à dualidade por um caminho diferente daquele trilhado por De Broglie, a quem se refere de maneira bastante elogiosa em uma nota de rodapé.

Einstein começa o parágrafo intitulado *Propriedades da flutuação do gás ideal* aplicando uma teoria de flutuações por ele desenvolvida em um importante trabalho de 1909 sobre a radiação de Planck [36]. Naquele ano Einstein mostrou que a flutuação no valor quadrático médio $\langle E^2 \rangle - \langle E \rangle^2$ da energia E da radiação de um corpo negro em equilíbrio térmico a temperatura T era dada por é dada por

$$\langle E^2 \rangle - \langle E \rangle^2 = \left(h\nu\rho + \frac{c^3}{8\pi\nu^2} \rho^2 \right) \nu d\nu$$

onde $\rho \equiv u(\nu, T)$ representa a função espectral de Planck. O primeiro termo na flutuação não aparece caso usemos a distribuição de Wien, mas apenas o segundo. Em seu famoso trabalho de 1905 Einstein afirma, de maneira muito análoga ao que diz no presente artigo “*Se este termo aparecesse sozinho ele corresponderia a flutuações que surgiriam caso a radiação consistisse de quantas pontuais independentes se movendo com energia $h\nu$* ”. A equação por ele deduzida em seu artigo é

$$\frac{\overline{\Delta_{\nu}^2}}{n_{\nu}^2} = \frac{1}{n_{\nu}} + \frac{1}{z_{\nu}} \quad (26)$$

Como diz Einstein “... O quadrado do valor médio da flutuação relativa das moléculas do tipo selecionado é formado pela combinação de dois somandos. O primeiro apareceria sozinho caso as moléculas fossem mutuamente independentes. A isto, soma-se uma contribuição da flutuação quadrática média, [contribuição esta] totalmente independente da densidade média de moléculas e determinada apenas pela região elementar ΔE e pelo volume. Ela corresponde no [contexto] da radiação a flutuações na interferência. Pode-se interpretá-la de uma certa maneira também no gás em se associando a ele, de maneira adequada, uma radiação e em se calculando as flutuações na interferência a ela associadas”. Einstein repete então o cálculo de De Broglie e conclui finalmente que “... Vê-se deste modo que a um gás se pode associar um campo oscilatório escalar e convenci-me através de cálculos que $\frac{1}{z_{\nu}}$ representa a flutuação quadrática média deste campo desde que ele corresponda à região de energia ΔE por nós acima estudada.” .

Esta dedução é seguida de uma discussão (parágrafo 9) onde Einstein discute os efeitos da interferência entre ondas materiais na viscosidade de gases. O parágrafo 10 é de interesse mais histórico pois Einstein discute nele a relação entre a teoria por ele deduzida e a teoria de elétrons em metais. O conceito de férmions ainda era desconhecido de Einstein, vindo a ser introduzido na Física ainda em 1925 e 1926 por Pauli e Dirac. No entanto, é curioso notar que Einstein comenta sobre uma possível relação entre um CBE e a supercondutividade. Embora a condensação não seja a base fenomenológica da supercondutividade, os pares de Cooper são bósons e portanto sujeitos aos princípios que regem a física deste

tipo de partícula. Após feitas estas discussões, Einstein encerra o artigo com uma expansão da equação de estado do gás ideal quântico para mostrar como obter a equação do gás ideal no limite de comprimentos de onda térmico muito pequenos.

A questão da dualidade onda-partícula e a prioridade na sua descoberta - teria sido ela fruto do trabalho de De Broglie ou houvera Einstein pensado nisto antes? - é o assunto de uma interessante discussão de A. Pais [37]. Pelo que lhe contou De Broglie, Einstein estava a par de seus trabalhos de 1923 pois Langevin, seu orientador, antes de aceitar sua tese, houvera mandado uma cópia a Einstein para que este emitisse uma opinião sobre o assunto. Einstein respondeu que o trabalho de De Broglie lhe parecia bastante interessante (e isto podemos confirmar pela nota de rodapé de Einstein). Langevin aceitou então a tese de doutorado de De Broglie. Para Pais isto torna Einstein o único e verdadeiro “padrinho” da mecânica ondulatória.

6. Conclusões

O trabalho de Einstein, não obstante decorridos 80 anos desde sua publicação, é de extrema atualidade. Em 1995, com a obtenção de condensados pelos grupos de W. Ketterle no MIT e Wieman e Cornell no JILA, a área ressurgiu de maneira bastante vigorosa e o número de publicações sobre o tema CBE explodiu vertiginosamente. A CBE, seja por nos remeter a questões de fundamentos da física, ou por suas possíveis práticas na fabricação de “laser” de matéria [9] ou na realização de protocolos de *swapping* na computação quântica [38], tornaram o tema uma área de intensa atividade experimental. Embora os condensados “reais” ocorram em condições longe de ideais e os métodos de tratamento do problema devem levar em conta interações entre os átomos [11, 8], este fato não enfraquece de modo algum a atualidade das idéias de Einstein. No entanto, o caminho percorrido foi longo, e a Condensação permaneceu durante muitos anos, como um fenômeno no mínimo exótico. A mudança começou a ocorrer apenas 13 anos após o trabalho original de Einstein, quando Fritz London, em uma breve nota publicada na edição de 9 de abril da revista *Nature*, sugeria que a transição do ^4He para a fase superfluida poderia ser entendida como uma condensação de Bose-Einstein [4]. Coincidentemente, neste mesmo ano, em um trabalho em colaboração com Boris Kahn, Uhlenbeck retirou sua crítica, mas em função de um outro argumento que, nas palavras do próprio Uhlenbeck, devia-se a uma questão sobre a qual ele e Einstein até então não sabiam ser mais profunda: a existência de uma transição de fase só é rigorosamente possível no chamado limite termodinâmico onde $N \rightarrow \infty$, $V \rightarrow \infty$ com N/V fixo [17]. A proposta de London foi seguida por Laszlo Tisza, que em 2 trabalhos desenvolveu uma teoria de Bose-Einstein para o hélio superfluido [39]. Porém em 1941 o físico russo

L.D. Landau questionou esta interpretação: partindo de uma abordagem totalmente diferente (e tão bem sucedida que é utilizada até os dias de hoje), Landau introduz uma teoria de um fluido quântico, em contraposição à teoria de dois fluidos de Tisza [40]. Segundo Landau, o problema fundamental na teoria de Tisza é que há uma forte interação entre os átomos de hélio e portanto seria impossível que o condensado fluísse sem viscosidade (ou seja, sem colisão) por entre os átomos não condensados. A polêmica arrastou-se por anos. A solução do aparente paradoxo coube a N.N. Bogoliubov e R.P. Feynman [41, 42], o primeiro desenvolvendo uma teoria perturbativa de gás de bósons interagentes (1947) e o segundo mostrando, por meio de suas integrais de caminho, que na realidade o potencial interatômico não excluía a existência da condensação (1953) e portanto as duas teorias eram compatíveis. Mesmo assim, a certificação inequívoca da existência de um condensado no ^4He ocorreu apenas em 1995 [43], o mesmo ano em que Ketterle, Cornell e Wiemann publicaram seus trabalhos (e pelos quais foram laureados com o Prêmio Nobel de Física em 2001). A condensação de Bose-Einstein é hoje um fato e, pelo que podemos prever, continuará sendo um tema de grande interesse por muitos anos.

7. Apêndice: A teoria clássica da condensação em gases interagentes segundo Mayer

A teoria clássica e quântica da condensação em gases interagentes foi em grande medida impulsionada pelo trabalho de Einstein aqui discutido e as polêmicas que ele suscitou. Embora nos pareça mais justificável, do ponto de vista lógico, desenvolver aqui uma teoria quântica da condensação, para efeitos didáticos desenvolveremos a teoria clássica como feita por J.E. Mayer [16]. O formalismo de Mayer foi estendido para o cenário quântico por B. Kahn [44].

O gás ideal *clássico* não tem fases e portanto não se condensa, diferentemente do caso quântico, onde o gás ideal está sujeito a uma condensação de uma natureza diferente. Em ambos os cenários, seja ele clássico ou quântico, a condensação gás-líquido se dá pela presença de forças atrativas entre moléculas. Assim, para desenvolvermos uma teoria de gases interagentes introduzimos interações entre partículas por meio de um potencial U . Exigimos que este potencial seja função apenas da distância r entre partículas, ou seja $U = U(r)$. Além disso ele tem as seguintes propriedades: (a) $U(r \rightarrow \infty) = 0$; (b) para grandes valores de r o potencial é atrativo e (c) para valores de $r < r'$ o potencial é fortemente repulsivo, onde r' é da ordem das dimensões de uma partícula. Para um sistema de n partículas o Hamiltoniano do sistema passa a ser assim

$$H = \frac{1}{2m} \sum_{l=1}^n p_l^2 + \sum_{1 \leq i < j \leq n} U(r_{ij}) + U_{parede} \quad (27)$$

onde o termo U_{parede} representa o fato que o sistema está confinado em um recipiente. Introduzimos a função de partição clássica devidamente normalizada [47]

$$Z(T, V, N) = \frac{1}{h^{3n}n!} \int e^{-\beta H} d\mathbf{p}_1 \cdots d\mathbf{p}_n d\mathbf{r}_1 \cdots d\mathbf{r}_n \quad (28)$$

onde $\beta = (k_B T)^{-1}$. O potencial da parede pode ser incluído apropriadamente nos limites de integração das variáveis \mathbf{r}_i . A integração no espaço de momenta é direta e nos resta assim

$$\begin{aligned} Z(T, V, N) &= \frac{1}{\Lambda^{3n}n!} \int e^{-\beta \sum U(r_{ij})} d\mathbf{r}_1 \cdots d\mathbf{r}_n \\ &= \frac{1}{\Lambda^{3n}n!} \int \prod_{1 \leq i < j \leq n} e^{-\beta U(r_{ij})} d\mathbf{r}_1 \cdots d\mathbf{r}_n \end{aligned}$$

A integral nas posições não tem solução exata a não ser em casos triviais. A idéia é assim buscar uma solução aproximada, e para isto introduz-se, no lugar dos $U(r_{ij})$, as funções de Ursell [45]

$$f_{ij} = f(r_{ij}) = e^{-\beta U(r_{ij})} - 1. \quad (29)$$

Na Fig. 5 mostramos como essa função se comporta para um potencial com as características discutidas acima.

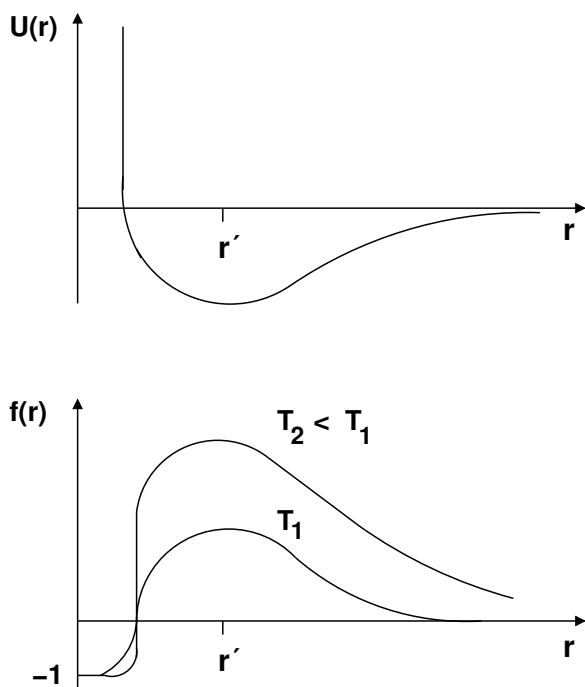


Figura 5 - A energia potencial $U(r)$ de interação entre duas moléculas e a função $f(r) = e^{-\beta U(r)} - 1$ para dois valores diferentes de temperatura. r' representa uma distância da ordem do tamanho de uma molécula.

O integrando da Eq. (29) pode ser escrito assim na forma

$$\prod_{1 \leq i < j \leq n} (1 + f_{ij}).$$

Multiplicando termo a termo temos

$$e^{-\beta \sum U(r_{ij})} = (1 + \sum f_{ij} + \sum f_{ij}f_{i'j'} + \cdots) \quad (30)$$

A expansão da produtória nos deixa evidente que um cálculo da função de partição para a maioria das situações físicas reais só é possível de maneira aproximada. Em nosso auxílio, podemos recorrer a uma representação gráfica de um termo da soma, associando a ele um grafo da seguinte maneira: representamos cada molécula por um ponto e ligamos as moléculas i e j de cada f_{ij} que aparece explicitamente no termo.

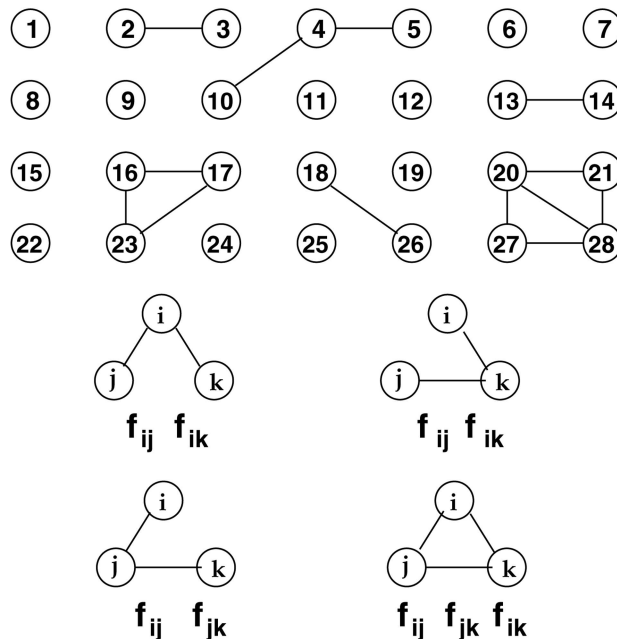


Figura 6 - Do lado esquerdo da figura ilustramos um grafo típico, neste caso associado ao termo $f_{2,3}f_{4,5}f_{4,10}f_{13,14}f_{16,17}f_{16,23}f_{17,23}f_{18,26}f_{20,21}f_{20,27}f_{20,28} \times f_{21,28}f_{27,28}$ da Eq. (30). Temos três complexos de 2 moléculas, dois complexos de 3 moléculas e um complexo de 4 moléculas. Ao lado direito da figura vemos as diferentes maneiras de construirmos complexos de 3 moléculas. Da Ref. [46].

Ao primeiro termo da expansão (30), ou seja, ao fator 1, associamos um grafo sem arestas. Aos $n(n-1)/2$ diagramas com um só termo f_{ij} estão associados todos os $n(n-1)/2$ grafos de uma só aresta. Na Fig. 6 ilustramos um termo típico da soma e um grafo a ele associado. Uma vez que as funções f_{ij} decaem rapidamente para moléculas muito distantes umas das outras (cf. Fig. 5), os únicos termos que dão uma contribuição significativa são aqueles em que as moléculas estão fisicamente próximas - daí a terminologia para este tipo de expansão: *clusters* ou aglomerados. O número de moléculas de um cluster é representado pela letra l , e o número de clusters de l moléculas por m_l . Para a Fig. 6 temos assim

$$m_1 = 12, \quad m_2 = 3, \quad m_3 = 2, \quad m_4 = 1,$$

de tal maneira que vale

$$\sum_{l=1}^n l m_l = n .$$

Porém, na representação acima, devemos levar em conta que há várias maneiras de ligar um mesmo aglomerado, como representado para o caso de um *cluster* do tipo $l = 3$ no lado direito da Fig. 6: há 4 possíveis maneiras de conectar as 3 moléculas. A medida que vamos construindo termos com l 's maiores, o número de combinações cresce rapidamente e aqui o método dos clusters se mostra extremamente prático, por nos permitir representar a expansão em uma forma matemática fechada.

7.1. Somando sobre aglomerados

Por motivos de clareza vamos tratar de um caso simples e, a partir deste caso, extrair conclusões mais gerais sobre o método de clusters. Tomemos um exemplo de $n = 7$ e em particular, olhemos para os termos que envolvam os índices 2, 3, 5, 6 e 7. Fatorando inicialmente os termos da somatória (30) que tenham o complexo $f_{23}f_{35}$ em comum, temos a soma parcial

$$f_{23}f_{35} (\cdots + \cdots + \cdots) .$$

Não há razão especial para escolhermos estes índices, pois quaisquer outros poderiam ter sido escolhidos. Mas, como podemos ver na Fig. 6, há diversas maneiras de combinarmos os índices acima. Considerando então todas elas temos:

$$\begin{aligned} & f_{23}f_{35} (\cdots + \cdots + \cdots) , \\ & f_{23}f_{25} (\cdots + \cdots + \cdots) , \\ & f_{25}f_{35} (\cdots + \cdots + \cdots) , \\ & f_{23}f_{25}f_{35} (\cdots + \cdots + \cdots) . \end{aligned}$$

Os termos entre chaves nas quatro expressões são idênticos e podemos assim adicioná-los de modo a obter

$$(f_{23}f_{35} + f_{23}f_{25} + f_{25}f_{35} + f_{23}f_{25}f_{35})(\cdots + \cdots + \cdots)$$

Porém, com o segundo termo desta expressão podemos proceder da mesma maneira, fatorando, por exemplo, todos os termos que contém os índices 6 e 7. Teremos assim a soma

$$(f_{23}f_{35} + \cdots) f_{67} (\cdots + \cdots + \cdots) ,$$

onde o último termo não mais contém os índices 2, 3, 5, 6 e 7 mas somente os índices 1 e 4. Introduzindo agora uma notação mais compacta na forma

$$f_{23}f_{35} + f_{23}f_{25} + f_{25}f_{35} + f_{23}f_{25}f_{35} = \sum_{2,3,5} \prod f_{ij}$$

onde $\sum_{2,3,5}$ representa uma soma sobre todos os possíveis complexos de índices 2, 3 e 5, teremos que a soma (30) pode ser escrita na forma

$$\sum_{i_1, i_2, i_3} (\prod f_{ij}) \sum_{i_4, i_5} (\prod f_{ij}) \sum_{i_6, i_7, i_8, i_9} (\prod f_{ij}) \cdots . \quad (31)$$

Definimos ainda uma notação mais prática para as diferentes integrais que aparecem na definição de Z

$$\begin{aligned} b_1 &= \frac{1}{V} \int d\mathbf{r}_1 = 1 , \\ b_2 &= \frac{1}{2!V} \int f_{12} d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2 \\ &= \frac{1}{2} \int 4\pi r^2 (e^{-\beta U(r)} - 1) dr , \\ b_3 &= \frac{1}{3!V} \int (f_{12}f_{23} + f_{13}f_{23} + f_{13}f_{12} \\ &\quad + f_{12}f_{23}f_{13}) d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2 d\mathbf{r}_3 , \\ &\vdots \\ b_l &= \frac{1}{l!V} \int (f_{12}f_{23} \cdots f_{l-1, l} + \cdots) d\mathbf{r}_1 \cdots d\mathbf{r}_l \\ &= \frac{1}{l!V} \int \left(\sum_{1,2,3,\dots,l} \prod f_{ij} \right) d\mathbf{r}_1 \cdots d\mathbf{r}_l . \quad (32) \end{aligned}$$

Os termos $l!$ e V^{-1} são introduzidos por questão de conveniência, como veremos posteriormente. Os índices que aparecem nestas definições foram escolhidos por uma questão de clareza pois, convém lembrar, há por exemplo várias integrais do tipo b_2 que são obtidas de todas as possíveis combinações dos índices ij tal que $1 \leq i < j \leq n$.

Estas integrais recebem o nome de integrais de *clusters* (aglomerados) em referência aos grafos anteriormente discutidos. Tomemos como exemplo o cálculo de b_2 para um potencial $U(r)$ que seja do tipo caroço duro para pequenas distâncias e atrativo para outros valores de r , tendendo a 0 quando $r \rightarrow \infty$. Este tipo de potencial representa a situação em que as moléculas são esferas rígidas de raio r_0 , de tal maneira que para $r < 2r_0$ o potencial é fortemente repulsivo. Além disso, para $r > 2r_0$ o potencial é fracamente atrativo, quando comparado com $k_B T$ e portanto a função de Ursell se comporta como

$$\begin{aligned} f(r) &\approx -1 \quad \text{se } r < 2r_0 \\ f(r) &\approx -\frac{v(r)}{k_B T} \quad \text{se } r > 2r_0 \end{aligned}$$

Para o potencial em questão, consideremos inicialmente a integral $\int f_{12} d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2$. Ela será praticamente igual a zero a menos que estejamos nas proximidades de \mathbf{r}_1 , de tal maneira que

$$\int f_{12} d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2 = \int f(r) 4\pi r^2 dr$$

é independente de \mathbf{r}_1 . A contribuição do somando f_{12} à integral (29) é portanto

$$V^{n-1} \int_0^\infty f(r) 4\pi r^2 dr .$$

Nesta expressão o termo V^{n-1} surge das integrais sobre o volume das variáveis restantes. Para o potencial de caroço duro temos assim para b_2 a equação

$$b_2 = -\frac{1}{2} \int_0^\infty f(r) 4\pi r^2 dr = -\frac{1}{2} \frac{4\pi}{3} (2r_0)^2 - \frac{1}{2k_B T} \int_{2r_0}^\infty v(r) 4\pi r^2 dr .$$

O primeiro termo do lado direito da equação é igual a $-4v_0$, onde v_0 representa o volume da molécula e o sinal negativo deve-se à repulsão do caroço. O segundo termo, que é positivo, decorre do caráter atrativo do potencial $U(r)$ na região de integração, contribuição esta que aumenta com a temperatura. Fisicamente, se parássemos o cálculo de Z em b_2 , o que obteríamos seria uma primeira correção à equação do gás ideal $PV = nk_B T$ por dois fatores: o primeiro está relacionado ao fato que as moléculas tem um volume finito - no gás ideal elas são puntuais - e portanto há o volume do gás nunca será zero, como no caso do gás ideal. O segundo termo da correção corresponde à diminuição da pressão em virtude da atração intermolecular. Em outras palavras, obteríamos a equação de van der Waals

$$P = \frac{nk_B T}{V - b} - \frac{a}{V^2} , \tag{33}$$

onde a relação entre b_2 e os parâmetros a e b de van der Waals é dado por

$$b_2 = -\frac{b}{n} + \frac{a}{n^2} . \tag{34}$$

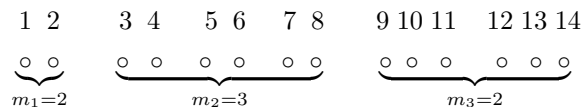
As integrais de *cluster* são tais que para grandes distâncias entre moléculas os integrandos são próximos de 0 e portanto o valor da integral sobre as $l - 1$ coordenadas são independentes da posição da l -ésima molécula. A integração sobre l nos dá um fator V que assim se cancela com o fator de normalização. Esta aproximação só vale obviamente se o volume no entorno de uma molécula no qual o integrando é diferente de zero for pequeno comparado ao volume V . Se o raio de ação da molécula for pequeno, então as integrais de *cluster* serão independentes de V e teremos que no limite termodinâmico os b_l são bem definidos e finitos

$$\lim_{V \rightarrow \infty} b_l(V) = b_l .$$

Podemos afirmar, pelas considerações acima, que contribuição de um somando de (30) à função de partição será

$$\frac{1}{\Lambda^{3n}} \frac{1}{n!} \prod_l (V l! b_l)^{m_l} . \tag{35}$$

Falta ainda determinar quantos termos deste tipo aparecem na soma, ou seja, de quantas diferentes maneira é possível arranjarmos n moléculas em complexos de m_1, m_2, \dots, m_l moléculas. Por exemplo consideremos o caso representado abaixo



A partir das $n!$ possíveis permutações de n moléculas não se obtém uma nova distribuição. Isto porque se trocarmos os 2 complexos m_1 ou os 3 complexos do tipo m_2 entre si, nada acontecerá. Além disso não se obtém uma nova configuração quando dentro de cada complexo se faz a troca entre moléculas, como por exemplo pela permutação das moléculas 9, 10 e 11 no complexo m_3 . Deste modo, a soma caracterizada pelas configurações do tipo descrito acima entra com o fator

$$\frac{n!}{\prod_l (l!)^{m_l} m_l!}$$

na contagem total, de modo que a configuração (31) contribui com o fator

$$\frac{1}{\Lambda^{3n}} \prod_l \frac{(V b_l)^{m_l}}{m_l!} . \tag{36}$$

Finalmente, temos que somar sobre toda a sequência de números compatíveis com $\sum_l l m_l = n$, de modo que ficamos, ao final, com a função de partição

$$Z(T, V, N) = \frac{1}{\Lambda^{3n}} \sum' \prod_l \frac{(V b_l)^{m_l}}{m_l!} \tag{37}$$

onde \sum' representa a soma sobre todos os m_1, m_2, \dots, m_l tais que $\sum_l l m_l = n$.

A dificuldade do método dos *clusters* está não apenas nos cálculos dos b_l mas também em calcular a soma em (37) em função da restrição imposta pelos m_l . Este problema pode ser contornado pelo emprego do chamado *ensemble* grande canônico onde, ao invés de trabalharmos com a função de partição, trabalhamos com a grande função Ξ definida por

$$\Xi = \sum_{n=0}^\infty Z(T, V, N) e^{\frac{\mu n}{k_B T}} . \tag{38}$$

Esta simples generalização traz consigo uma importante consequência: ao somarmos sobre todos os possíveis valores de n , a soma restrita sobre os m_l em (37) passa a ser uma soma irrestrita. Isto porque sendo $\exp(\mu n/k_B T) = \exp(\mu \sum_l l m_l/k_B T)$ a soma sobre n implica que agora podemos sobre os m_l de 0 a ∞

independentemente e portanto a função Ξ poder ser escrita como

$$\Xi = \sum_{m_1, m_2, \dots} \prod_l \left(\frac{V b_l e^{\frac{\mu l}{k_B T}}}{\Lambda^{3l}} \right) \frac{1}{m_l!}.$$

A soma sobre m_l reproduz $\exp\left(\frac{V b_l e^{\frac{\mu l}{k_B T}}}{\Lambda^{3l}}\right)$ e portanto

$$\ln \Xi = \sum_{l=1}^{\infty} \frac{V b_l}{\Lambda^{3l}} e^{\frac{\mu l}{k_B T}}. \quad (39)$$

Das conhecidas relações

$$n = k_B T \frac{\partial \ln \Xi}{\partial \mu}; \quad P = k_B T \frac{\partial \ln \Xi}{\partial V}$$

e utilizando a notação de Einstein para a fugacidade ($= \lambda$), obtemos finalmente

$$n = \sum_{l=1}^{\infty} \frac{l V b_l}{\Lambda^{3l}} \lambda^l, \quad (40)$$

$$P = k_B T \sum_{l=1}^{\infty} \frac{b_l}{\Lambda^{3l}} \lambda^l. \quad (41)$$

Para o gás clássico não interagente $b_1 = 1$ e $b_l = 0$ para $l \neq 1$, de onde segue trivialmente que $PV = nk_B T$. Comparando estas equações com as equações fundamentais (18) e (20) do gás de Bose-Einstein, podemos dizer que ele é análogo ao um gás clássico interagente cuja integral de *cluster* b_l vale

$$b_l = \frac{\Lambda^{3(l-1)}}{l^{\frac{3}{2}}} \quad (42)$$

A análise do raio de convergência das expressões obtidas nos levarão, da mesma maneira que Einstein, a deduzir as propriedades de analiticidade destas somas. Essa discussão é relativamente mais complexa em função dos termos da somatória. Para tanto faz-se uso dos métodos da análise funcional, em particular do teorema de Cauchy e do método do ponto-de-sela, que podem ser aplicadas estendendo-se λ para o plano complexo. O essencial está no fato que a argumentação física é muito próxima àquela que fizemos na seção 5. Aos leitores interessados nos detalhes matemáticos indicamos a tese de doutorado de B. Kahn [44] ou o excelente livro de A. Münster [47], uma vez que devemos abrir mão de uma discussão detalhada deste ponto por motivo de espaço.

Lembramos aqui que o tratamento de clusters, como apresentado, foi desenvolvido para partículas clássicas. A extensão para o caso quântico foi feita por Kahn e Uhlenbeck em [17] e, surpreendentemente, chega-se a uma expressão para b_l idêntica à Eq. (42) mesmo na ausência de interações! Como pode então o gás de Bose e Einstein, que não é interagente, exibir as propriedades

como se o fosse? Uma maneira de vermos isto é comparando a função de partição Z clássica e quântica. Z pode ser escrita de uma forma bastante geral [48]

$$Z_n = \sum_{n_{\mathbf{p}}} g\{n_{\mathbf{p}}\} e^{-\beta E n_{\mathbf{p}}}, \quad (43)$$

onde definimos

$$E\{n_{\mathbf{p}}\} = \sum_{\mathbf{p}} \epsilon_{\mathbf{p}} n_{\mathbf{p}}; \quad n = \sum_{\mathbf{p}} n_{\mathbf{p}}.$$

Para o gás clássico ou o gás de Bose $n_{\mathbf{p}}$ pode ser qualquer número entre 0 e ∞ . Porém, o número de estados $g\{n_{\mathbf{p}}\}$ correspondente à ocupação $\{n_{\mathbf{p}}\}$ é dada por

$$g\{n_{\mathbf{p}}\} = \begin{cases} 1 & \text{no caso de Bose;} \\ \frac{1}{n!} \left(\frac{n!}{\prod_{\mathbf{p}} n_{\mathbf{p}}!} \right) & \text{no caso clássico.} \end{cases}$$

Para o gás clássico de Boltzmann temos assim

$$\begin{aligned} Z_{class} &= \sum_{n_0, n_1, \dots} \left(\frac{e^{-\beta n_0 \epsilon_0}}{n_0!} \frac{e^{-\beta n_1 \epsilon_1}}{n_1!} \dots \right) \\ &= (e^{-\beta \epsilon_0} + e^{-\beta \epsilon_1} + \dots)^n, \end{aligned} \quad (44)$$

onde na última passagem usamos o teorema multinomial. Há uma interpretação simples para Z_{class} : uma vez que as partículas não interagem, a função de partição é dada por um produto de n funções de partição de uma partícula. Já no caso do gás de bósons

$$Z_{quant} = \sum_{n_0, n_1, \dots} e^{-\beta E n_{\mathbf{p}}}, \quad (45)$$

é impossível fazer explicitamente a soma sobre as configurações $\{n_{\mathbf{p}}\}$ devido a restrição $n = \sum_{\mathbf{p}} n_{\mathbf{p}}$. A fatorização aqui é impossível pois, contrariamente ao caso clássico, as partículas não são estatisticamente independentes. Esta fato, fruto das propriedades estatísticas dos bósons, é o responsável pelo surgimento da correlação estatística entre partículas e em última instância pelo fenômeno da CBE.

Referências

- [1] A. Einstein, *Quantentheorie des einatomigen idealen Gases II*, Sitz. Ber. Preus. Akad. Wissens **3** (1925). A tradução deste artigo pode ser encontrada na RBEF **27**, 113 (2005).
- [2] S.N. Bose, *Zeit. Phys.* **26**, 178 (1924).
- [3] É difícil dizer qual a maior contribuição de Einstein à mecânica estatística, mas certamente o seu famoso paper de 1905 sobre o Movimento Browniano é o mais lembrado.
- [4] F. London, *Nature* **141**, 643 (1938).
- [5] G.E. Uhlenbeck, *Over Statistische Methoden in de Theorie der Quanta*, Tese de doutorado, Leiden, 1927.

- [6] A. Pais, *Subtle is the Lord ... the Science and the Life of Albert Einstein* (Oxford University Press, Oxford, 1982). Aqui p. 432.
- [7] A. Pais, op. cit., p. 424.
- [8] V. Bagnato, RBEF **19**, 11 (1997).
- [9] W. Ketterle, Rev. Mod. Phys. **74**, 1131 (2002).
- [10] E.A. Cornell and C.E. Wieman, Rev. Mod. Phys. **74**, 875 (2002).
- [11] F. Dalfovo, S. Giorgini, L.P. Pitaevskii and S. Stringari, Rev. Mod. Phys. **71**, 463 (1999).
- [12] A.J. Leggett, Rev. Mod. Phys. **73**, 307 (2001).
- [13] A.F.R. de Toledo Piza, Braz. J. Phys. **34,3B**, 1102 (2004).
- [14] S.R. Dahmen, RBEF **27**, 109 (2005).
- [15] R. Becker und W. Döring, Ann. Physik **24**, 719 (1935).
- [16] J.E. Mayer, J. Chem. Phys. **5**, 67 (1937).
- [17] B. Kahn and G.E. Uhlenbeck, Physica **5**, 399 (1938).
- [18] Ao longo do texto mantive a notação utilizada por Einstein em seus trabalhos, notação esta que difere da atual. Nos momentos em que a notação difere de Einstein, chamo a atenção do leitor para tanto.
- [19] Aqui encontramos umas das pequenas idiossincrasias da notação de Einstein: em seu primeiro artigo ele usa Δn_s em lugar de n_s , que aparece no segundo artigo. Por questão de uniformização manteve-se aqui o n_s do segundo artigo.
- [20] Estes termos foram introduzidos por Paul e Tatiana Ehrenfest em seu tratado sobre os fundamentos da mecânica estatística e aparecem pela primeira vez na seção 23 desta obra. Cf. P. Ehrenfest and T. Ehrenfest, *Enzyklopädie der Mathematischen Wissenschaften*, Bd. 4,2, Abh. 28 (v. 4, tomo 2, tratado 28), Teubner, Leipzig (1911). Este extenso trabalho foi publicado na forma de livro, em inglês, com o título *Conceptual Foundations of the Statistical Approach to Mechanics* (Cornell University Press, Ithaca, 1959).
- [21] P.T. Landsberg, *Thermodynamics and Statistical Mechanics* (Dover Publ. Inc., New York, 1990). Aqui p. 145 a 147.
- [22] A notação de Einstein no primeiro artigo, que ele também usa no segundo, é a seguinte: o multiplicador A equivale, em notação moderna, à $-\mu/k_B T$. No segundo artigo ele introduz o “parâmetro de degenerescência” (*Entartungsparameter*) $\lambda = e^{-A}$ que corresponde assim ao que hoje chamamos de fugacidade $z = \exp(\mu/k_B T)$. O outro multiplicador, que
- [23] Para Einstein, um nível s tem energia $\varepsilon^s = cs^{\frac{2}{3}}$ onde $c = \frac{h^2}{2m} \frac{4}{3}\pi V^{-\frac{2}{3}}$.
- [24] Podemos encontrar, nos livros-texto de mecânica estatística, esta integral expressa em termos do momento p das partículas, como por exemplo na referência [32], p. 188. A transformação de soma para integral se obtém através da substituição $\sum_p \rightarrow \frac{V}{h^3} \int d^3 p$. No caso da variável de Einstein, a relação é direta $\sum_s \rightarrow \int ds$.
- [25] As transições podem ser classificadas em termos da ordem da derivada da energia livre F que é singular: assim em uma transição de primeira ordem a primeira derivada de F é singular. Nestas transições há calor latente e coexistência de fases no ponto de transição. Na transição de 2a. ordem a segunda derivada de F apresenta uma descontinuidade: estas transições não apresentam calor latente no chamado ponto crítico e não é possível fazer uma distinção entre fases (motivo pelo qual elas são também chamadas de transições contínuas, pois uma fase passa “continuamente” para outra.
- [26] T.D. Lee and C.N. Yang, Phys. Rev. **87**, 404 (1952).
- [27] K. Weierstrass, *Abhandlungen aus der Funktionenlehre*, p. 70. Citado por E.T. Whittaker e G.N. Watson, *A Course in Modern Analysis* (Cambridge University Press, Cambridge 1952). Aqui p. 44 e 49.
- [28] A equação de van der Waals (33) é uma equação fenomenológica e não é obtida a partir de um modelo microscópico. A descontinuidade na isoterma é introduzida à força de uma construção geométrica devida a Maxwell.
- [29] A. Pais, op. cit. p. 432.
- [30] L. Onsager, Phys. Rev. **65**, 117 (1944).
- [31] R. Becker, *Theorie der Wärme*, Heidelberger Taschenbücher Bd. 10 (Springer Verlag, Berlin, 1966). Aqui p. 174-176.
- [32] K. Huang, *Statistical Mechanics* (John Wiley and Sons Ltd., New York, 1988). Aqui p. 188-190.
- [33] W.E. Lamb and A. Nordsieck, Phys. Rev. **59**, 677 (1941).
- [34] O parágrafo se intitula *Comparação da teoria do gás [aqui] desenvolvida com aquela que segue da hipótese da independência estatística recíproca das moléculas*.
- [35] K. Huang, op. cit., p. 182.
- [36] A. Einstein, Phys. Zeit. **10**, 185 (1909).
- [37] A. Pais, op. cit. p. 437 e 438.
- [38] A.P. Hines, R.H. McKenzie and G.J. Milburn, Phys. Rev. A **67**, 013609 (2003).
- [39] L. Tisza, Nature **141**, 913 (1938).
- [40] L.D. Landau, JETP **11**, 592 (1941).
- [41] N.N. Bogoliubov, Izv. Akad. Nauk SSSR, Ser. Fiz. **11**, 77 (1947). Reeditado em *J. Phys. (USSR)* **11**, 23 (1947).
- [42] R.P. Feynman, *Phys. Rev.* **91**, 1291 (1953).
- [43] P. Sokol em *Bose Einstein Condensation*, editado por A. Griffin, D.W. Snoke e S. Stringari (Cambridge University Press, Cambridge, 1995). Aqui p. 51.
- [44] A tese de doutorado de Kahn, em tradução para o inglês, pode ser encontrada em J. De Boer and G.E. Uhlenbeck (eds.), *Studies in Statistical Mechanics* (North-Holland Publ. Co., Amsterdam, 1965), v. III, p. 289.
- [45] H.D. Ursell, Proc. Cambr. Phil. Soc. **23**, (1927), 685.
- [46] J.E. Mayer and M.G. Meyer, *Statistical Mechanics* (John Wiley and Sons Ltd., New York, 1977), 2nd. ed., p. 279.

- [47] A. Münster, *Statistische Thermodynamik* (Springer Verlag, Berlin, 1956). Aqui em especial p. 409-437. A versão em inglês deste livro pode ser encontrada como *Statistical Thermodynamics* (Academic Press, New York, 1969).
- [48] K. Huang, *op. cit.* p. 182.