

História da Física

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

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

Sílvio R. Dahmen¹

Instituto de Física da Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, RS, Brasil

Recebido em 19/11/2004; Aceito em 12/1/2005

Em 1924, motivado por um trabalho de S. Bose sobre a radiação do corpo negro, A. Einstein escreveu uma série de três artigos acerca das propriedades termodinâmicas de um gás ideal quântico. No segundo destes artigos, publicado em janeiro de 1925, ele previu o fenômeno da “condensação” dos átomos não interagentes no estado fundamental a partir de uma certa densidade crítica do gás, fenômeno este que veio a ser posteriormente conhecido como Condensação de Bose-Einstein (CBE). Neste primeiro artigo discuto detalhadamente o trabalho de Bose e as implicações do método por ele desenvolvido sobre o trabalho de Einstein. Em um artigo posterior discutir-se-á o trabalho de Einstein.

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

In 1924, motivated by a work of S. Bose on the black-body radiation problem, A. Einstein wrote a series of three articles where he derived the thermodynamic properties of an ideal quantum gas. In the second article, published in January 1925, Einstein predicted the “condensation” of the noninteracting atoms into the ground state after a certain density threshold had been reached. This phenomenon came to be known as Bose-Einstein Condensation (BEC). In this article, the first of a sequel, I discuss Bose’s paper in detail and the implications the method he developed had on Einstein’s work. In a forthcoming article Einstein’s contributions will be discussed.

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

1. Introdução

Em 1924 o jovem físico indiano Satyendra Nath Bose enviou a Albert Einstein uma cópia do trabalho intitulado *Planck’s Law and The Light Quantum Hypothesis* no qual ele obtivera a Fórmula de Planck para a radiação do corpo negro². Na carta enviada, Bose solicitava a Einstein que, em julgando seu trabalho meritório, providenciasse para que seu artigo fosse publicado na *Zeitschrift für Physik*, da qual Einstein era editor³. Ciente da importância do trabalho de Bose, Einstein traduziu-o e fê-lo publicar, acrescentando ao final de sua tradução o comentário: “... *A dedução de Bose para a fórmula de Planck se me afigura como um importante avanço. O método aqui utilizado produz também uma teoria quântica do gás ideal, como mostrarei em outro lugar*”. Einstein veio de encontro a esta promessa com

uma série de três artigos nos quais aplicava o método de Bose a um gás de moléculas maciças não interagentes. Mas em que consistia este método e porque, na visão de Einstein, ele representaria um avanço?

O problema da radiação térmica do corpo negro pode ser colocado, sem qualquer sombra de dúvida, entre os mais importantes na história da evolução da Física, pois ele deu início a revolução quântica. Como bem frisou o historiador da ciência J. Renn em artigo recente [1], a superação de paradigmas na ciência se dá quando problemas de áreas fronteiriças da ciência clássica se chocam – no caso do corpo negro, a eletrodinâmica de Maxwell e a termodinâmica – e então, para que esta superação seja concretizada, uma mudança na estruturas dos chamados níveis de conhecimento se faz necessária. Conceitos antigos devem ser

¹E-mail: dahmen@if.ufrgs.br.

²Este trabalho havia sido rejeitado pelo periódico inglês *Philosophical Magazine*. Cf. A. Pais, *op. cit.*. Ele foi publicado em *Zeit. Phys.* **26**, 178 (1924), sob o título *Plancks Gesetz und die Lichtquantenhypothese*.

³A carta de Bose inicia-se assim: “*Respeitado Sr., tomei a iniciativa de enviar-lhe o artigo incluso para sua apreciação. Estou ansioso por saber o que o Sr. acha dele. O Sr. verá que arrisquei-me a deduzir o coeficiente $8\pi\nu^2/c^3$ na lei de Planck independentemente da eletrodinâmica clássica.*”

reavaliados e a eles dada uma nova interpretação. Um novo edifício é erigido sobre estruturas pré-existentes. Esta perspectiva pode ser bem ilustrada no trabalho de Planck: com sua teoria para a radiação da cavidade do corpo negro ele conseguiu uma fórmula que interpolava os resultados experimentais de O. Lummer, E. Pringsheim, H. Rubens e F. Kurlbaum de maneira muito precisa. A teoria de Planck, que foi construída sobre uma brilhante combinação dos três pilares fundamentais da Física do século XIX – a mecânica, a termodinâmica e a eletrodinâmica – deixa transparecer o trabalho de um mestre. Porém, ao final de seu trabalho, Planck se viu obrigado a introduzir a idéia da quantização da energia de troca entre a radiação e as paredes do corpo negro, criando assim a idéia do quantum de energia, algo até então impensável dentro dos cânones da física clássica. Faltou a Planck porém o passo crucial da interpretação, na medida em que sendo ele um físico de formação clássica, a hipótese da quantização da energia parecia antes um mal necessário e não um princípio fundamental [2]. Alguns anos mais tarde, mais precisamente em 1916, Einstein publica um trabalho intitulado *Zur Quantentheorie der Strahlung* (Acerca da Teoria Quântica da Radiação) no qual, novamente, o problema do corpo negro volta à tona [3]. Usando idéias de sua revolucionária teoria dos Quanta de Luz de 1905 bem como dos trabalhos de Bohr de 1913, Einstein conseguiu, a menos de um fator indeterminado, reproduzir os resultados de Planck usando a então recém-criada mecânica quântica. Mas esse fator indeterminado era justamente uma peça fundamental na equação de Planck e Einstein então se viu obrigado a recorrer a um argumento clássico para conseguir ajustar sua equação. Quando Bose envia sua carta oito anos depois, junto a ela vai uma nova teoria: considerando que a radiação nada mais era que um *gás de fótons* e portanto passível de um tratamento segundo os métodos da mecânica estatística de Maxwell, Boltzmann e Gibbs, Bose reformulou, de maneira inovadora, as leis desta ciência de modo a nela incorporar as idéias da mecânica quântica e reproduzir, assim, o resultado de Planck sem recorrer a quaisquer elementos da física clássica. Einstein percebeu de imediato a importância do trabalho de Bose. E não apenas isso: se o método de Bose tivera êxito com um gás de partículas não maciças, a extensão de suas idéias a um gás de partículas com massa não interagentes deveria ser não apenas factível mas algo inevitável – uma teoria quântica do gás ideal! Logo na introdução do segundo artigo da série de três que publicou, Einstein afirma: “... *Se a dedução de Bose para a Fórmula da Radiação de Planck for considerada seriamente, não se poderá então passar ao largo de tal teoria para o gás ideal...*” [4].

Vistos em conjunto, os trabalhos de Bose e Einstein restringiram-se assim não apenas na reprodução de um resultado já conhecido (no caso de Bose) ou na extensão de um método a um problema diferente (no caso de

Einstein), mas antes sim em dar à mecânica estatística uma nova roupagem conceitual, mudando os alicerces sobre os quais esta ciência estava fundada.

No presente trabalho discuto detalhadamente o trabalho de Bose na forma de um prelúdio ao segundo artigo de Einstein, que é o objetivo principal deste estudo e que será discutido detalhadamente em um artigo subsequente [5].

A pergunta que devemos nos fazer porém é a seguinte: por qual motivo seria este segundo artigo de Einstein tão relevante e, na opinião de muitos historiadores da ciência, o mais importante dos três artigos por ele escritos sobre o tema, a ponto de se tornar o foco de nossas atenções? Baseado nas equações deduzidas no primeiro artigo, Einstein prevê que, ao atingir uma certa densidade crítica, ocorrerá uma condensação das partículas não interagentes no estado fundamental, a chamada Condensação de Bose-Einstein (CBE), de maneira análogo àquela pela qual um gás real de partículas interagentes se condensa [6]. Mas por ser uma “Condensação sem Interação” o fenômeno previsto por Einstein só pode ocorrer devido a um mecanismo físico inteiramente novo e que, posteriormente, entendeu-se como sendo de origem puramente quântica: o surgimento de correlações entre as partículas em função das propriedades de simetria da função de onda do sistema. Nos últimos anos este tema tem se tornado cada vez mais relevante: em 1995 os grupos de W. Ketterle no MIT e de E.A. Cornell e C.E. Wiemann no JILA lograram criar condensados a partir de vapores de sódio e rubídio, confinados em armadilhas magnéticas e esfriados a temperaturas extremamente baixas, da ordem de nanokelvin [7, 8]. A importância destes experimentos se deve não apenas ao estado-da-arte das técnicas experimentais empregadas, técnicas estas que tiveram um grande avanço na década de 80, como o resfriamento óptico e as armadilhas opto-magnéticas [9]: ela se deve ao fato que estes experimentos mostraram, pela primeira vez e de maneira inequívoca, a existência de condensados. Embora o tema já fosse antigo e não muito tempo após o trabalho de Einstein Fritz London tivesse argumentado que a superfluidez do ^4He representaria uma manifestação da CBE, a “certificação” experimental da presença de um condensado na fase superfluida do hélio só foi obtida em 1995 [10]. Seja por nos remeter a questões fundamentais da física quântica, seja por suas possíveis aplicações experimentais, é cada vez maior o número de artigos na área e também o de estudantes que logo nos semestres iniciais dos cursos de Física entram em contato com o assunto. Para aqueles interessados em estudar a CBE o artigo de V. Bagnato [9], onde os aspectos teóricos e experimentais são discutidos de maneira detalhada, é um excelente ponto de partida. Há também exposições em um nível mais avançado como o artigo de revisão de A. Leggett [11] ou mais recentemente de A.F.R. de Toledo Piza [12]. O tema também já há muito faz parte dos livros-texto de

mecânica estatística, como por exemplo no livro de K. Huang, que traz um extenso capítulo sobre o assunto [13]. Porque então mais um artigo?

O presente trabalho busca propiciar um estímulo àqueles que queiram aprender acerca do tema através de uma perspectiva diferente: o da discussão, passo a passo, dos trabalhos originais de Bose e Einstein e a exploração da analogia entre a CBE e a condensação em um gás interagente. Einstein, embora de maneira sucinta, recorre a esta analogia para explicar o novo fenômeno. Este paralelo é extremamente interessante por permitir explorar as similaridades entre a Física dos CBE's e a condensação real de um gás interagente. A grande maioria dos textos modernos sobre o assunto introduz o tema da CBE de uma maneira totalmente independente e sem chamar a atenção para esta analogia entre os formalismos das duas teorias. É importante notarmos aqui que a teoria de Einstein é anterior as principais teorias de condensação e foi ela em grande parte responsável pelo surgimento destas [14, 15, 16]. Também, a crítica de G.E. Uhlenbeck sobre o fato da CBE estar possivelmente relacionada a um recurso matemático do qual Einstein lançara mão, quando não deveria tê-lo feito, deu início as discussões que levaram a um melhor entendimento do problema de transições de fase em mecânica estatística [17].

Este artigo não é um tratado sobre a história da Física, e nem o autor tem a pretensão que ele o seja. No entanto os trabalhos de Bose e Einstein marcam a união entre a mecânica estatística de Boltzmann, Gibbs e Maxwell com a mecânica quântica de Planck, Einstein e Bohr e assim o nascimento daquilo que hoje chamamos de mecânica estatística quântica. Optou-se deste modo por uma abordagem que segue, ao menos cronologicamente, o descobrimento da CBE. Com vistas a tornar o trabalho mais acessível, este estudo foi dividido em dois artigos que, embora voltados ao mesmo tema, podem ser lidos independentemente. No presente trabalho concentramo-nos em Bose, em particular nos pontos onde seu método desviou-se daquele de seus predecessores. A leitura não requer um conhecimento prévio de mecânica estatística, motivo pelo qual os métodos são explicados de maneira detalhada. Para aqueles já familiarizados com estes métodos e interessados diretamente na CBE, sugere-se iniciar a leitura pelo segundo artigo, onde discutimos diretamente a contribuição de Einstein, a polêmica levantada por Uhlenbeck e a teoria de condensação em gases interagentes. Ali também discute-se em detalhe esta analogia em seus aspectos físicos e matemáticos.

O presente artigo está assim dividido: iniciando por Planck na seção 2, discutimos sucintamente o trabalho sobre a radiação do corpo negro que serviu de motivação a Bose. A seção 3 contém o corpo principal do trabalho: discute-se inicialmente a crítica de Bose à Planck e Einstein e, na sequência, são discutidos os pontos-chave do trabalho de Bose. Finalizamos o artigo com algumas

considerações gerais na seção 4.

2. Prólogo: Planck, Einstein e a radiação do corpo negro

O ano de 1900 marca não apenas o final de um século no qual grande parte da Física dita clássica foi firmemente estabelecida em seus aspectos mais fundamentais como também representa a data do nascimento da mecânica quântica, que viria definir os rumos da Ciência do século que estava por iniciar. A Física estava então assentada fortemente sobre três pilares: a mecânica (física dos meios ponderáveis), a eletrodinâmica (física do éter) e a termodinâmica (física do calor). A mecânica estatística de Maxwell, Boltzmann e Gibbs já surgira no horizonte, mas não tinha até então granjeado o *status* que hoje possui. O sucesso da física clássica era tanto que, em 1903, M. Michelson afirmou, peremptoriamente, que "... *As leis fundamentais mais importantes e os fenômenos básicos foram já todos descobertos e estão de tal forma estabelecidos, que a possibilidade de serem colocados de lado por novas descobertas parece estar muito distante. Devemos buscar nossas próximas descobertas na 6a. casa decimal*" [18]. Havia no entanto duas grandes questões que a física clássica não conseguira responder: o problema do comportamento do calor específico dos sólidos a baixas temperaturas e a questão da radiação do corpo negro. Este último problema, sua história e os trabalhos de Planck foram discutidos em um excelente artigo de N. Studart, publicados nesta revista por ocasião do centenário do primeiro artigo de Planck [2]. Discutiremos aqui apenas alguns detalhes relevantes aos trabalhos de Einstein e Bose.

Em 1859 Gustav Robert Kirchhoff mostrara que havia uma importante relação entre o coeficiente de emissão e absorção de radiação eletromagnética de um corpo em equilíbrio termodinâmico a uma dada temperatura T : sendo $e_\nu d\nu$ a energia emitida por unidade de área e tempo no entorno de uma frequência ν e a_ν o chamado coeficiente de absorção, Kirchhoff provou que a razão entre e_ν e a_ν independia das características físicas do corpo e era função apenas da temperatura T e da frequência ν . Em outras palavras, para diferentes corpos de coeficientes $e_\nu^{(1)}, e_\nu^{(2)}, \dots, e_\nu^{(n)}$ e $a_\nu^{(1)}, a_\nu^{(2)}, \dots, a_\nu^{(n)}$ valia a relação

$$\frac{e_\nu^{(1)}}{a_\nu^{(1)}} = \frac{e_\nu^{(2)}}{a_\nu^{(2)}} = \dots = \frac{e_\nu^{(n)}}{a_\nu^{(n)}}. \quad (1)$$

Se imaginarmos um corpo ideal (hipotético) tal que toda a radiação sobre ele incidente seja absorvida ($a_\nu = 1$ e portanto o nome "corpo negro"), então pelas considerações de Kirchhoff teremos

$$\frac{e_\nu^{(1)}}{a_\nu^{(1)}} = \frac{e_\nu^{(2)}}{a_\nu^{(2)}} = \dots = \frac{e_\nu^{(\text{negro})}}{1} = e_\nu^{(\text{negro})}, \quad (2)$$

ou seja, a razão entre os coeficientes é numericamente igual ao coeficiente de emissão de um corpo idealizado - uma constante universal. O argumento impecável de Kirchhoff, segundo o qual se (2) não fosse verdadeira poder-se-ia então construir um *perpetuum mobile* do segundo tipo (em outras palavras, um dispositivo que violasse a segunda lei da termodinâmica), deu início a uma série de trabalhos cujo objetivo era o de determinar as propriedades físicas deste corpo padrão que, embora idealizado, podia ser bem aproximado por uma cavidade metálica revestida de platina. Aqui uma das grandezas de interesse (por ser proporcional ao espectro de radiação emitido) é a função de distribuição $\rho(T, \nu)$, definida como a densidade volumétrica de energia da radiação de frequência entre ν e $\nu + d\nu$, dentro da cavidade. Determinar esta grandeza para todo o espectro possível de frequências e temperaturas tornou-se um dos principais problemas da época. Assim, em especial a partir de 1896, através de uma série de medidas experimentais realizadas no *Physikalisch-Technische Reichsanstalt* de Berlin por O. Lummer, E. Pringsheim, H. Rubens e F. Kurlbaum foi possível determinar, de maneira inequívoca, a dependência de ρ em T e ν (esquemáticamente representada pela curva sólida na Fig. 1). Pelo lado teórico, havia dois resultados que se aplicavam aos limites de altas e baixas frequências respectivamente

$$\rho(T, \nu) = \alpha \nu^3 e^{-\frac{\beta\nu}{T}} \quad \text{Lei de Wien-Planck (3)}$$

$$\rho(T, \nu) = \frac{8\pi\nu^2}{c^3} k_B T \quad \text{Lei de Rayleigh-Jeans (4)}$$

Nestas expressões α e β eram constantes ajustáveis e c e k_B representavam a velocidade da luz e a constante de Boltzmann, respectivamente. Estas duas leis porém não eram capazes de explicar o regime de frequências intermediárias.

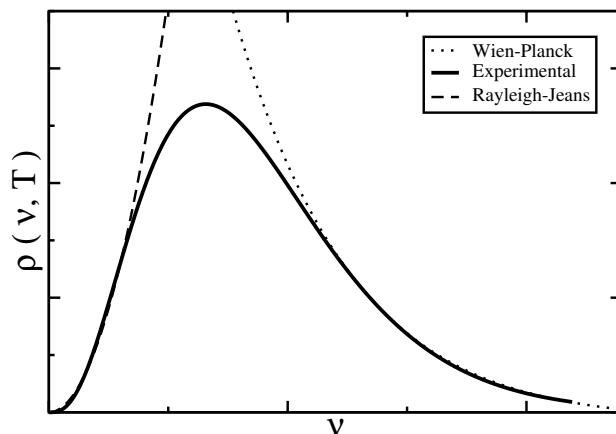


Figura 1 - Representação esquemática da forma da curva experimental para a densidade de energia da radiação do corpo negro $\rho(\nu, T)$ para um T fixo e as respectivas aproximações de Wien-Planck (altas frequências) e Rayleigh-Jeans (baixas frequências).

Não obstante a boas interpolações, a fórmula de Wien-Planck era insustentável do ponto de vista teórico

em função de premissas adotadas, além de levar a uma divergência para o regime de baixas frequências (a famosa catástrofe do infravermelho). Embora, sob o ponto de vista teórico, a dedução de Rayleigh e Jeans estivesse assentada sobre bases mais sólidas, a lei se aplicava somente ao regime de baixas frequências e levava também a uma divergência. Coube a Planck deduzir a fórmula que tinha por limites os resultados acima e que interpolava corretamente a curva experimental. O trabalho de Planck, baseado num modelo mecânico em que ele tratava as paredes do corpo negro como formado de grande número de osciladores interagindo com a radiação eletromagnética, levou-o a concluir pela quantização das energias de troca (absorção e emissão) entre os osciladores e o campo eletromagnético, algo até então inimaginável segundo os cânones da física clássica.

O argumento de Planck para chegar a uma curva que interpolasse os resultados experimentais baseou-se em uma combinação de mecânica, eletrodinâmica e termodinâmica. Da primeira veio o modelo das paredes do corpo negro formadas por osciladores harmônicos (“ressonadores”) que interagiam com a radiação eletromagnética segundo a teoria de Maxwell. Da termodinâmica Planck faz uso do conceito de equilíbrio termodinâmico entre os osciladores e a radiação na cavidade, que lhe permite tecer considerações sobre a maximização da Entropia do sistema. A chave final vem da mecânica estatística clássica, que Planck usa para relacionar a entropia dos osciladores com a da radiação eletromagnética e portanto com a densidade de energia ρ desta última.

O primeiro passo foi a equação, obtida por Planck em 1899, que relacionava a densidade de energia de radiação $\rho(\nu, T)$ com a energia média dos osciladores $\bar{U}(\nu, T)$ na forma

$$\rho(\nu, T) = \frac{8\pi\nu^2}{c^3} \bar{U}(\nu, T) \quad (5)$$

onde ν representava agora não apenas a frequência da radiação mas também a frequência de oscilação dos “ressonadores” lineares que formavam as paredes do corpo negro. Comparando esta relação com as Eqs. (3) e (4) é possível isolar T de modo a obter uma relação do tipo $T = T(\bar{U})$. Mas da termodinâmica sabemos que $T^{-1} = \partial S / \partial \bar{U}$ e portanto é possível calcular a entropia dos osciladores por meio de uma integração e chegar à expressão

$$S = -\frac{\bar{U}}{\beta\nu} \ln \frac{\bar{U}}{Ae\nu} \quad (6)$$

para o caso em que utilizamos a Lei de Wien-Planck. Nesta equação $A = \alpha c^3 / 8\pi$, e e é a base do logaritmo neperiano. Como já mencionado, para um sistema em equilíbrio termodinâmico a entropia S deve ser máxima e sua concavidade (dada pela derivada segunda de S com relação a \bar{U}) deve ser negativa, para que

o equilíbrio seja estável. Derivando então a Eq. (6) Planck obteve

$$\frac{\partial^2 S}{\partial \bar{U}^2} = -\frac{\text{constante}}{\bar{U}}. \quad (7)$$

Aplicando o mesmo método à fórmula de Rayleigh-Jeans obtém-se

$$\frac{\partial^2 S}{\partial \bar{U}^2} = -\frac{\text{constante}}{\bar{U}^2}. \quad (8)$$

Se o corpo negro e a radiação estão em equilíbrio termodinâmico, então a questão que se coloca é a de que maneira podemos combinar estas duas fórmulas, uma vez que, embora se apliquem a diferentes regimes de frequência, ambas devem estar conectadas continuamente. Planck propõe em seu primeiro artigo uma expressão que interpola estes dois resultados na forma

$$\frac{\partial^2 S}{\partial \bar{U}^2} = -\frac{1}{\bar{U}(\bar{U} + b)}, \quad (9)$$

onde b é uma constante a ser determinada. Integrando a expressão acima e utilizando a Eq. (5) chega-se finalmente à

$$\rho = \frac{B}{e^{\frac{\beta}{T}} - 1}. \quad (10)$$

Havia ainda duas constantes a serem determinadas (B e β) e para isto Planck recorre à mecânica estatística de Boltzmann através da aplicação da famosa relação $S = k_B \ln \Omega$, que relaciona a entropia (uma grandeza macroscópica) com o número de microestados condizentes com os vínculos do sistema. Este cálculo levamos a famosa fórmula de Planck para a densidade de energia da radiação do corpo negro

$$\rho(\nu, T) = \frac{8\pi\nu^2}{c^3} \frac{h\nu}{e^{\frac{h\nu}{k_B T}} - 1}, \quad (11)$$

onde $\epsilon = h\nu$ representava a energia de um oscilador de frequência ν e h uma constante por ele chamada de *Wirkungsquantum* (quantum de ação). Planck então conclui que os osciladores só poderiam emitir ou absorver pacotes de energia que fossem múltiplos desta constante fundamental. Surgiu assim na Física a quantização da energia.

3. Bose e a busca por um caminho logicamente justificável

Entre o trabalho de Bose e Planck há um hiato de pouco mais de duas décadas. Não obstante a fórmula de Planck reproduzisse os resultados experimentais observados, sua dedução era, em grande medida, baseada em elementos da física clássica. Pela perspectiva de Bose, a dedução da fórmula de Planck não era assim “*suficientemente justificada do ponto de vista lógico*”. Com

relação a Einstein, Bose fala em seu artigo sobre a *excepcionalmente elegante dedução* do físico alemão e da incorporação, por parte daquele, das idéias da mecânica de Bohr em sua lógica, não deixando porém de apontar o fato que ao final de seu trabalho Einstein se vira obrigado a recorrer a um argumento clássico para chegar ao resultado correto. Para melhor entender a questão podemos percorrer rapidamente os passos seguidos por Einstein neste trabalho, que se resumem a cinco:

- (1) Discretização dos níveis de energia dos osciladores (moléculas): Einstein empresta, da teoria de Bohr, o fato que do ponto de vista da mecânica quântica, moléculas podem estar em qualquer um dos estados discretos Z_1, Z_2, \dots, Z_n aos quais estão associadas energias discretas $\epsilon_1, \epsilon_2, \dots, \epsilon_n$ (“... *excetuando-se o movimento translacional e de orientação*”).
- (2) Distribuição de estados dos osciladores: se os osciladores nas paredes do corpo negro estão em equilíbrio termodinâmico com a radiação, então a distribuição canônica de Boltzmann e Gibbs para estados do sistema se aplica e leva a uma frequência relativa W_n de moléculas no estado Z_n dada por $W_n = p_n \exp(-\epsilon_n/k_B T)$ onde p_n “... *pode ser chamado de peso estatístico do estado e é um número característico da molécula, quer dizer, de seu n -ésimo estado quântico e independente da temperatura*”.
- (3) A hipótese da troca de energia por radiação. Uma molécula pode passar de um estado Z_m para um estado Z_n de três modos, a saber: a) pela emissão espontânea de radiação, que ocorre com uma probabilidade, por unidade de tempo, dada por $dW = A_m^n dt$; b) pela emissão induzida pelo campo eletromagnético cuja taxa de ocorrência depende da densidade de energia ρ da radiação e portanto $dW = B_m^n \rho dt$; ou, finalmente, c) pela absorção de radiação com taxa $dW = B_n^m \rho dt$. Os parâmetros A_m^n , etc. não são explicitados por Einstein mas representam simplesmente “...*uma constante característica da combinação dos índices sob consideração*.”.
- (4) No equilíbrio termodinâmico há uma distribuição estacionária de estados Z_n e isto só é possível se as taxas com as quais as moléculas absorvem energia (*Einstrahlung*) sejam iguais, em média, à soma das taxas de emissão induzida e emissão espontânea (*Austrahlung*). Em outras palavras

$$p_n e^{-\epsilon_n/k_B T} \rho B_n^m = p_m e^{-\epsilon_m/k_B T} (\rho B_m^n + A_m^n). \quad (12)$$

Além disso, argumenta Einstein, se no limite de $T \rightarrow \infty$ a densidade de energia do campo ρ também vai a infinito, então segue da equação que $p_n B_n^m = p_m B_m^n$.

- (5) Quantização da energia absorvida ou emitida: Einstein toma emprestado da teoria de Bohr a expressão que relaciona a diferença da energia entre níveis dos osciladores à frequência ν do fóton emitido ou absorvido, ou seja $\epsilon_m - \epsilon_n = h\nu$.

Com estas hipóteses e uma simples manipulação algébrica de (12), segue que a densidade de radiação é dada pela expressão

$$\rho = \frac{A_m^n / B_m^n}{e^{\frac{\epsilon_m - \epsilon_n}{k_B T}} - 1}. \quad (13)$$

Esta relação é muito semelhante à fórmula de Planck a não ser pelo numerador indeterminado. Mas, como Einstein argumenta, em não havendo uma teoria mais completa da interação da radiação com a matéria que permitisse determinar este numerador, fazia-se necessário tomar o limite de baixas frequências em (13) e compará-la com a expressão clássica de Rayleigh-Jeans. Com isto chega-se em $A_m^n / B_m^n = 8\pi\nu^2 / c^3$. Esse argumento clássico é justamente o ponto que levou Bose a propor uma nova teoria, pois "...*Contrariamente a estas teorias [de Einstein e Planck] a hipótese do quantum de luz combinada com a mecânica estatística (desenvolvida de modo a satisfazer as necessidades da mecânica quântica) parecem suficientes para deduzir esta lei independentemente da teoria clássica*". Bose escreve então aquele que seria, nas palavras de Abraham Pais, o quarto e último dos artigos radicais da velha teoria quântica: uma teoria da radiação do corpo negro livre de elementos clássicos [19].

3.1. O artigo de Bose e os métodos da mecânica estatística

O ponto chave do trabalho de Bose é tomar a radiação como sendo um gás e portanto passível de análise pelas leis da mecânica estatística. No entanto, a maneira como ele emprega os métodos de Boltzmann, Maxwell e Gibbs é totalmente inovadora e para que melhor entendamos os pontos onde Bose desvia-se de seus antecessores é necessário que façamos uma rápida discussão destes métodos.

Podemos dizer em poucas palavras que a mecânica estatística tem, entre seus principais objetivos, explicar a física macroscópica a partir da física dos constituintes microscópicos da matéria. Estes, por sua vez, estão sujeitos às leis da mecânica e portanto suas interações serão funções dos graus de liberdade do sistema - por exemplo, considerando moléculas monoatômicas e desprezando graus de liberdade internos como o spin, a evolução temporal de uma partícula será função das três variáveis de posição (x, y, z) e das três projeções do momento \vec{p} ao longo dos eixos ordenados (p_x, p_y, p_z). Deste modo, para aplicar os conceitos da mecânica a uma partícula e buscar com isso entender o comportamento de um sistema formado por um número N de

partículas gigantesco (da ordem do número de Avogadro $\approx 10^{23}$), se faz necessário recorrer a conceitos estatísticos, uma vez que é simplesmente impossível, do ponto de vista matemático, e impraticável, do ponto de vista numérico, tratar de um sistema de equações que envolvam um número de variáveis da ordem de N . Para efeitos de cálculo se mostrou conveniente assim introduzir um espaço de dimensão igual ao número de graus de liberdade de uma partícula (6-dimensional no exemplo anterior), tal maneira que cada ponto \mathcal{P} deste espaço representa uma possível estado de uma partícula. Um conjunto de N pontos neste espaço, também chamado de espaço de fase ou espaço- μ , representará assim uma possível configuração de posições e momenta das N partículas que compõem o sistema e recebe o nome de microestado (ou Complexo) [20].

Um microestado no espaço- μ representa, para cada instante de tempo t , um estado dinâmico do sistema. Do ponto de vista macroscópico no entanto, o sistema é caracterizado por um pequeno número de variáveis termodinâmicas - como volume, pressão e temperatura - que representam o conjunto mínimo de variáveis necessárias a uma completa descrição do sistema. Não é difícil convencer-se que se a um sistema associamos assim um *macroestado* observável, haverá um grande número de microestados distintos $\{\mathcal{P}_1, \mathcal{P}_2, \mathcal{P}_3, \dots, \mathcal{P}_N\}$ que representem todos o *mesmo* estado observável macroscópico, afinal deverá haver diferentes maneiras de distribuir pontos pelo espaço- μ sem que isso resulte em qualquer mudança macroscópica observável dentro de uma precisão experimental pré-estabelecida. Mais do que isso, se nosso sistema estiver sujeito a vínculos, *e. g.* volume ou energia constantes, haverá regiões do espaço- μ inacessíveis, por serem os pontos a elas associados não condizentes com os vínculos impostos. Centrais a este método são assim as perguntas: se vários microestados correspondem a um mesmo macroestado, quantos deles haverá? E haverá entre eles algum mais importante, no sentido que haverá uma probabilidade maior do sistema passar mais tempo em um microestado específico? A esta última pergunta responde-se com um postulado fundamental da mecânica estatística do equilíbrio, o chamado *postulado das probabilidades iguais a priori*: todos os microestados (distribuições de pontos no espaço- μ) condizentes com os vínculos aos quais o sistema está sujeito são igualmente prováveis. À primeira pergunta respondemos simplesmente calculando o número de microestados possíveis.

Visando facilitar este cálculo, imaginemos um gás de N partículas livres e energia E constante. O primeiro problema que temos é o de calcular as regiões permitidas do espaço- μ , um problema complicado se, usando um jargão matemático, considerarmos que este espaço é uma variedade contínua, quer dizer há um número infinito de pontos em qualquer pequeno volume que escolhermos. Esta questão inclusive era um dos pontos centrais dos opositores do método de Boltzmann

pois argumentavam que esta propriedade do espaço- μ levaria irremediavelmente a divergências. Assim, para efeitos de cálculo é conveniente dividir o espaço- μ em pequenas caixas de volume $dx dy dz dp_x dp_y dp_z$ de tal maneira que partículas dentro desta caixa possuem em média todas a mesma energia - em outras palavras, descrevemos o sistema por um conjunto de níveis discretos e enumeráveis $\varepsilon_1, \varepsilon_2, \dots$. Para Boltzmann não havia uma justificativa convincente para fazer isto, apenas uma argumentação *a posteriori* baseada no sucesso do métodos. A pergunta inicial adquire então um outro caráter: quantas (e quais) são as possíveis maneiras de distribuir as N partículas por entre os níveis $\varepsilon_1, \varepsilon_2, \dots$ de tal maneira que

$$\begin{aligned} E &= \sum_i N_i \varepsilon_i \\ N &= \sum_i N_i ? \end{aligned} \quad (14)$$

Esse foi o problema com o qual se deparou Bose. Se a radiação é um gás de fótons onde podemos assumir que N_0 deles possuam uma energia $h\nu_0$, N_1 a energia $h\nu_1$ e assim por diante, de quanta maneiras podemos distribuir os fótons de tal modo que a energia total E da radiação valha

$$E = \sum_{s=0}^{\infty} N_s h\nu_s = V \int \rho d\nu ?$$

Pela fórmula podemos ver que calcular a distribuição de possíveis valores dos N_s 's é o mesmo que calcular a densidade volumétrica de energia ρ de Planck. Em outras palavras, Bose reduziu o problema de Planck a um problema de mecânica estatística de um gás de partículas sem massa.

Há no entanto um detalhe sutil no método de Boltzmann e de importância fundamental pelas suas implicações no trabalho de Bose: a Eq. (14) só faz sentido se houver uma relação unívoca entre a energia de uma partícula e a enumerabilidade de uma célula, ou seja se a cada célula i pudermos associar uma energia ε_i única. Se uma partícula se encontra na i -ésima célula, sua contribuição à energia total será sempre ε_i independentemente da ocupação das outras células. Isso só é possível se a energia E puder ser escrita como uma soma de termos *que sejam funções de coordenadas e momenta de uma partícula apenas*, como está implícito em (14). No método de Boltzmann, termos que dependam de coordenadas de mais de uma partícula devem ser excluídos, o que significa que podemos tratar apenas partículas não interagentes [21].

A solução encontrada por Bose foi totalmente nova e, pelo que podemos depreender da análise de A. Pais [19], ele a fez sem ter noção da radicalidade de sua idéia: Bose trocou a independência estatística de partículas pela independência estatística de estados, criando assim um método que pode ser estendido para sistemas

interagentes. Voltaremos a este ponto nas próximas seções em virtude também de Einstein ter uma seção completa sobre esta questão em seu artigo sobre a CBE. Resumindo, Bose se viu face-a-face com os seguintes problemas:

- (1) calcular os possíveis níveis de energia entre as frequências ν e $\nu + d\nu$, determinando assim os possíveis estados onde podemos encontrar os fótons;
- (2) determinar as possíveis distribuições de fótons por entre estes níveis, ou seja, combinações de diferentes conjuntos $\{N_0, N_1, \dots\}$ condizentes com a condição de energia E fixa;
- (3) achar quais distribuições correspondem ao equilíbrio termodinâmico.

Discutiremos a seguir detalhadamente cada um destes passos, uma vez que em seu primeiro artigo Einstein segue, do ponto de vista formal, os mesmos passos de Bose, introduzindo porém, onde necessário, importantes modificações físicas.

3.2. Passo 1: O volume do espaço- μ e sua discretização

Os fótons de Bose podem ocupar um volume V , que é o volume da cavidade do corpo negro. Se, como Einstein mostrara em seu trabalho sobre o efeito fotoelétrico, pudermos associar a um fóton de frequência ν um momento $h\nu/c$, então os momenta p_x , p_y e p_z devem satisfazer

$$p_x^2 + p_y^2 + p_z^2 = \frac{h^2\nu^2}{c^2}, \quad (15)$$

uma vez que a radiação dentro da cavidade do corpo negro é isotrópica. Em outras palavras, os valores de momenta condizentes com a condição $|\vec{p}| = h\nu/c$ estão sobre a superfície de uma esfera de raio $h\nu/c$. Portanto o volume do espaço de fase para aqueles estados de frequência entre ν e $\nu + d\nu$ é o volume da casca esférica entre as esferas de raio $h\nu/c$ e $h(\nu + d\nu)/c$ devidamente multiplicado por V ,

$$\int dx dy dz dp_x dp_y dp_z = V 4\pi \left(\frac{h\nu}{c}\right)^2 \frac{h d\nu}{c}. \quad (16)$$

Se faz necessário ainda calcular o número possível de estados dentro deste volume, ou seja, discretizá-lo. Sem uma argumentação convincente Bose diz que isto se faz dividindo o volume acima por uma volume elementar h^3 pois “*nada definitivo pode ser dito a respeito do método de dividir o volume do espaço de fase desta maneira*” além do que temos que multiplicar o resultado por 2 devido a polarização dos fótons! Vale lembrar que o conceito de polarização do fóton ainda era desconhecido e Bose simplesmente afirma que que “*para levar em conta a polarização [da luz] parece necessário*

multiplicar este número por 2 para obter o número ... de células...". Chega-se assim então ao número A^s de células no espaço- μ

$$A^s = \frac{8\pi V \nu^2 d\nu}{c^3}. \quad (17)$$

É no mínimo impressionante constatar que Bose estava correto em sua contagem, pois pelo que podemos depreender da leitura de seu texto, ele parecia não saber justificar as escolhas feitas. Podemos encontrar esta dedução em livros-textos de uma forma um pouco modificada: se a um fóton dentro da cavidade de volume $V = L^3$ associarmos um campo elétrico, então no equilíbrio e com condições periódicas de contorno teremos ondas estacionárias de vetores de onda \vec{k} tais que

$$\vec{k} = \frac{2\pi}{L} \vec{n}, \quad (18)$$

onde \vec{n} é um vetor cujas componentes assumem os valores $0, \pm 1, \pm 2, \dots$. Assim, o número possível de momenta entre a casca esférica de raios k e $k + dk$ vale

$$\frac{4\pi k^2 dk}{\left(\frac{2\pi}{L}\right)^3}, \quad (19)$$

onde $2\pi/L$ representa assim o incremento nos valores de k . Multiplicando esta equação por 2 para levar em conta os dois estados de polarização de um fóton e usando a relação $p = \hbar k = h\nu/c$ entre momento e o número de onda k do fóton, recuperamos a expressão (17) de Bose. A Fig. 2 ilustra esta contagem para um caso bidimensional.

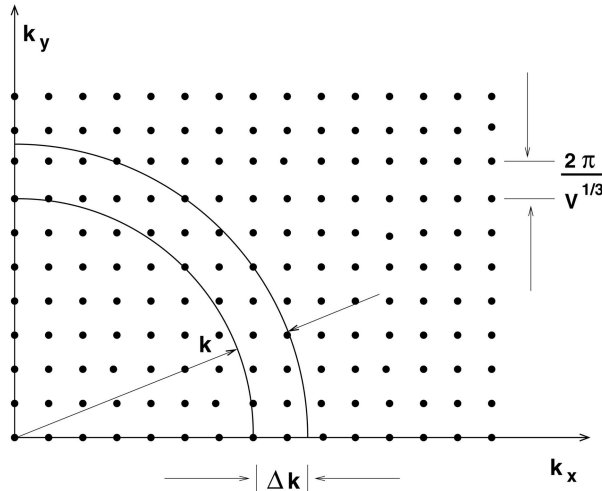


Figura 2 - Discretização do espaço de vetores de onda (k_x, k_y) , onde o número de estados é dado pelo número de valores permitidos (pontos) entre os círculos de raio k e $k + dk$.

3.3. Passo 2: O número de microestados

Para entender a contagem de microestados de Bose, recorramos novamente a um gás ideal composto por N

partículas. Cada uma delas pode ocupar um estado de energia ε_i dentro de um possível conjunto $\{\varepsilon_k\}$ de energias discretas, de tal maneira que haja N_1 partículas no estado de energia ε_1 , N_2 partículas no estado de energia ε_2 e assim por diante, tal que a Eq. (14) seja satisfeita.

Quais as possíveis distribuições $\{N_k\} = \{N_1, N_2, \dots\}$ condizentes com (14)? Primeiro é preciso lembrar que na mecânica clássica as partículas são distinguíveis pois, como enfatizou Boltzmann, é possível reverter as equações de movimento (elas são simétricas por reversão temporal) e em princípio conhecer o passado de cada uma delas (suas posições e momenta iniciais), distinguindo-as portanto em função de sua história. Imaginemos um problema mais simples: de quantas maneiras diferentes é possível arranjar um grupo de N pessoas numa fila indiana? A análise combinatória nos dá a resposta: peguemos a primeira pessoa - por ser primeira, não temos outra opção que não a de iniciar a fila por ela e portanto há apenas 1 lugar onde colocá-la. Já a pessoa de número 2 poderá ser colocada em 2 diferentes posições: antes ou depois da primeira. Para a terceira haverá 3 possíveis lugares: antes das outras duas, à frente delas, ou no meio. Assim, estendendo o raciocínio veremos que há $N - 1$ posições para a $(N - 1)$ -ésima pessoa e N posições para a N -ésima, de modo que o número total de filas indianas diferentes será

$$W = 1 \times 2 \times 3 \times \dots \times (N - 1) \times N = N! \quad (20)$$

Mas no caso particular de Boltzmann, partículas podem ocupar o mesmo lugar na fila (ou seja, ao invés de uma fila indiana, temos uma fila brasileira!). Fisicamente isso quer dizer que partículas podem ter uma mesma energia ε_i e portanto há um número N_i de partículas que podem todas estar na mesma posição ε_i . Isso implica que todas as $N_i!$ diferentes combinações geradas pelas permutações destas partículas correspondem a *um mesmo estado* e portanto o número de combinações deve ser reduzido por um fator de $1/N_i!$. Logo devemos fazer a substituição $W \rightarrow W/N_i!$, o que nos leva, quando consideramos todos os possíveis N_i , à expressão final

$$W = \frac{N!}{N_1! N_2! \dots} = \frac{N!}{\prod_s N_s!}. \quad (21)$$

W representa o número de diferentes combinações de N partículas de tal modo que N_1 delas se encontrem na célula de energia ε_1 , etc. Esta grandeza é também chamada de probabilidade termodinâmica, embora não seja uma probabilidade, por ser > 1 . No entanto o nome se deve ao fato que W é proporcional ao "volume" do espaço- μ e a probabilidade do macroestado ser realizado fisicamente é, na interpretação de Boltzmann, dada pelo produto deste volume por uma probabilidade definida de modo apropriado. Por uma questão de rigorosismo histórico há uma detalhe que devemos considerar mas que, para os resultados que nos interessam, não tem maiores consequências: originalmente Boltzmann

introduziu uma contagem de níveis onde cada partícula poderia ocupar um só nível - a chamada estatística fina - em contraposição à estatística grossa de Gibbs (estatística do espaço- Γ [22]) que foi utilizada por Bose. Consiste simplesmente em dividir o espaço- μ em células $\omega_1, \omega_2, \dots$ onde agora uma partícula em ω_A tem uma energia média E_A [23].

Podemos agora discutir a mudança radical de Bose. Particionando o espaço em células (estados) Bose colocou a seguinte pergunta em seu artigo:

sendo p_0^s o número de células vazias, p_1^s o número de células que contém um fóton e assim por diante, o número de possíveis distribuições de células (*e não de partículas*) é então

$$\frac{A^s!}{p_0^s! p_1^s! \dots}, \quad (22)$$

de tal modo que $N_s = 0 \times p_0^s + 1 \times p_1^s + 2 \times p_2^s + \dots$ representa o número de fótons na casca esférica previamente determinada. A grandeza $A^s = \sum_r p_r^s$ representa o número total de células na casca e é uma constante. A probabilidade termodinâmica W do estado definido por todos os p_r^s vale deste modo

$$W = \prod_s \frac{A^s!}{p_0^s! p_1^s! \dots}. \quad (23)$$

Aqui Bose, em uma só tacada, introduz três conceitos fundamentais: primeiro, ao permitir que mais de um fóton possa ocupar o mesmo estado, ele acaba por introduzir o conceito de partículas que podem ocupar um mesmo estado quântico e que receberam posteriormente o nome de bósons, em sua homenagem (o outro tipo de partícula, descoberta 3 anos depois e batizada de férmion, não pode ocupar o mesmo estado quântico de outro férmion. Todas as partículas da natureza pertencem a uma ou outra categoria). O segundo ponto importante é a contagem estatística - dividir os possíveis arranjos $A^s!$ pelas permutações p_i^s - é o mesmo que dizer que as partículas são indistinguíveis, diferentemente da mecânica estatística clássica de Boltzmann, onde cada partícula, por ter uma história, é distinguível [24]. Depois, ao tomar a produtória sobre todos os s ele está dizendo que os estados são estatisticamente independentes (a probabilidade de eventos não correlacionados é dado pelo produto das probabilidades). Como já mencionado, para Boltzmann, que tratou do gás ideal, a independência estatística valia para as partículas, uma vez que elas não eram correlacionadas por não interagirem. Ao tirar a independência estatística das partículas e atribuí-las a estados, Bose permite que seu tratamento continue válido nos casos em que haja interação entre partículas. Chegamos então ao último passo no trabalho de Bose: a determinação da configuração mais provável.

3.4. Passo 3: A distribuição mais provável e os vínculos

Na física de Boltzmann é uma premissa básica o fato que as moléculas se movem de maneira totalmente desordenada, movimento este no qual, no caso de um gás a condições normais de temperatura e pressão, a partícula tem uma velocidade da ordem de 10^3 a 10^4 cm.s⁻¹. Experimentalmente qualquer medida de uma grandeza macroscópica requer um tempo finito durante o qual, se pensarmos em termos do espaço- μ , um grande número de configurações terão se realizado e o resultado de nosso experimento representará uma média temporal sobre os macroestados correspondentes. Por outro lado, do ponto de vista de cálculo, introduzir uma dinâmica na distribuição de pontos do espaço- μ para em cima disto calcular médias temporais é algo não apenas difícil mas desnecessário: imaginemos que seja possível substituir essa dinâmica por um grande número de cópias do espaço- μ de tal modo que esse grande número de espaços representem as configurações que o espaço- μ possa ter em diferentes tempos. Se estas duas abordagens forem equivalentes, então *fazer uma média temporal sobre a evolução de um sistema é matematicamente equivalente a imaginar um conjunto ou ensemble de sistemas e fazer a média sobre o conjunto*. Esta é a chamada *Hipótese Ergódica* da mecânica estatística e a validade de tal afirmação ainda não é um problema de todo respondido. Admitida a hipótese, a pergunta que se coloca então é a seguinte: qual seria, dentro do conjunto, a distribuição mais provável de microestados? No equilíbrio termodinâmico sabemos que as grandezas termodinâmicas do gás serão aquelas para as quais a entropia é um máximo. Mas sendo as grandezas físicas macroscópicas representadas por médias no *ensemble* de espaços- μ , é preciso determinar a relação entre a Entropia e os microestados uma vez que, conhecendo a Entropia, as grandezas termodinâmicas de interesse podem ser dela obtidas. Aqui está o cerne da mecânica estatística de Boltzmann, que descobriu a famosa fórmula

$$S = k_B \ln W, \quad (24)$$

que relaciona a entropia termodinâmica com o número de microestados de um sistema físico [25]. Nesta equação k_B é a constante de Boltzmann. Maximizar a entropia significa então maximizar (24) sob as condições impostas pelos vínculos - e isto se faz mediante a conhecida técnica matemática dos multiplicadores de Lagrange.

Mas a restrição na verdade é sobre o número de estados (o número de células A^s na Eq. (22) é fixo) e isso *não implica* que o número de fótons seja necessariamente fixo. Bose acaba por introduzir deste modo a não conservação de fótons. Repetindo seus cálculos

temos assim

$$\begin{aligned} \ln W &= \ln \prod_s \frac{A^s!}{p_0^s! p_1^s! \dots} = \sum_s \ln A^s! \\ &- \sum_s \sum_r \ln p_r^s! \end{aligned} \quad (25)$$

Utilizando a Fórmula de Stirling para grandes números

$$\ln N! \simeq \left(N + \frac{1}{2}\right) \ln N \quad (26)$$

chegamos finalmente à

$$\ln W \approx \sum_s A^s \ln A^s - \sum_s \sum_r p_r^s \ln p_r^s. \quad (27)$$

Façamos agora as variações. Para isto temos

$$\delta E = 0 = \delta \left(\sum_s N^s h\nu^s \right) = \sum_s \delta N^s h\nu \quad (28)$$

$$\delta N^s = 0 = \delta \left(\sum_r r p_r^s \right) = \sum_r r \delta p_r^s \quad (29)$$

Para a variação de $\ln W$ vale

$$\begin{aligned} \delta \ln W &= 0 = \delta \left(\sum_s A^s \ln A^s \right) \\ &- \delta \left(\sum_s \sum_r p_r^s \ln p_r^s \right) \\ &= \sum_s \delta A^s (\ln A^s + 1) \\ &- \sum_{s,r} \delta p_r^s (\ln p_r^s + 1) \\ &= \sum_s \sum_r \delta p_r^s (\ln p_r^s + 1). \end{aligned} \quad (30)$$

No último passo por ser A^s uma constante sua variação é nula. Pelo método de multiplicadores de Lagrange, considerar a variação (30) sujeita às variações (28) e (29) significa somarmos as três equações com os vínculos devidamente multiplicados por parâmetros de ajuste que, seguindo Bose, chamaremos de $1/\beta$ e λ^s . O primeiro dá conta da constância de E . O segundo, que Bose introduz por imaginar ser N^s também uma constante, é na verdade desnecessário, como discutimos abaixo. Obtemos assim

$$\sum_s \sum_r \left[\delta p_r^s (1 + \ln p_r^s + \lambda^s) + \frac{\delta p_r^s r h\nu^s}{\beta} \right] = 0$$

Igualando o termo entre chaves a zero temos, com uma simples manipulação algébrica, o resultado

$$p_r^s = e^{-(\lambda^s + 1)} e^{-\frac{r h\nu}{\beta}} = B^s e^{-\frac{r h\nu}{\beta}} \quad (31)$$

Da relação $A^s = \sum_r p_r^s$ temos porém

$$\begin{aligned} A^s &= \sum_r B^s e^{-\frac{r h\nu}{\beta}} = B^s (1 - e^{-\frac{h\nu}{\beta}})^{-1} \\ \longrightarrow B^s &= A^s (1 - e^{-\frac{h\nu}{\beta}}). \end{aligned} \quad (32)$$

Na passagem da primeira equação para a última usamos o resultado da soma de uma progressão geométrica de razão. Para o valor de N^s e E obtemos de modo análogo as expressões

$$\begin{aligned} N^s &= \sum_r r p_r^s \\ &= \sum_r r A^s (1 - e^{-\frac{h\nu}{\beta}}) e^{-\frac{r h\nu}{\beta}} \\ &= A^s \frac{e^{-\frac{h\nu}{\beta}}}{1 - e^{-\frac{h\nu}{\beta}}}; \end{aligned} \quad (33)$$

$$\begin{aligned} E &= \sum_s N^s h\nu^s = \sum_s \sum_r r p_r^s h\nu^s \\ &= A^s (1 - e^{-\frac{h\nu}{\beta}}) e^{-\frac{r h\nu}{\beta}} h\nu^s. \end{aligned} \quad (34)$$

Levando em conta (17) chegamos a expressão para a energia

$$E = \sum_s \frac{8\pi h\nu^s V}{c^3} \frac{e^{-\frac{h\nu}{\beta}}}{1 - e^{-\frac{h\nu}{\beta}}} d\nu^s, \quad (35)$$

e para a entropia $S = k_B \ln W$ temos

$$S = k_B \left[\frac{E}{\beta} - \sum_s A^s (1 - e^{-\frac{h\nu}{\beta}}) \right]. \quad (36)$$

Por outro lado, da termodinâmica sabemos que $\frac{\partial S}{\partial E} = \frac{1}{T}$ e portanto daí concluímos que

$$\beta = k_B T. \quad (37)$$

Finalmente

$$E = \sum_s \frac{8\pi h\nu^s V}{c^3} \frac{1}{e^{\frac{h\nu}{k_B T}} - 1} d\nu^s, \quad (38)$$

que é a fórmula de Planck. Bose conclui assim a tarefa a qual se propusera: deduzir a equação de Planck sem recorrer para isso a quaisquer elementos da física clássica.

Como já mencionado, a introdução da condição de N^s constante é totalmente irrelevante [19]. Dizer que o número de células A^s numa região no entorno de $d\nu^s$ é constante, como faz Bose em seu artigo de maneira explícita, não implica que o número de fótons seja constante, como podemos ver pela expressão para N_s abaixo da Eq. (22). Isto significa que se tomarmos $\lambda^s = 0$ nos cálculos acima chegaremos ainda à Eq. (38). Em outras palavras, para um sistema onde o número de partículas não é conservada o potencial químico μ deve ser nulo uma vez que $\lambda^s = \beta\mu$. E o que há de tão especial nos fótons para que isso ocorra? Sendo a energia de um fóton inversamente proporcional ao comprimento de

onda (cf. ítem (5) da seção III) fótons de comprimento de onda infinitamente longos tem energia próxima de zero e portanto podemos adicioná-los ao sistema sem incorrer numa divergência da energia total E .

A imposição de Einstein de que o número total N de moléculas de um gás seja conservado é o ponto fulcral de seu trabalho, por ser ela a condição *sine qua non* para a ocorrência do fenômeno da condensação. A característica fundamental deste fenômeno é a existência de uma população macroscópica de partículas no estado fundamental: a quase totalidade das partículas vai para o estado de menor energia, deixando os estados de maior energia despopulados a tal ponto que a razão entre N^0 e o número N total aproxima-se de 1 quando a temperatura vai a zero. Ao abrir mão desta condição, o fenômeno deixa de existir – motivo pelo qual não existe uma condensação de Bose-Einstein para fótons.

4. Conclusões

O trabalho de Bose lançou as bases sobre as quais foi possível construir uma mecânica estatística que incorporasse, em seu bojo, a então recém-criada mecânica quântica. Entre seus desdobramentos, o artigo de Einstein sobre a termodinâmica de um gás ideal quântico figura entre os mais importantes, pois nele foi previsto o fenômeno da condensação das partículas no estado fundamental. A assim chamada Condensação de Bose-Einstein em vapores de metais alcalinos (tanto atômicos quanto moleculares) é hoje um fato experimental solidamente estabelecido e entre suas futuras aplicações poderíamos vislumbrar a criação de “lasers de matéria” [7] ou ainda a possibilidade de utilizar condensados emaranhados nos protocolos de *swapping* em criptografia quântica [26]. A condensação e seus desenvolvimentos atuais serão detalhadamente discutidos em um artigo posterior [5].

Referências

- [1] J. Renn, Die Physik vom Kopf auf die Füße gestellt: Wie Einstein die Spezielle Relativitätstheorie fand, Phys. Journal **3**, 49 (2004). A tradução deste artigo pode ser encontrada na RBEF **27**, 27 (2005).
- [2] N. Studart, RBEF **22**, 523 (2000).
- [3] A. Einstein, Zur Quantentheorie der Strahlung, Verh. Deut. Phys. Ges. **18**, 318 (1916). Einstein publicou mais dois artigos na sequência: Mitt. Phys. Ges. Zürich **16**, 47 (1916); Phys. Zeitschr. **18**, 121 (1917). Na realidade o problema do corpo negro esteve sempre presente, sendo que durante os anos entre o trabalho de Planck e o de Einstein, vários artigos sobre esse assunto foram publicados.
- [4] A. Einstein, Quantentheorie des einatomigen idealen Gases II, Sitz. Ber. Preus. Akad. Wissens. **3** (1925). A versão em Português pode ser encontrada na RBEF **27**, 113 (2005).
- [5] S.R. Dahmen, RBEF **28**, 283 (2005).
- [6] Vale a pena lembrarmos que um gás não interagente clássico - o gás ideal - não se condensa. Classicamente a condensação só pode ocorrer mediante o aparecimento de uma interação, diferentemente do caso quântico.
- [7] W. Ketterle, Rev. Mod. Phys. **74**, 1131 (2002).
- [8] E.A. Cornell and C.E. Wieman, Rev. Mod. Phys. **74**, 875 (2002).
- [9] V. Bagnato, RBEF **19**, 11 (1997).
- [10] P. Sokol em *Bose Einstein Condensation*, editado por A. Griffin, D.W. Snoke e S. Stringari (Cambridge University Press, Cambridge, 1995). Aqui p. 51. A discussão sobre a teoria do hélio superfluido pode ser encontrada em A.L. Fetter and J.D. Walecka, *Quantum Theory of Many-Particle Systems* (Dover Publ. Inc., Mineola, 2003), p. 481-495.
- [11] A. J. Leggett, Rev. Mod. Phys. **73**, 307 (2001).
- [12] A.F.R. de Toledo Piza, Braz. J. Phys. **34,3B**, 1102 (2004).
- [13] K. Huang, *Statistical Mechanics* (John Wiley and Sons Ltd., New York, 1988), caps. 12, seção 3.
- [14] R. Becker und W. Döring, Ann. Physik **24**, 719 (1935).
- [15] J.E. Mayer, J. Chem. Phys. **5**, 67 (1937).
- [16] B. Kahn and G.E. Uhlenbeck, Physica **5**, 399 (1938).
- [17] G.E. Uhlenbeck, *Over Statistische Methoden in de Theorie der Quanta*, Tese de doutorado, Leiden, 1927.
- [18] A.A. Michelson, *Light Waves and Their Uses*, p. 23 e 24. Reproduzido em G. Holton, *Thematic Origins of Scientific Thought. Kepler to Einstein* (Harvard University Press, Cambridge, 1973).
- [19] A. Pais, *Subtle is the Lord... The Science and Life of Albert Einstein* (Oxford University Press, Oxford, 1982). Os capítulos relevantes ao trabalho aqui apresentado são o 4, seções c e d, e o 23.
- [20] O termo espaço- μ foi introduzido em [23] por ser μ a primeira letra da palavra molécula no alfabeto grego. O termo *Complexo*, no original alemão *Komplexion*, é de Boltzmann.
- [21] É necessário que haja colisões entre partículas, de modo que elas possam trocar energia e momento e assim dar origem a uma distribuição dinâmica de pontos no espaço- μ . No entanto podemos contornar a condição de não interação imaginando que a energia nas colisões é pequena quando comparada a energia total do sistema e ocorrem num intervalo de tempo infinitesimal.
- [22] O termo espaço- Γ foi introduzido em [23] por ser Γ a primeira letra da palavra *gás* no alfabeto grego.
- [23] Os termos estatística fina e grossa vêm do alemão *feine* e *grobe Statistik* e foram introduzidos por Paul e Tattiana Ehrenfest em seu famoso tratado sobre os fundamentos da mecânica estatística, onde aparecem pela primeira vez na seção 23. Cf. P. und T. Ehrenfest, *Enzyklopädie der Mathematischen Wissenschaften*, Bd. 4,2, Abh. 28 (vol. 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).

- [24] Inclusive esta distinguibilidade é a origem do famoso Paradoxo de Gibbs da mecânica estatística clássica: ao calcularmos, pelos métodos clássicos, a entropia da mistura de dois gases ideais, somos levados a dois resultados diferentes caso estejamos misturando gases de substâncias quimicamente diferentes ou iguais. Em outras palavras, a entropia dependeria da história dos gases. Gibbs foi assim obrigado a introduzir um fator de $1/N!$ nas suas equações para obter um resultado correto, fator este que vem da indistinguibilidade de partículas em nível quântico.
- [25] Esta fórmula, na sua notação original $S = k_B \ln \Omega$ está gravada na lápide de Boltzmann no Cemitério Central – o *Zentralfriedhof* – de Viena.
- [26] A.P. Hines, R.H. McKenzie and G.J. Milburn, *Phys. Rev. A* **67** (2003), 013609.