

5. Gases ideales de Bose-Einstein

La función gran partición (206) para el gas ideal de Bose-Einstein puede escribirse como

$$\mathcal{Z}_{BE}(T, V, \mu) = \prod_k \left(\sum_{n_k=0}^{\infty} e^{-\beta n_k(\varepsilon_k - \mu)} \right) = \prod_k \left(\frac{1}{1 - e^{-\beta(\varepsilon_k - \mu)}} \right) \quad (230)$$

donde hemos usado que $\sum_{n=0}^{\infty} a^n = 1/(1-a)$; como veremos enseguida, $\varepsilon_k - \mu \geq 0$, con lo cual resulta válido usar este resultado. El potencial gran canónico resulta entonces

$$\Omega_{BE}(T, V, \mu) = -k_B T \ln \mathcal{Z}_{BE}(T, V, \mu) = k_B T \sum_k \ln \left(1 - e^{-\beta(\varepsilon_k - \mu)} \right) \quad (231)$$

de donde podemos calcular

$$\langle N \rangle = - \left(\frac{\partial \Omega_{BE}}{\partial \mu} \right)_{T, V} = \sum_k \left(\frac{e^{-\beta(\varepsilon_k - \mu)}}{1 - e^{-\beta(\varepsilon_k - \mu)}} \right) = \sum_k \left(\frac{1}{e^{\beta(\varepsilon_k - \mu)} - 1} \right) \quad (232)$$

Recordando que

$$\langle N \rangle = \sum_k \langle n_k \rangle \quad (233)$$

tenemos entonces que el número medio de partículas en el estado k es

$$\langle n_k \rangle = \left(\frac{1}{e^{\beta(\varepsilon_k - \mu)} - 1} \right) = \left(\frac{1}{z^{-1} e^{\beta \varepsilon_k} - 1} \right) \quad (234)$$

Dado que $\langle n_k \rangle \geq 0$ tenemos que $e^{\beta(\varepsilon_k - \mu)} \geq 1$ y por lo tanto $\varepsilon_k - \mu \geq 0 \forall k$.

5.1. La condensación de Bose-Einstein

Supongamos por simplicidad que tenemos partículas libres en una caja de volumen $V = L^3$ con condiciones de contorno periódicas, esto es, las funciones de onda de una partícula deben satisfacer $\phi_k(x + L, y + L, z + L) = \phi_k(x, y, z)$. Las autofunciones en estas condiciones son ondas planas normalizadas de la forma:

$$\phi_{\vec{k}}(\vec{r}) = \frac{1}{L^{3/2}} e^{i\vec{k} \cdot \vec{r}}$$

donde los autovalores del operador vector de onda vienen dados por

$$k_i = \frac{2\pi}{L} n_i \quad i = x, y, z$$

con $n_i = 0 \pm 1, \pm 2 \dots$ y donde los autovalores de la energía son $\varepsilon(\vec{k}) = \hbar^2 k^2 / 2m$. La suma sobre autoestados corresponde en este caso a

$$\sum_k = \sum_{n_x=0, \pm 1, \dots} \sum_{n_y=0, \pm 1, \dots} \sum_{n_z=0, \pm 1, \dots} \quad (235)$$

Reescribiendo la suma (235) como

$$\sum_k \dots = \frac{V}{(2\pi)^3} \sum_{k_x=0, \pm 2\pi/L, \dots} \sum_{k_y=0, \pm 2\pi/L, \dots} \sum_{k_z=0, \pm 2\pi/L, \dots} \dots \Delta k_x \Delta k_y \Delta k_z \quad (236)$$

donde $\Delta k_i = 2\pi/L$, podemos aproximar en el límite termodinámico $L \rightarrow \infty$:

$$\sum_k \cdots \sim \frac{V}{(2\pi)^3} \int \cdots d^3k = \frac{4\pi V}{(2\pi)^3} \int_0^\infty \cdots k^2 dk \quad (237)$$

donde la última igualdad vale solo si el integrando es función únicamente de $k = |\vec{k}|$.

En este sistema el mínimo valor del espectro de una partícula corresponde al estado con $\vec{k} = 0$, $\varepsilon_0 = 0$. Esto implica que $\mu \leq 0$ y por lo tanto $0 \leq z \leq 1$. Reemplazando las sumas por integrales (en el límite termodinámico) en la Ec.(232) tenemos

$$\langle N \rangle = \frac{4\pi V}{(2\pi)^3} \int_0^\infty \frac{k^2 z}{e^{\beta \hbar^2 k^2 / 2m} - z} dk = \frac{4V}{\sqrt{\pi}} \left(\frac{mk_B T}{2\pi \hbar^2} \right)^{3/2} \int_0^\infty x^2 \left(\frac{z}{e^{x^2} - z} \right) dx \quad (238)$$

de donde la densidad de partículas $\rho \equiv \langle N \rangle / V$ resulta

$$\rho = \frac{1}{\lambda_T^3} g_{3/2}(z) \quad (239)$$

La función $g_{3/2}(z)$ se define como

$$g_{3/2}(z) = \frac{4}{\sqrt{\pi}} \int_0^\infty x^2 \left(\frac{z}{e^{x^2} - z} \right) dx = \sum_{k=1}^\infty \frac{z^k}{k^{3/2}} \quad (240)$$

la cual es un caso particular de la familia de funciones $g_n(z)$ definidas como

$$g_n(z) = \sum_{k=1}^\infty \frac{z^k}{k^n}. \quad (241)$$

Estas funciones se han sido sumamente estudiadas y se encuentran tabuladas en la literatura. La función (240) es acotada y monótona creciente de z para todo $0 \leq z \leq 1$, y toma los valores límites:

$$g_{3/2}(0) = 0$$

$$g_{3/2}(1) = \sum_{k=1}^\infty \frac{1}{k^{3/2}} = \zeta(3/2) = 2,612 \dots$$

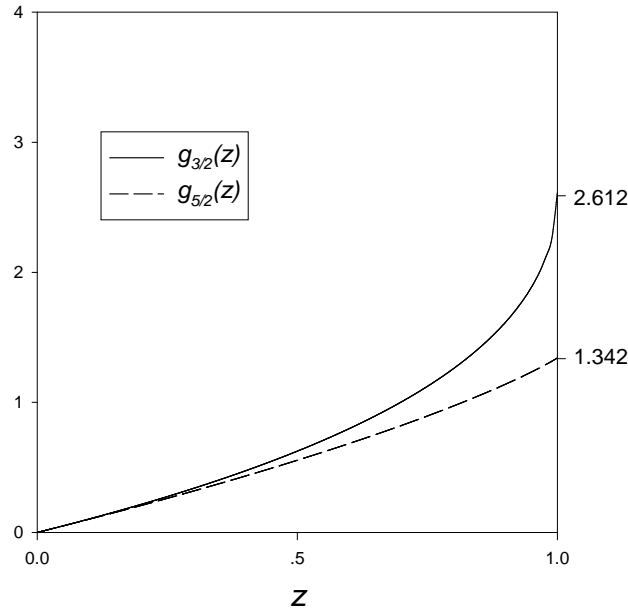
donde $\zeta(x)$ es la función zeta de Riemann. La derivada de $g_{3/2}(z)$ diverge para $z \rightarrow 1$ y para valores pequeños de z vemos, del desarrollo en serie (240), que $g_{3/2}(z) \sim z$ (ver Fig.7).

La ecuación

$$\lambda_T^3 \rho = g_{3/2}(z)$$

es una ecuación implícita para z en función de ρ y T . Pero el producto $\lambda_T^3 \rho$ puede tomar cualquier valor arbitrariamente grande para temperaturas suficientemente bajas y/o altas densidades. De manera que para $\lambda_T^3 \rho > 2,612$ no existe solución a esta ecuación, ya que z no puede ser mayor que uno. Evidentemente esta es una región singular de las funciones termodinámicas, lo cual nos está señalando la existencia de una transición de fase, y claramente para $\lambda_T^3 \rho > 2,612$ algo está incorrecto en nuestros cálculos previos.

Podemos darnos cuenta de donde está el problema si revisamos con mas cuidado las Ecs.(232) y (234). El término en la suma (232) correspondiente al estado fundamental $\vec{k} = 0$, esto es, el número de medio de partículas $\langle n_0 \rangle$ en el estado con $\varepsilon_0 = 0$ es divergente cuando $z \rightarrow 1$ (o $\mu \rightarrow 0$):

Figura 7: Funciones $g_{3/2}$ y $g_{5/2}$.

$$\langle n_0 \rangle = \left(\frac{z}{1-z} \right) \xrightarrow{z \rightarrow 1} \infty. \quad (242)$$

Esto significa que el estado fundamental ¹⁰ tiene una ocupación macroscópica cuando $z \rightarrow 1$ en el límite termodinámico, en el cual el número medio de partículas también diverge, ya que exigimos que la densidad sea finita. Vemos entonces que en el cálculo anterior hemos perdido este efecto. Como es posible que aparezca una singularidad en las ecuaciones termodinámicas? La respuesta está en el límite termodinámico y veremos que el error en los cálculos estuvo en la manera en que tomamos este límite.

Vamos entonces a recalculer $\langle N \rangle$ en el límite $V \rightarrow \infty$, pero aislando el término divergente de la suma (232), esto es, vamos a aproximar

$$\langle N \rangle = \frac{z}{1-z} + \frac{4\pi V}{(2\pi)^3} \int_{2\pi/L}^{\infty} \frac{k^2 z}{e^{\beta \hbar^2 k^2 / 2m} - z} dk = \frac{z}{1-z} + \frac{4V}{\lambda_T^3 \sqrt{\pi}} \int_{\lambda_T \sqrt{\pi}/L}^{\infty} x^2 \left(\frac{z}{e^{x^2} - z} \right) dx \quad (243)$$

De la misma manera podemos reescribir el potencial gran canónico como

$$\Omega_{BE} = k_B T \ln(1-z) + \frac{4\pi k_B T V}{(2\pi)^3} \int_{2\pi/L}^{\infty} k^2 \ln(1 - z e^{-\beta \hbar^2 k^2 / 2m}) dk \quad (244)$$

$$= k_B T \ln(1-z) + \frac{4k_B T V}{\lambda_T^3 \sqrt{\pi}} \int_{\lambda_T \sqrt{\pi}/L}^{\infty} x^2 \ln(1 - z e^{-x^2}) dx. \quad (245)$$

Las integrales (243) y (245) excluyen una esfera de radio $2\pi\hbar/L$ alrededor del origen, lo cual corresponde a sumar a partir de los primeros estados excitados con $k = 2\pi\hbar/L$. Podemos entonces escribir las ecuaciones de estado de la siguiente manera:

¹⁰El estado fundamental $\varepsilon = 0$ no necesita ser el estado con $\vec{p} = 0$. Este valor surge en particular para las condiciones de contorno periódicas. En general vamos a tener este fenómeno cualquiera sea el estado fundamental, el cual podemos asumir siempre $\varepsilon = 0$, ya que el cero de la energía está indefinido para las soluciones de la Ec. de Schrödinger. Así, si $\varepsilon_0 \neq 0$ podemos restar a todos los niveles el valor ε_0 y redefinir el potencial químico $\mu' = \mu - \varepsilon_0$.

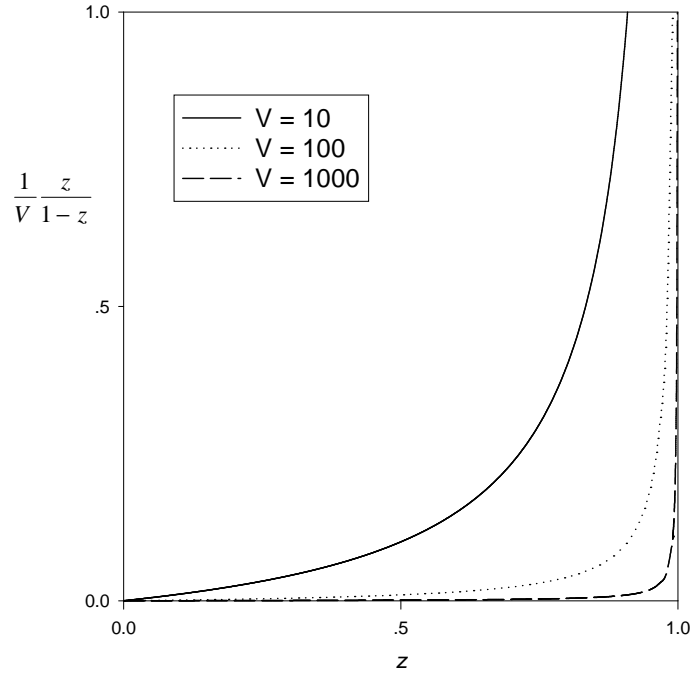


Figura 8: Comportamiento del primer término de la Ec.(252) s para diferentes valores de V .

$$\rho = \frac{\langle N \rangle}{V} = \frac{1}{V} \frac{z}{1-z} + \frac{1}{\lambda_T^3} g_{3/2}(z) - I_\rho \left(z, \frac{\lambda_T \sqrt{\pi}}{L} \right) \quad (246)$$

$$P = -\frac{\Omega_{BE}}{V} = -\frac{k_B T}{V} \ln(1-z) + \frac{k_B T}{\lambda_T^3} g_{5/2}(z) - I_p \left(z, \frac{\lambda_T \sqrt{\pi}}{L} \right) \quad (247)$$

donde

$$g_{5/2}(z) = \frac{4}{\sqrt{\pi}} \int_0^\infty x^2 \ln(1 - ze^{-x^2}) dx = \sum_{k=1}^\infty \frac{z^k}{k^{5/2}} \quad (248)$$

$$I_\rho(z, a) = \frac{4}{\lambda_T^3 \sqrt{\pi}} \int_0^a x^2 \left(\frac{z}{e^{x^2} - z} \right) dx \quad (249)$$

$$I_p(z, a) = -\frac{4k_B T}{\lambda_T^3 \sqrt{\pi}} \int_0^a x^2 \ln(1 - ze^{-x^2}) dx. \quad (250)$$

La función $g_{5/2}(z)$ es también monótona creciente y toma los valores $g_{5/2}(0) = 0$ y $g_{5/2}(1) = \zeta(5/2) = 1,342 \dots$ (ver Fig.7).

Las integrales (249) y (250) se anulan en el límite $L \rightarrow \infty$ para todo valor de z , excepto tal vez para $z = 1$, en el cual los respectivos integrandos son singulares. Desarrollando en serie de potencias el término exponencial en ambos integrandos es fácil ver que

$$\lim_{a \rightarrow 0} I_\rho(1, a) = \lim_{a \rightarrow 0} I_p(1, a) = 0. \quad (251)$$

Analicemos entonces la nueva ecuación para la densidad

$$\rho = \frac{1}{V} \frac{z}{1-z} + \frac{1}{\lambda_T^3} g_{3/2}(z) \quad (252)$$

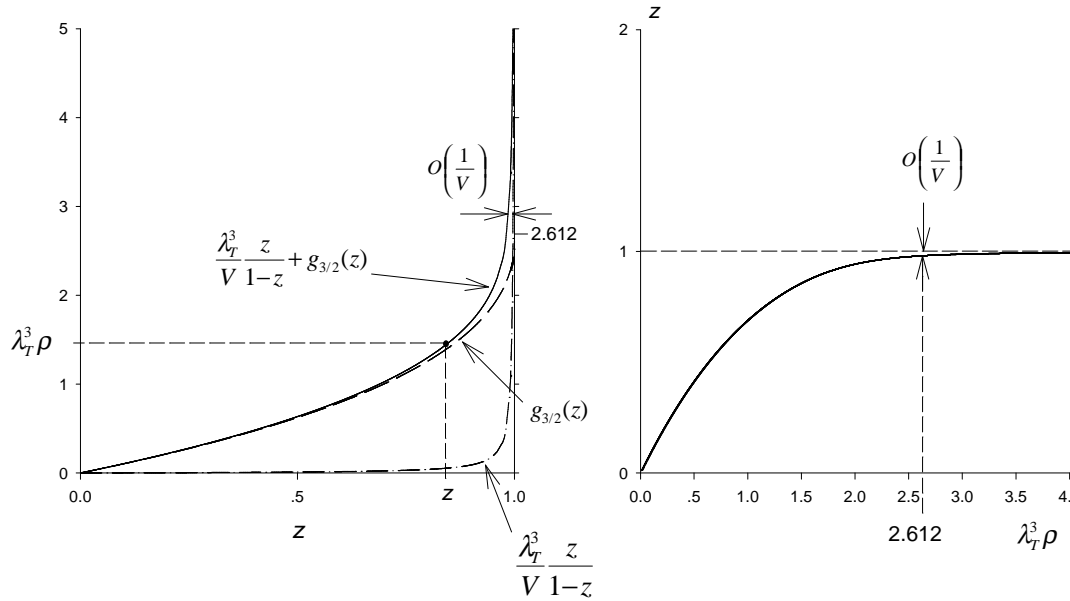


Figura 9: (a) Solución gráfica de la Ec.(253). (b) Fugacidad de un gas ideal de Bose-Einstein contenido en un volumen finito V .

El comportamiento del primer término de la Ec.(252) se muestra en la Fig.8 para diferentes valores de V . Tenemos entonces que resolver la ecuación implícita para z :

$$\lambda_T^3 \rho = \frac{\lambda_T^3}{V} \frac{z}{1-z} + g_{3/2}(z) \quad (253)$$

la cual puede resolverse gráficamente para cualquier par de valores de ρ y T como se muestra en al Fig.9a. Vemos que para V finito la divergencia del lado derecho de la Ec.(253) cuando $z \rightarrow 1$ impide que la raíz de dicha ecuación alcance el valor $z = 1$ para cualquier valor finito de T y ρ . Para $T \rightarrow 0$ y $\rho \rightarrow \infty$ tenemos que $z \rightarrow 1$ y por lo tanto $\langle n_0 \rangle \rightarrow \infty$, lo cual es esperable, ya que en esas condiciones todas las partículas estarán en el estado fundamental ¹¹. La solución de z en función de $\lambda_T^3 \rho$ para un gas contenido en un volumen V *finito* se muestra en la Fig.9b.

Supongamos ahora V finito, pero *grande*: $V \gg 1$. Para $\lambda_T^3 \rho < 2,612$ las soluciones de la Ec.(239) tienden a las de la Ec.(252) cuando $V \rightarrow \infty$. Para $\lambda_T^3 \rho \geq 2,612$ tenemos que las raíces de la Ec.(253) serán cercanas a $z = 1$. Así, podemos aproximar

$$\lambda_T^3 \rho \approx \frac{\lambda_T^3}{V} \frac{z}{1-z} + g_{3/2}(1)$$

de donde podemos despejar

¹¹Este límite tiene que ser tomado conjuntamente para que $z \rightarrow 1$. Si tomamos el límite $T \rightarrow 0$ manteniendo ρ finita, el primer término del lado derecho de la Ec.(253) también diverge, provocando que z tienda a un valor *finito* tal que $\langle n_0 \rangle \rightarrow \langle N \rangle = \rho V$.

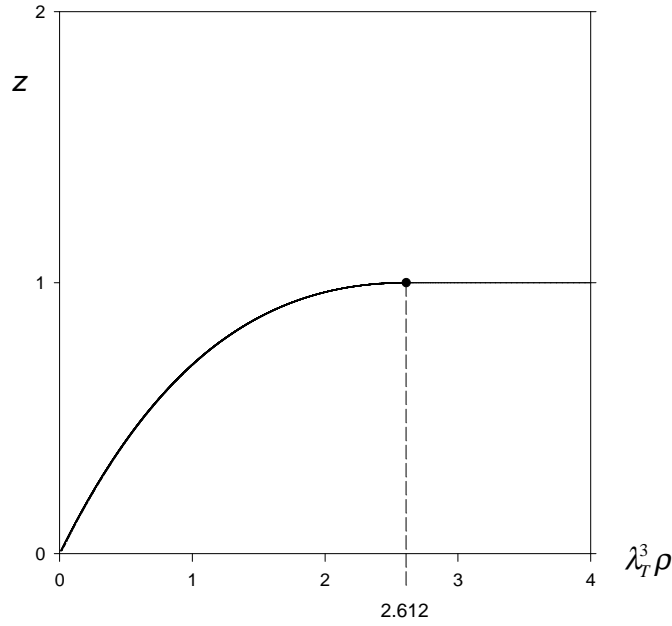


Figura 10: Fugacidad de un gas ideal de Bose-Einstein en el límite termodinámico.

$$z(V) \approx \frac{\rho_0 V}{1 + \rho_0 V} = \frac{1}{1 + \frac{1}{\rho_0 V}} \sim 1 - \frac{1}{\rho_0 V} \quad (254)$$

donde ρ_0 es una cantidad de que no depende de V . Así, vemos que todas las soluciones para $\lambda_T^3 \rho \geq 2,612$ tienden a $z = 1$ cuando $V \rightarrow \infty$. La fugacidad del gas ideal de Bose-Einstein, en el límite termodinámico, es por lo tanto

$$z = \begin{cases} 1 & \text{si } \lambda_T^3 \rho \geq g_{3/2}(1) \\ \text{la raíz de } \lambda_T^3 \rho = g_{3/2}(z) & \text{si } \lambda_T^3 \rho < g_{3/2}(1) \end{cases} \quad (255)$$

y se muestra en la Fig.10.

De la Ec.(254) tenemos además que

$$\lim_{V \rightarrow \infty} \left(\frac{1}{V} \frac{z(V)}{1 - z(V)} \right) = \lim_{V \rightarrow \infty} \frac{\langle n_0 \rangle}{V} = \begin{cases} \rho_0 & \text{si } \lambda_T^3 \rho \geq g_{3/2}(1) \\ 0 & \text{si } \lambda_T^3 \rho < g_{3/2}(1) \end{cases} \quad (256)$$

y por lo tanto de la Ec.(252) tenemos que la densidad media de partículas tiene satisface

$$\rho = \frac{1}{v} = \begin{cases} \rho_0 + \frac{1}{\lambda_T^3} g_{3/2}(1) & \text{si } \lambda_T^3 \rho \geq g_{3/2}(1) \\ \frac{1}{\lambda_T^3} g_{3/2}(z) & \text{si } \lambda_T^3 \rho < g_{3/2}(1) \end{cases} \quad (257)$$

donde z viene dado por (255) y v es el volumen por partícula.

Vemos entonces que para $\lambda_T^3 \rho \geq g_{3/2}(1)$ un número *macroscópico* de partículas ocupan el estado fundamental ε_0 . Este fenómeno se conoce como **condensación de Bose-Einstein** y comienza a ocurrir cuando $z \rightarrow 1$ (ó, equivalentemente, cuando $\mu \rightarrow 0$), es decir, cuando la densidad ρ y la temperatura T son tales que

$$\lambda_T^3 \rho = g_{3/2}(1). \quad (258)$$

La Ec.(258) nos permite obtener la temperatura crítica T_c de la transición en función de la densidad:

$$\lambda_{T_c}^3 = \frac{g_{3/2}(1)}{\rho} \quad (259)$$

de donde

$$T_c = \left(\frac{2\pi\hbar^2}{mk_B} \right) \left(\frac{\rho}{g_{3/2}(1)} \right)^{2/3} \quad (260)$$

También podemos invertir la ecuación (260) y expresar el volumen específico crítico en función de T :

$$v_c = \left(\frac{2\pi\hbar^2}{mk_B} \right)^{3/2} \frac{g_{3/2}(1)}{T^{3/2}} \quad (261)$$

De la Ec.(257) podemos obtener la fracción de partículas en el estado fundamental para la región de condensación $z = 1$, manteniendo fija la densidad y variando la temperatura:

$$1 = \frac{\rho_0}{\rho} + \frac{1}{\rho\lambda_T^3} g_{3/2}(1) \quad (262)$$

$$\frac{\langle n_0 \rangle}{\langle N \rangle} = \frac{\rho_0}{\rho} = 1 - \frac{1}{\rho\lambda_T^3} g_{3/2}(1) = 1 - \frac{\lambda_{T_c}^3}{\lambda_T^3} = 1 - \left(\frac{T}{T_c} \right)^{3/2} \quad (263)$$

Así, podemos definir un parámetro de orden η para la transición como

$$\eta \equiv \frac{\langle n_0 \rangle}{\langle N \rangle} = \begin{cases} 1 - \left(\frac{T}{T_c} \right)^{3/2} & \text{si } T \leq T_c \\ 0 & \text{si } T > T_c \end{cases} \quad (264)$$

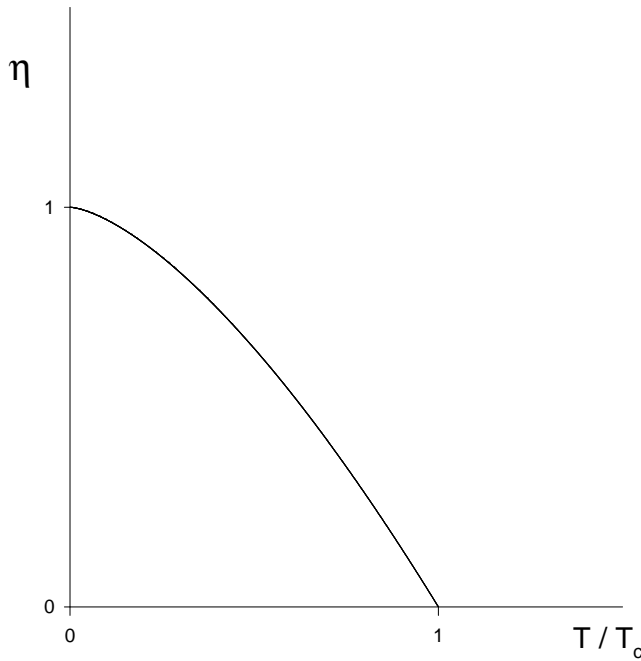


Figura 11: Parámetro de orden $\eta = \langle n_0 \rangle / \langle N \rangle$ vs. temperatura reducida.

el cual se muestra en la Fig.11. Para $T \sim T_c$ tenemos que

$$\eta \sim \frac{T_c - T}{T_c} \quad (265)$$

Esto nos sugiere que la transición es de segundo orden. No obstante, no es posible encuadrar esta transición dentro de la clasificación usual de primer y segundo orden. En particular, el calor específico no es divergente en el punto crítico, si bien presenta un comportamiento anómalo. Mas aún, veremos que desde cierto punto de vista podría interpretarse como una transición de primer orden.

Notemos que si mantenemos fija la temperatura y variamos la densidad, podemos expresar también la fracción de partículas en el estado fundamental a partir de las Ecs.(257) y (263) como

$$\frac{\langle n_0 \rangle}{\langle N \rangle} = 1 - \frac{\rho_c}{\rho} = 1 - \frac{v}{v_c} \quad (266)$$

Vamos a calcular entonces las restantes funciones termodinámicas. Consideremos la expresión (247) para la presión. Es evidente que $\lim_{V \rightarrow \infty} (1/V) \ln(1 - z) = 0$ para todo $z \neq 1$. Además, de la Ec.(254) tenemos que

$$\lim_{V \rightarrow \infty} \left(\frac{1}{V} \ln(1 - z(V)) \right) = 0 \quad (267)$$

Así, reemplazando las Ecs(251), (255) y (267) en (247) tenemos que

$$P = \begin{cases} \frac{k_B T}{\lambda_T^3} g_{5/2}(1) & \text{si } \lambda_T^3 \rho \geq g_{3/2}(1) \\ \frac{k_B T}{\lambda_T^3} g_{5/2}(z) & \text{si } \lambda_T^3 \rho < g_{3/2}(1) \end{cases} \quad (268)$$

Notemos que la presión es independiente de la densidad para $\lambda_T^3 \rho \geq g_{3/2}(1)$.

Analicemos ahora las isothermas del gas de Bose-Einstein en el espacio de parámetros (P, v) . A temperatura constante tenemos un punto de transición $P = P_c(v_c)$ que se obtiene de tomar $z = 1$ en la Ec.(268) y expresar T en función de v a través de la Ec.(261). Variando T se define entonces una línea de transición

$$P_c(v_c) = \frac{2\pi\hbar^2 g_{5/2}(1)}{m(g_{3/2}(1))^{5/3}} \frac{1}{v_c^{5/3}} \quad (269)$$

En la Fig.12 podemos ver la forma general de las isothermas. Para $v < v_c(T)$ tenemos que $P = P_c = \text{cte}$. Esto recuerda fuertemente las isothermas de la transición usual gas-líquido en la región de coexistencia. Mas aún, dado que el estado condensado consiste en una mezcla de un conjunto macroscópico de partículas en el estado fundamental y otro conjunto distribuido en el resto de los niveles (la fracción de partículas en cualquier otro nivel individual tiende a cero en el límite termodinámico). De esta manera podemos interpretar dicho estado como una coexistencia entre una fase gaseosa y una fase “condensada”, si bien esta última correspondería a una condensación en el espacio de los momentos. A partir de estas consideraciones suele interpretarse a veces la condensación de BE como una transición de primer orden. Si aceptamos esta interpretación tenemos que preguntarnos entonces cuál es el volumen específico de la fase condensada. Comparando la Fig.12 con el diagrama de consistencia de la transición gas-líquido todo indica que el volumen específico del condensado es cero y el del gas es $v = v_c$. Pero esto significa que el condensado tiene densidad infinita! Sin embargo este aspecto no-físico es consistente con el hecho de que estamos considerando un gas de partículas no-interactuantes, lo cual implica que las partículas pueden acercarse entre ellas a distancias arbitrariamente pequeñas. Mas aún, veremos que esta interpretación, mas allá del aspecto no físico expuesto, es bastante consistente.

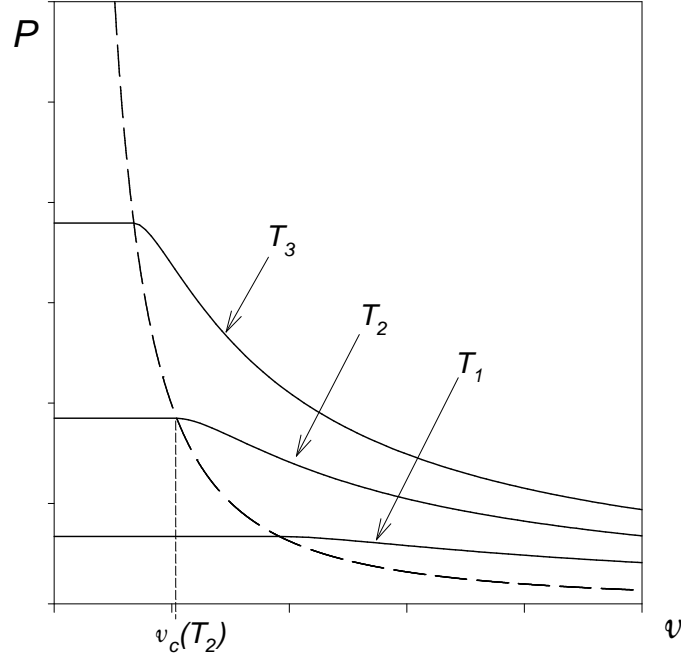


Figura 12: Gráfico esquemático de las isothermas de gas ideal de Bose-Einstein para tres temperaturas diferentes $T_1 < T_2 < T_3$. La línea de trazos corresponde a la curva $P_c(v_c)$.

Consideremos por ejemplo la presión crítica en función de la temperatura, esto es

$$P_c(T) = \frac{k_B T}{\lambda_T^3} g_{5/2}(1) \propto (k_B T)^{5/2} \quad (270)$$

De acuerdo a la interpretación anterior, esta función, la cual se muestra en la Fig.13, correspondería a la curva de presión de vapor de la transición, es decir, a una curva de coexistencia. Sin embargo notemos que nunca podemos atravesar la curva. Nunca podemos tener una fase condensada pura, excepto a $T = 0$. Derivando la Ec.(270) tenemos

$$\frac{dP_c(T)}{dT} = \frac{5}{2} \frac{k_B g_{5/2}(1)}{\lambda_T^3} = \frac{1}{T v_c} \left(\frac{5}{2} k_B T \frac{g_{5/2}(1)}{g_{3/2}(1)} \right) \quad (271)$$

La Ec.(271) correspondería la ecuación de Clausius-Clapeyron para la transición. Dado que $\Delta v = v_c$, esto implica un calor latente de la forma

$$l = \frac{g_{5/2}(1)}{g_{3/2}(1)} \frac{5}{2} k_B T. \quad (272)$$

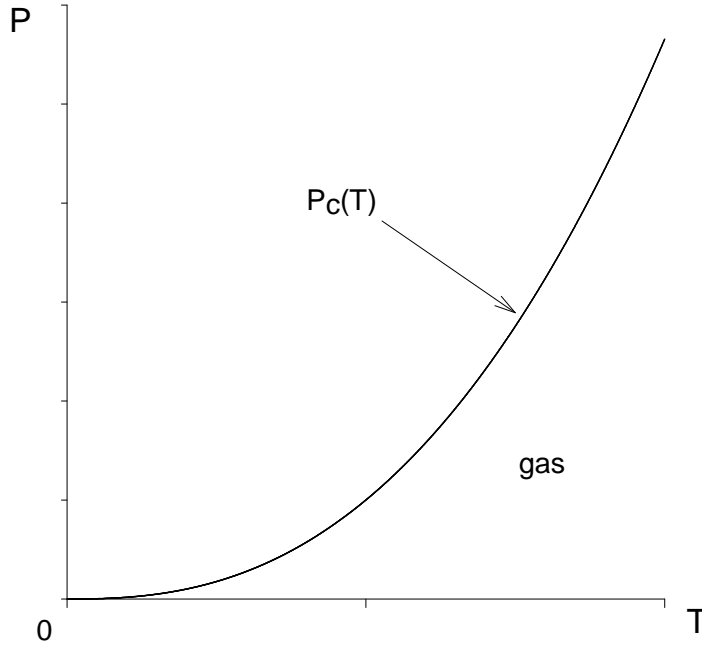
Calculemos ahora la entropía por unidad de volumen. Tenemos que

$$s = \lim_{V \rightarrow \infty} -\frac{1}{V} \left(\frac{\partial \Omega_{BE}}{\partial T} \right)_{V, \mu} = \lim_{V \rightarrow \infty} \left(\frac{\partial P}{\partial T} \right)_{V, \mu} \quad (273)$$

Derivando entonces la Ec.(268) y usando la propiedad

$$\frac{dg_n(z)}{dz} = \frac{1}{z} g_{n-1}(z) \quad (274)$$

tenemos que

Figura 13: Línea de coexistencia $P_c(T)$.

$$s = \begin{cases} \frac{5}{2} \frac{k_B}{\lambda_T^3} g_{5/2}(1) & \text{si } \lambda_T^3 \rho \geq g_{3/2}(1) \\ \frac{5}{2} \frac{k_B}{\lambda_T^3} g_{5/2}(z) - k_B \rho \ln(z) & \text{si } \lambda_T^3 \rho < g_{3/2}(1) \end{cases} \quad (275)$$

Vemos que $s = 0$ a $T = 0$, de acuerdo con la tercera ley de la termodinámica. Hemos visto además que la fase condensada pura solo existe a $T = 0$. De aquí concluimos que el condensado tiene entropía cero, lo cual es consistente con una fase en la cual todas las partículas se encuentran en el mismo estado cuántico. Así, a temperatura finita, la contribución a la entropía en la región de coexistencia viene dada exclusivamente por la fracción de partículas en la fase gaseosa. Si llamamos s' a la entropía por partícula del sistema y s'_g a la entropía por partícula *en la fase gaseosa*, tenemos que

$$s' = \left(1 - \frac{\langle n_0 \rangle}{\langle N \rangle}\right) s'_g = \frac{v}{v_c} s'_g \quad (276)$$

donde hemos usado la Ec.(266). De la Ec.(275) tenemos que en la región de coexistencia

$$s' = \lim_{V \rightarrow \infty} \frac{S}{\langle N \rangle} = v s = \frac{5}{2} \frac{k_B}{\lambda_T^3} g_{5/2}(1) v \quad (277)$$

Comparando las dos últimas ecuaciones, y teniendo en cuenta que la entropía de la fase condensada es cero, tenemos que la diferencia de entropía entre la fase gaseosa y la condensada es

$$\Delta s = s'_g = \frac{5}{2} \frac{k_B}{\lambda_T^3} g_{5/2}(1) v_c = \frac{5}{2} \frac{g_{5/2}(1)}{g_{3/2}(1)} k_B \quad (278)$$

Comparando con la Ec.(272) vemos que

$$l = T \Delta s \quad (279)$$

lo cual es consistente con la interpretación de una transición de primer orden. Finalmente, es posible ver que la compresibilidad isotérmica $\kappa_T \rightarrow \infty$ cuando $v \rightarrow v_c$. Dado que las isothermas son planas

en la región de coexistencia, $\kappa_T = \infty$ en toda la región de coexistencia, lo cual es consistente con la imagen de un fluido infinitamente compresible.

Mas alla de cualquier interpretación, es claro que los aspectos no físicos del gas ideal de Bose-Einstein son un resultado de despreciar las interacciones entre partículas. Mas aún, el efecto mas interesante, esto es, la condensación, aparece cuando

$$\frac{\lambda_T}{v^{1/3}} = \left(g_{3/2}(1)\right)^{1/3} \approx 1,377$$

esto es, cuando la longitud de onda de deBroglie promedio es del orden de la distancia media entre partículas. En esta situación las interacciones entre partículas en general no pueden ser despreciadas. Modelos mas realistas que toman en cuenta interacciones repulsivas entre partículas a cortas distancias muestran que la condensación persiste, pero los efectos no físicos (isotermas planas) desaparecen. En este caso la transición de fase es claramente de segundo orden.

Asi, las predicciones mas importantes del gas ideal de Bose-Einstein son: (a) Es posible tener una transición de fase como resultado exclusivamente de la estadística, a diferencia de otras transiciones de fase que son un resultado exclusivamente de las interacciones entre partículas; (b) la fase de bajas temperaturas corresponde a un **estado cuántico coherente macroscópico**. Esto último implica que propiedades cuánticas, las cuales usualmente solo son observables a escalas microscópicas, puedan ser observadas a escalas macroscópicas.

A partir de la expresión (275) podemos calcular el calor específico a densidad constante mediante la expresión

$$c_\rho = T \left(\frac{\partial s}{\partial T} \right)_\rho \quad (280)$$

Notemos que para calcular c_ρ tenemos que mantener ρ constante en lugar de μ . Asi, vamos a tener que calcular

$$\left(\frac{\partial z}{\partial T} \right)_\rho = -\frac{3}{2} \frac{z}{T} \frac{g_{3/2}(z)}{g_{1/2}(z)} \quad (281)$$

la cual se obtiene derivando la ecuación $\lambda_T^3 \rho = g_{3/2}(z)$ con respecto a T manteniendo $\rho = cte$; la función $g_{1/2}(z)$ se muestra en la Fig.14. Usando esta expresión obtenemos

$$c_\rho = \begin{cases} \frac{15}{4} \frac{k_B}{\lambda_T^3} g_{5/2}(1) & \text{si } \lambda_T^3 \rho \geq g_{3/2}(1) \\ \frac{15}{4} \frac{k_B}{\lambda_T^3} g_{5/2}(z) - k_B \rho \frac{9}{4} \frac{g_{3/2}(z)}{g_{1/2}(z)} & \text{si } \lambda_T^3 \rho < g_{3/2}(1) \end{cases} \quad (282)$$

El calor específico en función de T se muestra en la Fig.15. Notemos que $g_{1/2}(z) \rightarrow \infty$ para $z \rightarrow 1$ y por lo tanto c_ρ es continua en el punto crítico, mientras que su derivada es discontinua. A altas temperaturas c_ρ se hace constante, tal como se espera en un gas clásico. Vemos que tanto c_ρ como s tienden a cero cuando $T \rightarrow 0$ de acuerdo con la tercera ley de la termodinámica, con una dependencia en T de la forma $T^{3/2}$.

Finalmente, la energía interna por unidad de volumen puede calcularse a partir de la Ec.(195) obteniéndose:

$$u = \lim_{V \rightarrow \infty} \frac{U}{V} = \begin{cases} \frac{3}{2} \frac{k_B T}{\lambda_T^3} g_{5/2}(1) & \text{si } \lambda_T^3 \rho \geq g_{3/2}(1) \\ \frac{3}{2} \frac{k_B T}{\lambda_T^3} g_{5/2}(z) & \text{si } \lambda_T^3 \rho < g_{3/2}(1) \end{cases} \quad (283)$$

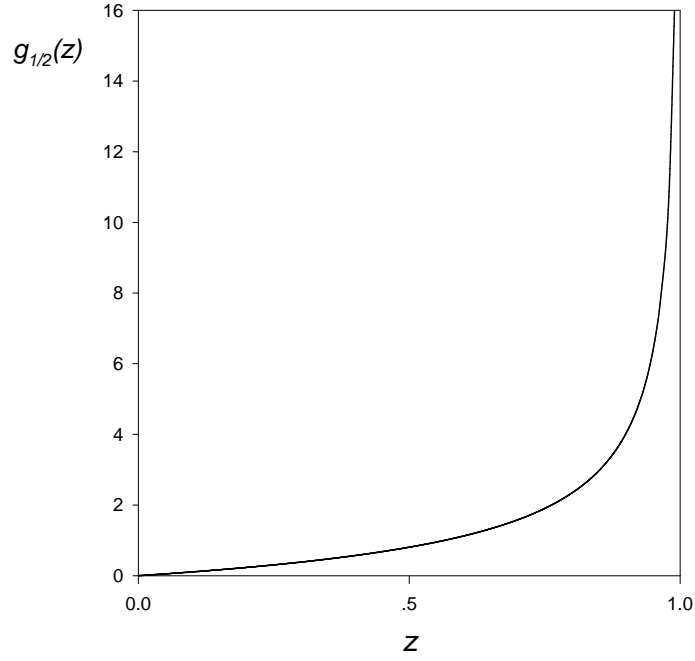


Figura 14:

Notemos que $u = \frac{3}{2}P$, al igual que en el gas de Maxwell-Boltzmann, aún en la región de condensación.

A altas temperaturas o bajas densidades, esto es cuando

$$\frac{\lambda_T}{v^{1/3}} \ll \left(g_{3/2}(1)\right)^{1/3}$$

tenemos que $z \rightarrow 0$ y $g_{5/2}(z) \approx g_{3/2}(z) \approx g_{1/2}(z) \sim z$. De la Ec.(257) obtenemos para la densidad

$$\rho \approx \frac{z}{\lambda_T^3} \quad (284)$$

mientras que de la Ec.(268) obtenemos para la presión

$$P \approx \frac{k_B T z}{\lambda_T^3} = \rho k_B T = \frac{\langle N \rangle k_B T}{V} \quad (285)$$

y de la Ec.(282) tenemos que

$$c_\rho \approx \frac{15}{4} \frac{k_B z}{\lambda_T^3} - \frac{9}{4} k_B \rho = \frac{3}{2} \rho k_B \quad (286)$$

Vemos que a altas temperaturas y/o bajas densidades el gas de Bose-Einstein se comporta como un gas ideal clásico, esto es, los efectos de la estadística se vuelven despreciables.

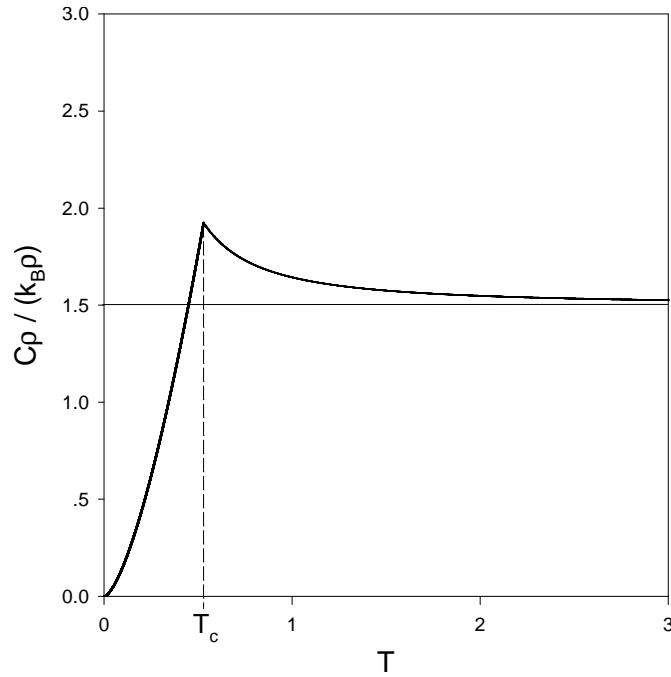


Figura 15: Calor específico a densidad constante en función de la temperatura para el gas ideal de Bose-Einstein.

5.2. Radiación de cuerpo negro

Consideremos las propiedades de equilibrio de una cavidad de volumen V vacía de materia, a temperatura T . Un sistema de este tipo se conoce como *cuerpo negro* y puede producirse experimentalmente evacuando una cavidad en cualquier material y colocando la misma en contacto con un reservorio a temperatura T . Los átomos en las paredes de la cavidad van a emitir y absorber permanentemente radiación electromagnética, de manera que en equilibrio habrá en la cavidad radiación de diversas frecuencias con diferentes intensidades. En efecto, se observa que la distribución de energía en función de la frecuencia resulta independiente del tiempo y de las características de la cavidad. En otras palabras, las propiedades del campo electromagnético en el interior de la cavidad son independientes del tiempo y de la historia de la muestra y por lo tanto este sistema se encuentra en equilibrio termodinámico.

Si bien hemos desarrollado el formalismo de la mecánica estadística para sistemas de partículas, no existe en principio impedimento alguno para extenderlo al campo electromagnético, en tanto seamos capaces de formular las propiedades microscópicas del mismo (esto es, la dinámica) en términos de variables canónicas. En otras palabras, debemos expresar las ecuaciones del campo en términos de coordenadas y momentos generalizados que satisfagan las ecuaciones de Hamilton.

Si el volumen de la cavidad es suficientemente grande, podemos ver a partir de consideraciones termodinámicas, que las propiedades termodinámicas de la radiación en la cavidad son independientes de la naturaleza de la cavidad (forma, composición química, etc). De esta manera, podemos elegir para el campo de radiación las condiciones de contorno que nos resulten mas convenientes. Supongamos entonces que tenemos un cubo de lado L con condiciones de contorno periódicas.

Consideremos la energía del campo electromagnético en el interior de la cavidad:

$$\mathcal{H} = \frac{1}{8\pi} \int_V (\vec{E}^2 + \vec{H}^2) dV \quad (287)$$

donde los campos \vec{E} y \vec{H} son funciones de la posición y del tiempo. Los mismos obedecen la ecuaciones de Maxwell en ausencia de fuentes:

$$\nabla \times \vec{E} = -\frac{1}{c} \frac{\partial \vec{H}}{\partial t} \quad (288)$$

$$\nabla \cdot \vec{E} = 0 \quad (289)$$

$$\nabla \times \vec{H} = \frac{1}{c} \frac{\partial \vec{E}}{\partial t} \quad (290)$$

$$\nabla \cdot \vec{H} = 0 \quad (291)$$

Si expresamos los campos en términos del potencial vector \vec{A} y del potencial escalar ϕ como

$$\vec{H} = \nabla \times \vec{A} \quad (292)$$

$$\vec{E} = -\frac{1}{c} \frac{\partial \vec{A}}{\partial t} - \nabla \phi \quad (293)$$

las ecuaciones (288) y (291) se satisfacen automáticamente. Dado que no hay cargas en la cavidad podemos tomar $\phi = 0$ y las ecuaciones (289) y (290) resultan

$$\frac{\partial}{\partial t}(\nabla \cdot \vec{A}) = 0$$

$$\nabla \times \nabla \times \vec{A} = \nabla(\nabla \cdot \vec{A}) - \nabla^2 \vec{A} = -\frac{1}{c^2} \frac{\partial^2 \vec{A}}{\partial t^2}$$

Sin embargo, el potencial vector se encuentra definido a menos de una transformación de gauge, esto es, si introducimos un nuevo potencial vector

$$\vec{A} \rightarrow \vec{A} - \nabla \psi$$

donde ψ es una función arbitraria, obtenemos exactamente los mismos campos \vec{E} y \vec{H} . Esta arbitrariedad en la definición de \vec{A} nos permite imponer la condición de transversalidad

$$\nabla \cdot \vec{A} = 0. \quad (294)$$

conocida como gauge de Coulomb. El potencial vector satisface entonces la ecuación de ondas

$$\nabla^2 \vec{A} - \frac{1}{c^2} \frac{\partial^2 \vec{A}}{\partial t^2} = 0 \quad (295)$$

La solución general de la Ec.(295) para la caja con condiciones de contorno periódicas tiene la forma

$$\vec{A} = \sum_{\vec{k}} \left[\vec{a}_{\vec{k}} \exp(i\omega(\vec{k})t + i\vec{k} \cdot \vec{r}) + c.c. \right] \quad (296)$$

donde las componentes del vector de onda vienen dadas por $k_i = 2\pi l_i/L$ con $i = x, y, z$ y $l_i = 0, \pm 1, \pm 2$; la frecuencia satisface la relación de dispersión

$$\omega(\vec{k}) = c|\vec{k}| \quad (297)$$

y *c.c.* indica el complejo conjugado del término anterior. Los coeficientes $\vec{a}_{\vec{k}}$ se determinan a partir de las condiciones iniciales. La condición de transversalidad (294) implica que

$$\vec{k} \cdot \vec{a}_{\vec{k}} = 0. \quad (298)$$

Los campos \vec{E} y \vec{H} vienen dados entonces por

$$\vec{E} = -\frac{1}{c} \frac{\partial \vec{A}}{\partial t} = \sum_{\vec{k}} \left[-ik \vec{a}_{\vec{k}} \exp \left(i\omega(\vec{k})t + i\vec{k} \cdot \vec{r} \right) + c.c. \right] \quad (299)$$

$$\vec{H} = \nabla \times \vec{A} = \sum_{\vec{k}} \left[i(\vec{k} \times \vec{a}_{\vec{k}}) \exp \left(i\omega(\vec{k})t + i\vec{k} \cdot \vec{r} \right) + c.c. \right] \quad (300)$$

esto es, tenemos un desarrollo en ondas planas de los campos. Usando la propiedad

$$\int_V \exp \left[i(\vec{k} - \vec{k}') \cdot \vec{r} \right] dV = V \delta_{\vec{k}, \vec{k}'} \quad (301)$$

es facil demostrar que

$$\int_V E^2 dV = \sum_{\vec{k}} \left[-Vk^2 \vec{a}_{\vec{k}} \cdot \vec{a}_{-\vec{k}} \exp \left(2i\omega(\vec{k})t \right) - Vk^2 \vec{a}_{\vec{k}}^* \cdot \vec{a}_{-\vec{k}}^* \exp \left(-2i\omega(\vec{k})t \right) + 2Vk^2 \vec{a}_{\vec{k}} \cdot \vec{a}_{\vec{k}}^* \right] \quad (302)$$

De la misma manera usando las propiedades del producto vectorial mixto y la transversalidad de los campos, se puede demostrar que

$$\int_V H^2 dV = \sum_{\vec{k}} \left[Vk^2 \vec{a}_{\vec{k}} \cdot \vec{a}_{-\vec{k}} \exp \left(2i\omega(\vec{k})t \right) + Vk^2 \vec{a}_{\vec{k}}^* \cdot \vec{a}_{-\vec{k}}^* \exp \left(-2i\omega(\vec{k})t \right) + 2Vk^2 \vec{a}_{\vec{k}} \cdot \vec{a}_{\vec{k}}^* \right] \quad (303)$$

Por lo tanto tenemos que

$$\mathcal{H} = \frac{1}{8\pi} \int_V \left(\vec{E}^2 + \vec{H}^2 \right) dV = \frac{V}{2\pi} \sum_{\vec{k}} k^2 \vec{a}_{\vec{k}} \cdot \vec{a}_{\vec{k}}^* \quad (304)$$

5.2.1. Solución clásica

Notemos que la expresión (304) para la energía no es un Hamiltoniano, ya que la misma no se encuentra expresada en términos de variables canónicas, esto es, coordenadas y momentos generalizados que satisfagan las ecuaciones de Hamilton. Así, no podemos aplicar en la presente forma el formalismo de la mecánica estadística clásica.

Definimos entonces las coordenadas generalizadas:

$$\vec{Q}_{\vec{k}}(t) = \alpha \left[\vec{a}_{\vec{k}} \exp \left(i\omega(\vec{k})t \right) + \vec{a}_{\vec{k}}^* \exp \left(-i\omega(\vec{k})t \right) \right] \quad (305)$$

donde α es una constante real a determinar, y los momentos generalizados

$$\vec{P}_{\vec{k}}(t) = \frac{d}{dt} \vec{Q}_{\vec{k}}(t) = \alpha \left[i\omega(\vec{k}) \vec{a}_{\vec{k}} \exp \left(i\omega(\vec{k})t \right) - i\omega(\vec{k}) \vec{a}_{\vec{k}}^* \exp \left(-i\omega(\vec{k})t \right) \right] \quad (306)$$

De las Ecs.(305) y (306) podemos expresar

$$\vec{a}_{\vec{k}} = \frac{1}{2\alpha} e^{-i\omega(\vec{k})t} \left(\vec{Q}_{\vec{k}} - \frac{i}{\omega(\vec{k})} \vec{P}_{\vec{k}} \right) \quad (307)$$

Reemplazando la Ec.(307) en (304) tenemos que

$$\mathcal{H} = \frac{V}{8\pi\alpha^2 c^2} \sum_{\vec{k}} \left[\vec{P}_{\vec{k}}^2 + \omega(\vec{k})^2 \vec{Q}_{\vec{k}}^2 \right] \quad (308)$$

Es facil ver que eligiendo

$$\alpha = \sqrt{\frac{V}{4\pi c^2}} \quad (309)$$

las coordenadas y momentos generalizados (305) y (306) satisfacen las ecuaciones de Hamilton:

$$\frac{d}{dt}\vec{Q}_{\vec{k}} = \frac{\partial \mathcal{H}}{\partial \vec{P}_{\vec{k}}} \quad \frac{d}{dt}\vec{P}_{\vec{k}} = -\frac{\partial \mathcal{H}}{\partial \vec{Q}_{\vec{k}}} \quad (310)$$

Ahora si, al disponer de una forma canónica podemos aplicar el formalismo de la mecánica estadística clásica. Es importante notar que la transversalidad de los campos impone que

$$\vec{Q}_{\vec{k}} \cdot \vec{k} = \vec{P}_{\vec{k}} \cdot \vec{k} = 0 \quad (311)$$

esto es, los vectores $\vec{Q}_{\vec{k}}$ y $\vec{P}_{\vec{k}}$ son normales a la dirección de propagación de la onda dada por el vector \vec{k} , y por lo tanto el Hamiltoniano (308) puede escribirse como

$$\mathcal{H} = \frac{1}{2} \sum_{\vec{k},j} \left[P_{\vec{k},j}^2 + \omega(\vec{k})^2 Q_{\vec{k},j}^2 \right] = \sum_{\vec{k},j} H_{\vec{k},j} \quad (312)$$

donde el índice $j = 1, 2$ corresponde a las dos diferentes direcciones de polarización lineal de la onda y $H_{\vec{k},j}$ es el Hamiltoniano de un oscilador armónico unidimensional de frecuencia $\omega(\vec{k}) = ck$. Dado que estamos a temperatura constante, podemos trabajar en el ensamble canónico. La función partición tiene entonces la forma

$$Z = \prod_{\vec{k},j} \int_{-\infty}^{\infty} \int_{-\infty}^{\infty} dQ_{\vec{k},j} dP_{\vec{k},j} e^{-\beta H_{\vec{k},j}} \quad (313)$$

Usando

$$\int_{-\infty}^{\infty} e^{-ax^2} dx = \sqrt{\frac{\pi}{a}} \quad (314)$$

tenemos que

$$\ln Z = \sum_{\vec{k},j} \ln \left(\frac{2\pi}{\beta k c} \right) \quad (315)$$

de donde obtenemos la energía interna:

$$\frac{U}{V} = -\frac{1}{V} \frac{\partial}{\partial \beta} \ln Z = \sum_{\vec{k},j} \frac{1}{\beta} = 2 \frac{1}{(2\pi)^3} \frac{1}{\beta} \int d^3k \rightarrow \infty \quad (316)$$

Esta divergencia se conoce como *catástrofe ultravioleta*. Sea $u(\nu)$ la densidad espectral de energía, esto es, la cantidad de energía por unidad de volumen del campo electromagnético con frecuencia entre ν y $\nu + d\nu$. Tenemos entonces que

$$\frac{U}{V} = \int_0^{\infty} u(\nu) d\nu \quad (317)$$

De la Ec.(316) podemos escribir, al menos formalmente,

$$\frac{U}{V} = \frac{1}{4\pi^3} k_B T \int_0^{\infty} 4\pi k^2 dk = \frac{8\pi}{c^3} k_B T \int_0^{\infty} \nu^2 d\nu \quad (318)$$

donde

$$\nu = \frac{1}{2\pi} \omega(\vec{k}) = \frac{ck}{2\pi} \quad (319)$$

Comparando las ecuaciones anteriores obtenemos:

$$u(\nu) = \frac{8\pi}{c^3} k_B T \nu^2 \quad (320)$$

Esta ecuación se conoce como *ley de Rayleigh-Jeans*

5.2.2. Solución cuántica: gas de fotones

Lo que acabamos de ver fue el comienzo de la mecánica cuántica. La densidad espectral de energía había sido medida con gran precisión a fines del siglo XIX y, excepto a bajas frecuencias, resultaba bien diferente a la ley de Rayleigh-Jeans. Esto implicaba que algo estaba equivocado en (a) la mecánica estadística ó (b) el electromagnetismo clásico. En 1900 Planck asumió que la falla estaba en el electromagnetismo, dando comienzo a la mecánica cuántica. En lugar de ver la solución original de Planck, vamos a considerar una versión mas elaborada.

La cuantificación del Hamiltoniano (312) da como resultado un Hamiltoniano de la forma

$$\mathcal{H} = \sum_{\vec{k}, j} \hbar \omega(\vec{k}) n_{\vec{k}, j} \quad (321)$$

Los números cuánticos $n_{\vec{k}, j}$ asociados a cada oscilador armónico pueden interpretarse como números de ocupación correspondientes a los estados de una partícula con energía $\hbar \omega(\vec{k})$. De esta manera, el campo electromagnético puede interpretarse como compuesto por cierto tipo de partículas, a las cuales se denomina **fotones**. Estas partículas tienen momento lineal $\vec{p} = \hbar \vec{k}$ y se mueven a la velocidad de la luz c , lo cual requiere que tengan masa en reposo nula. De esta manera, la energía resulta consistente con la expresión relativista $\varepsilon = \sqrt{c^2 p^2 + m^2 c^4} = cp$. Los fotones son partículas de spin 1 (a pesar de que por la condición de transversalidad solo pueden asumir dos valores, correspondientes a las diferentes polarizaciones), lo cual implica que son **bosones**. Otra característica que surge de la teoría es que el número de fotones no se conserva, ya que los mismos pueden ser emitidos o absorbidos por átomos. Así, el número de fotones no está definido, ni siquiera en valor medio, lo cual implica que el potencial químico sea $\mu = 0$. Dado que el número de fotones no está definido, el formalismo adecuado en el caso cuántico es el gran canónico. De esta manera, la función gran partición viene dada por la Ec.(321) tomando $\mu = 0$:

$$\Omega(T, V) = 2k_B T \sum_{\vec{k}} \ln \left(1 - e^{-\beta \hbar \omega(\vec{k})} \right) \quad (322)$$

El número medio de fotones con momento $\hbar \vec{k}$, independientemente de la polarización, es

$$\langle n_{\vec{k}} \rangle = \frac{2}{e^{\beta \hbar \omega(\vec{k})} - 1} \quad (323)$$

donde el factor 2 proviene de las dos posibles polarizaciones. La energía interna resulta

$$U(T, V) = \sum_{\vec{k}} \hbar \omega(\vec{k}) \langle n_{\vec{k}} \rangle = 2\hbar c \sum_{\vec{k}} \frac{k}{e^{\beta \hbar \omega(\vec{k})} - 1} \quad (324)$$

En el límite termodinámico, reemplazando

$$\sum_{\vec{k}} \rightarrow \frac{V}{(2\pi)^3} \int d^3k$$

obtenemos las ecuaciones:

$$P = -\frac{\Omega}{V} = -\frac{k_B T}{\pi^2} \int_0^\infty k^2 \ln(1 - e^{-\beta \hbar c k}) dk \quad (325)$$

$$U(T, V) = \frac{V \hbar c}{\pi^2} \int_0^\infty \frac{k^3}{e^{\beta \hbar \omega(\vec{k})} - 1} dk \quad (326)$$

Integrando por partes la Ec.(325) y comparando con la Ec.(326) obtenemos la ecuación de estado

$$P = \frac{U}{3V} \quad (327)$$

Ademas, de la Ec.(326) tenemos

$$\frac{U}{V} = \frac{8\pi h}{c^3} \int_0^\infty \frac{\nu^3}{e^{\beta h \nu} - 1} d\nu \quad (328)$$

de donde obtenemos la *ley de radiación de Planck*:

$$u(\nu, T) = \frac{8\pi h}{c^3} \frac{\nu^3}{e^{\beta h \nu} - 1} \quad (329)$$

En el límite de bajas frecuencias $\nu \rightarrow 0$ la Ec.(329) reproduce la ley de Rayleigh-Jeans

$$u(\nu) \sim \frac{8\pi}{c^3} k_B T \nu^2, \quad (330)$$

sin embargo, la integral (331) es finita. De hecho, haciendo el cambio de variable $x = \beta h \nu$ obtenemos la *ley de Stefan-Boltzmann*:

$$\frac{U}{V} = \frac{8\pi}{(hc)^3} (k_B T)^4 \int_0^\infty \frac{x^3}{e^x - 1} dx = \sigma T^4 \quad (331)$$

El calor específico a volumen constante es por lo tanto

$$c_v = 4\sigma T^3 \quad (332)$$

que se anula para $T \rightarrow 0$ de acuerdo con la tercera ley de la termodinámica.

Notemos que en las funciones termodinámicas no aparece ninguna singularidad, esto es, el gas de fotones no presenta condensación de Bose. Físicamente esto se debe a que el número de fotones no se conserva, lo cual hace que los fotones desaparezcan en lugar de condensar.