

Estadística cuántica

Guillem Pérez Nadal

Prefacio

Estas notas son un repaso de estadística cuántica, que no es otra cosa que un tratamiento exacto de la indistinguibilidad de las partículas de un gas ideal. Las secciones 1-3 son las mismas que en el repaso teórico de la guía anterior, pero hemos agregado una sección 4 donde hablamos de bosones. Para más información, se recomienda consultar las notas de David Tong sobre el tema, que pueden encontrar [aquí](#).

1 Partícula libre en una caja

Cuando estudiamos el gas ideal en la guía anterior, lo hicimos tratando a cada partícula clásicamente, con una única salvedad: declaramos que los estados de una partícula no son puntos del espacio de fases sino cajitas de volumen h^3 , donde h es la constante de Planck. El resultado que obtuvimos para la función de partición canónica de una partícula es

$$Z_1 = \frac{V}{\lambda^3} \quad \lambda = \frac{h}{\sqrt{2\pi m k T}}. \quad (1)$$

El objetivo de esta sección es mostrar que esta forma de caracterizar los estados de una partícula está totalmente de acuerdo con la física cuántica. Lo haremos calculando Z_1 de vuelta, pero con un tratamiento puramente cuántico, y viendo que se recupera el resultado (1) (eso es básicamente lo que pide el problema 1 de la guía 4). Consideremos, pues, una partícula libre cuántica de masa m en una caja cúbica de lado L . Las autofunciones del hamiltoniano cumplen

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \left(\frac{\partial^2}{\partial x_1^2} + \frac{\partial^2}{\partial x_2^2} + \frac{\partial^2}{\partial x_3^2} \right) \psi = \epsilon \psi \quad (2)$$

junto con las condiciones de contorno

$$\begin{aligned} \psi(0, x_2, x_3) &= \psi(L, x_2, x_3) = 0 \\ \psi(x_1, 0, x_3) &= \psi(x_1, L, x_3) = 0 \\ \psi(x_1, x_2, 0) &= \psi(x_1, x_2, L) = 0, \end{aligned} \quad (3)$$

que imponen que ψ se anule en la superficie de la caja. Resolvamos este problema por separación de variables, es decir, proponiendo una solución de la forma

$$\psi(x_1, x_2, x_3) = \psi_1(x_1)\psi_2(x_2)\psi_3(x_3). \quad (4)$$

Reemplazando en (2) y dividiendo por ψ se obtiene

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \left(\frac{\psi_1''}{\psi_1} + \frac{\psi_2''}{\psi_2} + \frac{\psi_3''}{\psi_3} \right) = \epsilon, \quad (5)$$

y las condiciones de contorno (3) toman la forma

$$\psi_i(0) = \psi_i(L) = 0. \quad (6)$$

Ahora, cada término en el lado izquierdo de la ecuación (5) es función de una variable distinta. La única forma de que la suma de los tres términos sea igual a una constante es que cada término sea constante,

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \psi_i'' = \epsilon_i \psi_i, \quad (7)$$

es decir, que ψ_i cumpla la ecuación de Schrödinger de una partícula libre en una dimensión. Reemplazando esta ecuación de vuelta en (5) se obtiene

$$\epsilon = \epsilon_1 + \epsilon_2 + \epsilon_3. \quad (8)$$

La solución general de (7) es

$$\psi_i(x_i) = A_i \sin(k_i x_i) + B_i \cos(k_i x_i) \quad \epsilon_i = \frac{\hbar^2 k_i^2}{2m}, \quad (9)$$

y las condiciones de contorno (6) implican

$$B_i = 0 \quad k_i = \frac{\pi n_i}{L} \quad (10)$$

con $n_i = 1, 2, 3, \dots$, de manera que

$$\psi_i(x_i) = A_i \sin\left(\frac{\pi n_i}{L} x_i\right) \quad \epsilon_i = \frac{\hbar^2}{2m} \left(\frac{\pi n_i}{L}\right)^2. \quad (11)$$

Reemplazando este resultado en (4) y (8) se obtienen las autofunciones y autoenergías del hamiltoniano (falta determinar la constante A_i por normalización, pero no nos vamos a preocupar por eso porque es irrelevante para lo que queremos hacer). Calculemos ahora la función de partición canónica de la partícula. Nótese que cada estado está caracterizado por un triplete (n_1, n_2, n_3) de números naturales. Si pensamos en n_i como el estado del grado de libertad i y en ϵ_i como su energía, tenemos: (i) los grados de libertad son distinguibles, porque llevan una etiqueta; (ii) el estado de cada grado de libertad es independiente de los demás; y (iii) la energía de la partícula es la suma de las energías de cada grado

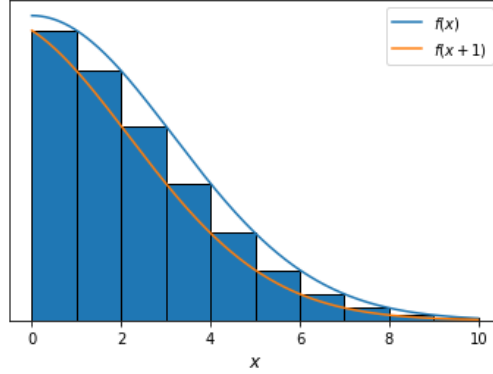
de libertad. Por lo tanto, la función de partición factoriza como el producto de las de cada grado de libertad, y como éstos son idénticos tenemos

$$Z_1 = (Z_{1,1})^3, \quad (12)$$

donde $Z_{1,1}$ es la función de partición de un grado de libertad,

$$Z_{1,1} = \sum_{n=1}^{\infty} \exp \left[-\beta \frac{\hbar^2}{2m} \left(\frac{\pi n}{L} \right)^2 \right]. \quad (13)$$

Esta suma no la sabemos calcular, pero podemos encontrar una buena aproximación para ella. En efecto, consideremos una función f positiva y decreciente como la que se representa en la curva azul de la siguiente figura.



Claramente, la suma $\sum_{n=1}^{\infty} f(n)$ es el área del histograma que aparece en esta figura (porque el ancho de las barras es 1 y la altura de la n -ésima barra es $f(n)$), y por lo tanto se puede acotar por las áreas bajo las curvas azul y naranja,

$$\int_0^{\infty} dx f(x+1) \leq \sum_{n=1}^{\infty} f(n) \leq \int_0^{\infty} dx f(x). \quad (14)$$

La diferencia relativa entre la cota superior y la cota inferior es

$$\frac{\int_0^{\infty} dx f(x) - \int_0^{\infty} dx f(x+1)}{\int_0^{\infty} dx f(x)} = \frac{\int_0^1 dx f(x)}{\int_0^{\infty} dx f(x)}. \quad (15)$$

Si f decae muy lentamente, el denominador es mucho mayor al numerador, de manera que la ventana (14) se hace muy estrecha y podemos aproximar¹

$$\sum_{n=1}^{\infty} f(n) \simeq \int_0^{\infty} dx f(x). \quad (16)$$

¹Nótese que el numerador de (15) es una cota superior a $f(1)$, así que, cuando esta aproximación es válida, la contribución del primer término, es decir, el término más grande, es despreciable frente a la suma; esto va a ser importante cuando estudiemos bosones.

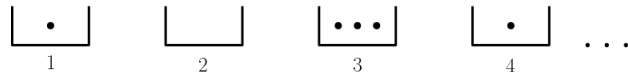
Volviendo al caso que nos ocupa, nosotros estamos interesados eventualmente en el límite termodinámico, en el que $L \rightarrow \infty$, y por lo tanto podemos asumir que L es muy grande. En ese caso, la exponencial que aparece en (13) decae muy lentamente, así que podemos aproximar la suma por una integral. Usando la fórmula de la integral gaussiana, $\int_0^\infty \exp(-\alpha x^2) = (1/2)\sqrt{\pi/\alpha}$, obtenemos

$$Z_{1,1} = L\sqrt{\frac{mkT}{2\pi\hbar^2}} = \frac{L}{\lambda}, \quad (17)$$

donde en la última igualdad hemos usado que $h = 2\pi\hbar$. Reemplazando en (12) vemos que Z_1 está dado por la ecuación (1), como habíamos anticipado. Por lo tanto, la forma “semiclásica” de caracterizar los estados de una partícula que habíamos usado en la guía anterior está bien y no necesita ser corregida (más adelante va a haber que matizar esta afirmación en relación con la nota al pie 1, pero de momento no nos vamos a preocupar por eso).

2 Estadística cuántica

Lo que sí debe ser corregido es nuestra forma aproximada de dar cuenta de la indistinguibilidad de las partículas, basada en el conteo de Boltzmann. Consideremos un sistema de partículas indistinguibles que no interactúan entre sí. ¿Qué es dar un microestado de este sistema? Es decir cuántas partículas se encuentran en cada *estado monoparticular* o estado de una partícula. Podemos visualizar los estados monoparticulares como cajas; entonces un microestado genérico es como se muestra en la figura.



El microestado representado tiene una partícula en el primer estado monoparticular, ninguna en el segundo, tres en el tercero, etc. Si definimos el estado de la caja i como el número de partículas que hay en esa caja, entonces dar un microestado del sistema es dar el estado de cada caja. En el ensamble canónico los estados de las distintas cajas no son independientes entre sí debido al vínculo del número de partículas, pero en el ensamble grancanónico sí lo son. Dado que, además, las cajas son distinguibles y la energía y el número de partículas son la suma de las energías y números de partículas que hay en cada caja, la función de partición grancanónica factoriza,

$$Z_{GC} = \prod_i Z_i, \quad (18)$$

donde Z_i es la función de partición grancanónica de la caja i . Si ϵ_i denota la energía del estado monoparticular i , entonces la energía de la caja cuando tiene n partículas es $n\epsilon_i$, de manera que

$$Z_i = \sum_n e^{-\beta(\epsilon_i - \mu)n} = \sum_n (ze^{-\beta\epsilon_i})^n, \quad (19)$$

donde $z = e^{\beta\mu}$ es la fugacidad. Ahora, debemos distinguir entre dos posibilidades: si las partículas son *fermiones* (spin semi-impar) no puede haber más de una en cada caja, mientras que si son *bosones* (spin entero) el número de partículas por caja puede ser cualquiera². Por lo tanto, tenemos

$$Z_i = \sum_{n=0}^1 (ze^{-\beta\epsilon_i})^n = 1 + ze^{-\beta\epsilon_i} \quad (\text{fermiones}) \quad (20)$$

$$Z_i = \sum_{n=0}^{\infty} (ze^{-\beta\epsilon_i})^n = \frac{1}{1 - ze^{-\beta\epsilon_i}} \quad (\text{bosones}). \quad (21)$$

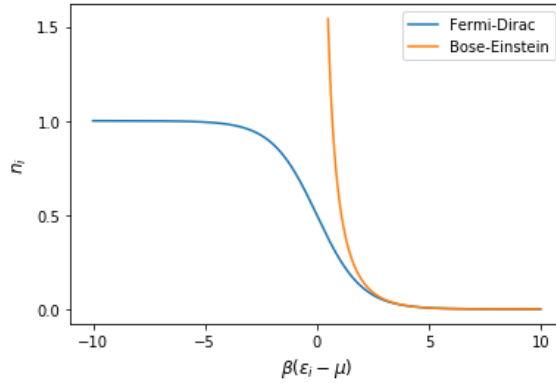
Nótese que, en el caso de los bosones, la convergencia de la serie (21) requiere que $ze^{-\beta\epsilon_i} < 1$, o lo que es lo mismo, $\mu < \epsilon_i$. Tenemos, pues, una cota superior al potencial químico de los bosones para cada estado monoparticular; el conjunto de todas estas cotas se resume en la más fuerte de todas, $\mu < \epsilon_{\min}$, o equivalentemente $z < e^{\beta\epsilon_{\min}}$, donde ϵ_{\min} es la mínima energía de una partícula. Podemos agrupar las ecuaciones (20) y (21) en una sola si tomamos el logaritmo,

$$\ln Z_i = \pm \ln(1 \pm ze^{-\beta\epsilon_i}), \quad (22)$$

donde tenemos que acordarnos de que el signo de arriba corresponde a fermiones y el de abajo corresponde a bosones. La derivada de esta ecuación respecto a z nos da el número medio de partículas en el estado monoparticular i ,

$$n_i = z \frac{\partial}{\partial z} \ln Z_i = \frac{1}{z^{-1}e^{\beta\epsilon_i} \pm 1} = \frac{1}{e^{\beta(\epsilon_i - \mu)} \pm 1} \equiv n_{\pm}(\epsilon_i) \quad (23)$$

(nótese que $n_{\pm}(\epsilon)$ no es el número medio de partículas con energía ϵ ; ese número es $n_{\pm}(\epsilon)$ multiplicado por el número de estados monoparticulares con energía ϵ). Las funciones n_+ y n_- se llaman respectivamente la *distribución de Fermi-Dirac* y la *distribución de Bose-Einstein*. Las representamos en la siguiente figura.



²Esto es lo que dice el *teorema de spin-estadística*, que es un resultado de la teoría cuántica de campos y que desgraciadamente no tiene una explicación intuitiva (por lo menos hasta donde yo sé), así que nos lo tendremos que creer.

Como vemos, en el caso de los fermiones n_i nunca es mayor a 1, mientras que en el de los bosones puede tomar cualquier valor positivo. Tomando el logaritmo de (18) y usando (22) obtenemos

$$\ln Z_{GC} = \pm \sum_i \ln (1 \pm ze^{-\beta\epsilon_i}). \quad (24)$$

La suma sobre estados monoparticulares de cualquier función f de la energía se puede reescribir como una integral sobre energías,

$$\sum_i f(\epsilon_i) = \int_{\epsilon_{\min}}^{\epsilon_{\max}} d\epsilon g(\epsilon) f(\epsilon), \quad (25)$$

donde ϵ_{\min} y ϵ_{\max} son las energías mínima y máxima de una partícula, y $g(\epsilon) d\epsilon$ es el número de estados monoparticulares con energía entre ϵ y $\epsilon + d\epsilon$. En particular,

$$\ln Z_{GC} = \pm \int_{\epsilon_{\min}}^{\epsilon_{\max}} d\epsilon g(\epsilon) \ln (1 \pm ze^{-\beta\epsilon}). \quad (26)$$

La función $g(\epsilon)$ se llama *densidad de estados*, y depende de cuál sea la dinámica de las partículas que forman el sistema. Para seguir, pues, tenemos que asumir algo sobre esa dinámica.

Supongamos que las partículas de nuestro sistema son partículas libres. Entonces los estados monoparticulares son cajitas de volumen h^3 en el espacio de fases y sus energías son $\epsilon(p, q) = p^2/2m$. Bueno, en realidad eso es verdad sólo si las partículas tienen spin 0; si tienen spin s , para cada una de esas cajitas hay $g_s = 2s + 1$ estados monoparticulares, todos ellos con la misma energía, que corresponden a los distintos valores que puede tomar la componente z del spin (g_s se conoce como la *degeneración de spin*). Particularizando la ecuación (25) a este caso vemos que

$$\begin{aligned} \int_0^\infty d\epsilon g(\epsilon) f(\epsilon) &= g_s \int \frac{d^3p d^3q}{h^3} f(p^2/2m) = g_s \frac{V}{h^3} \int d^3p f(p^2/2m) \\ &= g_s \frac{4\pi V}{h^3} \int_0^\infty dp p^2 f(p^2/2m) \\ &= g_s \frac{2\pi V (2m)^{3/2}}{h^3} \int_0^\infty d\epsilon \sqrt{\epsilon} f(\epsilon), \end{aligned} \quad (27)$$

donde en la segunda línea hemos pasado a esféricas y en la tercera hemos reescrito la integral sobre el módulo del impulso como una integral sobre la energía. Así pues, en este caso la densidad de estados es

$$g(\epsilon) = g_s \frac{2\pi V (2m)^{3/2}}{h^3} \sqrt{\epsilon}. \quad (28)$$

Ejercicio para ustedes. La densidad de estados (28) corresponde a un gas tridimensional; rehagan la cuenta para dimensiones 1 y 2, y generalicen a dimensión arbitraria usando la fórmula del área de la esfera de radio 1 en un espacio de d dimensiones, $\Omega_d = 2\pi^{d/2}/\Gamma(d/2)$.

Reemplazando el resultado (28) en (26) y definiendo $x = \beta\epsilon$ obtenemos

$$\ln Z_{\text{GC}} = \pm g_s \frac{2}{\sqrt{\pi}} \frac{V}{\lambda^3} \int_0^\infty dx \sqrt{x} \ln(1 \pm ze^{-x}), \quad (29)$$

donde λ es la longitud de onda térmica de de Broglie, ecuación (1). Nótese que, como en este caso $\epsilon_{\min} = 0$, el potencial químico de los bosones cumple $\mu < 0$ y por lo tanto $z < 1$. La integral que queda la podemos hacer por partes,

$$\ln Z_{\text{GC}} = \pm g_s \frac{4}{3\sqrt{\pi}} \frac{V}{\lambda^3} \left[x^{3/2} \ln(1 \pm ze^{-x}) \Big|_0^\infty \pm \int_0^\infty dx x^{3/2} \frac{ze^{-x}}{1 \pm ze^{-x}} \right]. \quad (30)$$

Claramente, el término de borde se anula en el límite inferior. También se anula en el límite superior, porque para x grande se puede aproximar $\ln(1 \pm ze^{-x}) \simeq \pm ze^{-x}$, así que todo el término de borde se anula y tenemos

$$\ln Z_{\text{GC}} = g_s \frac{4}{3\sqrt{\pi}} \frac{V}{\lambda^3} \int_0^\infty dx \frac{x^{3/2}}{z^{-1}e^x \pm 1} \quad (31)$$

(nótese que, en el integrando de (30), hemos dividido arriba y abajo por ze^{-x}). Definamos ahora la función

$$I_\nu^\pm(z) = \frac{1}{\Gamma(\nu)} \int_0^\infty dx \frac{x^{\nu-1}}{z^{-1}e^x \pm 1}, \quad (32)$$

donde

$$\Gamma(\nu) = \int_0^\infty dx x^{\nu-1} e^{-x} \quad (33)$$

es la [función gamma](#), que seguramente ya conocen en detalle. Comparando (31) con (32), y teniendo en cuenta que $\Gamma(5/2) = 3\sqrt{\pi}/4$, obtenemos finalmente

$$\ln Z_{\text{GC}} = g_s \frac{V}{\lambda^3} I_{5/2}^\pm(z). \quad (34)$$

Esta ecuación nos da la relación fundamental para el potencial gran-canónico, y por lo tanto tiene toda la información termodinámica sobre el sistema. Para poder extraer esa información debemos familiarizarnos con la función I_ν^\pm , así que ahí van algunas de sus propiedades.

- (i) I_ν^\pm es creciente. Esto es fácil de ver: a medida que aumenta z , disminuye el denominador en (32).

(ii) $(I_\nu^\pm)'(z) = I_{\nu-1}^\pm(z)/z$ si $\nu > 1$. Para ver esto calculemos la derivada,

$$\begin{aligned} (I_\nu^\pm)'(z) &= \frac{1}{\Gamma(\nu)} \int_0^\infty dx x^{\nu-1} \frac{z^{-2} e^x}{(z^{-1} e^x \pm 1)^2} \\ &= -\frac{z^{-1}}{\Gamma(\nu)} \int_0^\infty dx x^{\nu-1} \frac{\partial}{\partial x} \left(\frac{1}{z^{-1} e^x \pm 1} \right). \end{aligned}$$

Integrando por partes, notando que el término de borde se anula para $\nu > 1$ y usando que $\Gamma(\nu) = (\nu - 1)\Gamma(\nu - 1)$ se llega al resultado.

(iii) $I_\nu^\pm(z) \simeq z$ para $z \ll 1$. Esta propiedad también es muy fácil: si z es muy chico, podemos ignorar el término ± 1 en el denominador de (32); usando la definición de la función gamma, ecuación (33), se llega al resultado.

Ahora podemos calcular la energía y el número de partículas a partir de sus expresiones en el grancanónico,

$$E = -\frac{\partial}{\partial \beta} \ln Z_{GC} = \frac{3}{2} kT g_s \frac{V}{\lambda^3} I_{5/2}^\pm(z) \quad (35)$$

$$N = z \frac{\partial}{\partial z} \ln Z_{GC} = g_s \frac{V}{\lambda^3} I_{3/2}^\pm(z), \quad (36)$$

donde en la segunda ecuación hemos usado la propiedad (ii) de I_ν^\pm . Teniendo en cuenta la relación entre la función de partición grancanónica y el potencial grancanónico, $\Xi = -kT \ln Z_{GC}$, y que $\Xi = E - TS - \mu N = -pV$, de (34) y (35) obtenemos una relación universal entre energía, presión y volumen,

$$E = \frac{3}{2} pV. \quad (37)$$

Esta relación es universal en el sentido de que vale tanto para fermiones como para bosones, y para cualquier valor de las variables termodinámicas; pero ojo, no vale para cualquier sistema, sólo para un gas de partículas libres, que es lo que estamos estudiando acá. Por otra parte, (36) se puede reescribir en la forma

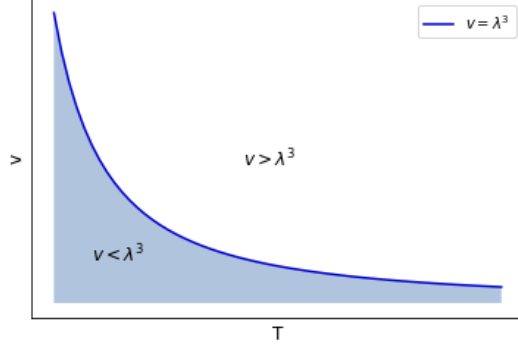
$$I_{3/2}^\pm(z) = \frac{\lambda^3}{g_s v}, \quad (38)$$

donde $v = V/N$ es el volumen por partícula. Si $v \gg \lambda^3$ tenemos $I_{3/2}^\pm(z) \ll 1$, lo cual, por la propiedad (i), implica $z \ll 1$. Usando la propiedad (iii) en (34) obtenemos entonces

$$\ln Z_{GC} \simeq g_s \frac{V}{\lambda^3} z \quad \text{para } v \gg \lambda^3. \quad (39)$$

¡Pero esto es justo la función de partición grancanónica del gas ideal, ecuación (26) de la resolución de los problemas 8-10 de la guía 3! Bueno, en realidad cuando resolvimos esos problemas lo hicimos implícitamente para partículas de spin 0, por eso no nos apareció el factor g_s ; si generalizamos ese análisis a spin

s recuperamos este factor. Así pues, el conteo de Boltzmann (en el que se basó esa resolución) es una buena aproximación cuando $v \gg \lambda^3$. Este régimen se puede interpretar de dos maneras: a temperatura fija corresponde a densidades bajas, mientras que a densidad fija corresponde a temperaturas altas. Es la región blanca (y alejada de la curva) de la siguiente figura.



En cambio, para $v \lesssim \lambda^3$ (región sombreada de la figura) el conteo de Boltzmann no es una buena aproximación y hay que tratar la indistinguibilidad de las partículas exactamente. Este último es un régimen muy cuántico, en el que la separación típica entre partículas es menor o comparable a su longitud de onda de de Broglie, y por eso al tratamiento exacto de la indistinguibilidad se le llama *estadística cuántica*.

3 Fermiones

Consideremos un gas de fermiones a V y N fijos, y veamos qué ocurre a medida que variamos la temperatura. A temperaturas altas tenemos $v \gg \lambda^3$, así que ya sabemos que el gas se comporta como un gas ideal común; veamos cómo se comporta a temperaturas bajas (*régimen degenerado*). Escribiendo

$$f_\nu(z) = I_\nu^+(z) = \frac{1}{\Gamma(\nu)} \int_0^\infty dx \frac{x^{\nu-1}}{z^{-1}e^x + 1}, \quad (40)$$

las ecuaciones (35) y (38) con el signo + toman la forma

$$E = \frac{3}{2} kT g_s \frac{V}{\lambda^3} f_{5/2}(z) \quad (41)$$

$$f_{3/2}(z) = \frac{\lambda^3}{g_s v}. \quad (42)$$

Las funciones f_ν se conocen como las *integrales de Fermi* y, además de las tres propiedades que vimos en la sección anterior, tienen una cuarta propiedad que nos va a ser útil: para $z \gg 1$ admiten la expansión

$$f_\nu(z) = \frac{(\ln z)^\nu}{\Gamma(\nu+1)} \left[1 + \frac{\pi^2}{6} \frac{\nu(\nu-1)}{(\ln z)^2} + \mathcal{O}((\ln z)^{-4}) \right], \quad (43)$$

que se conoce como la *expansión de Sommerfeld*. Esta expansión está derivada en la sección 3.6.4 de las [notas de David Tong](#); no voy a reproducir esa cuenta acá porque es un poco larga. Para estudiar el comportamiento del gas a medida que variamos la temperatura manteniendo V y N fijos, lo primero que tenemos que hacer es calcular $\mu(T)$ despejando μ de (42); reemplazando el resultado en (41) obtendremos $E(T)$, y de ahí sacaremos $p(T)$ usando (37). A temperaturas bajas el lado derecho de (42) se hace grande, de manera que $f_{3/2}(z)$ también se hace grande y por lo tanto, dado que f_ν es creciente, estamos en el régimen $z \gg 1$. Así pues, podemos usar la expansión de Sommerfeld (43). Reemplazándola en (42) y usando la definición de la fugacidad obtenemos

$$\frac{4}{3\sqrt{\pi}}\mu^{3/2} \left[1 + \frac{\pi^2}{8} \left(\frac{kT}{\mu} \right)^2 + \mathcal{O}((kT/\mu)^4) \right] = \frac{1}{g_s v} \left(\frac{2\pi\hbar^2}{m} \right)^{3/2}, \quad (44)$$

donde hemos usado que $\Gamma(5/2) = 3\sqrt{\pi}/4$, hemos reescrito λ en términos de $\hbar = h/2\pi$ y hemos tachado dos factores kT que se cancelaban. Ahora, pasamos todos los factores del lado izquierdo menos $\mu^{3/2}$ dividiendo al lado derecho, elevamos la ecuación a $2/3$ y expandimos el lado derecho en potencias de $(kT/\mu)^2$. El resultado que obtenemos es

$$\mu = \frac{\hbar^2}{2m} \left(\frac{6\pi^2}{g_s v} \right)^{2/3} \left[1 - \frac{\pi^2}{12} \left(\frac{kT}{\mu} \right)^2 + \mathcal{O}((kT/\mu)^4) \right]. \quad (45)$$

A temperaturas bajas podemos escribir $\mu = \epsilon_F + \mathcal{O}(T)$, donde $\epsilon_F \equiv \mu(0)$ es el potencial químico a temperatura 0 y se conoce como la *energía de Fermi*. Reemplazando esta expansión en el lado derecho de la ecuación de arriba obtenemos

$$\mu = \frac{\hbar^2}{2m} \left(\frac{6\pi^2}{g_s v} \right)^{2/3} \left[1 - \frac{\pi^2}{12} \left(\frac{kT}{\epsilon_F} \right)^2 + \mathcal{O}(T^3) \right]. \quad (46)$$

Evaluando a $T = 0$ determinamos la energía de Fermi,

$$\epsilon_F = \frac{\hbar^2}{2m} \left(\frac{6\pi^2}{g_s v} \right)^{2/3}, \quad (47)$$

y usando este resultado podemos reescribir (46) en la forma

$$\mu = \epsilon_F \left[1 - \frac{\pi^2}{12} \left(\frac{T}{T_F} \right)^2 + \mathcal{O}(T^3) \right], \quad (48)$$

donde $T_F = \epsilon_F/k$ es la *temperatura de Fermi*. Las dos últimas ecuaciones dan μ en función de T a temperaturas bajas. Fíjense que el signo menos que aparece en la segunda está bien: la ecuación (42) nos dice que a medida que aumenta T disminuye z , y por lo tanto también μ . Calculemos ahora $E(T)$. Reemplazando la expansión de Sommerfeld (43) en (41) obtenemos

$$E = \frac{3}{5} N \frac{\mu^{5/2}}{\epsilon_F^{3/2}} \left[1 + \frac{5\pi^2}{8} \left(\frac{kT}{\mu} \right)^2 + \mathcal{O}((kT/\mu)^4) \right], \quad (49)$$

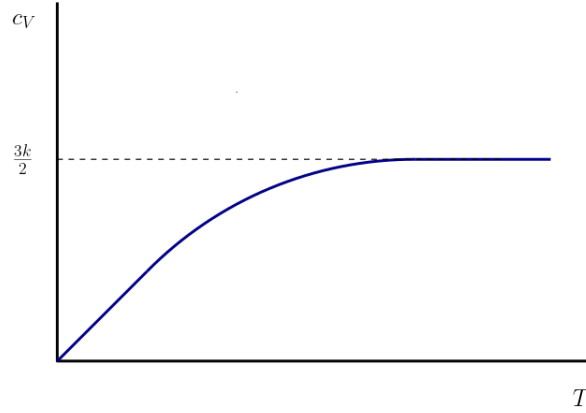
donde hemos usado (47), y reemplazando (48) en esta expansión obtenemos

$$E = \frac{3}{5} N \epsilon_F \left[1 + \frac{5\pi^2}{12} \left(\frac{T}{T_F} \right)^2 + \mathcal{O}(T^3) \right]. \quad (50)$$

Nótese que la energía no se anula a temperatura 0. Esto se debe al principio de exclusión de Pauli: dado que no puede haber dos partículas en el mismo estado, el estado fundamental del sistema no consiste en que todas las partículas estén en el estado fundamental de una partícula, y por lo tanto tiene energía no nula. Derivando este resultado obtenemos el calor específico a temperaturas bajas,

$$c_V = \frac{1}{N} \frac{\partial E}{\partial T} = k \frac{\pi^2}{2} \frac{T}{T_F} + \mathcal{O}(T^2). \quad (51)$$

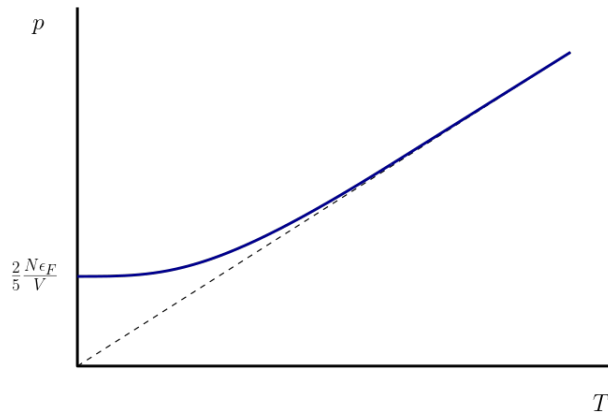
Dado que tenemos el calor específico a temperaturas altas y bajas (a temperaturas altas es el del gas ideal, $c_V = 3k/2$), podemos representarlo cualitativamente a toda temperatura.



Este comportamiento se observa experimentalmente en el calor específico de los metales. El calor específico de un metal tiene dos contribuciones: la de la red cristalina y la de los electrones que se propagan libremente sobre ella. Los electrones forman un gas de fermiones libres, así que su contribución al calor específico debe tener la forma representada en la figura. Eso es efectivamente lo que se observa. Por último, reemplazando (50) en (37) obtenemos la presión a temperaturas bajas,

$$p = \frac{2}{5} \frac{N \epsilon_F}{V} \left[1 + \frac{5\pi^2}{12} \left(\frac{T}{T_F} \right)^2 + \mathcal{O}(T^3) \right]. \quad (52)$$

De vuelta, dado que conocemos la presión a temperaturas altas y bajas (a temperaturas altas es la del gas ideal, $p = NkT/V$), podemos representarla cualitativamente a toda temperatura.



Como vemos, la presión no se anula a temperatura 0. Esto también se puede entender intuitivamente: la presión se debe a los choques de las partículas del gas con las paredes del recipiente; en el caso clásico, a temperatura 0 todas las partículas tienen impulso 0 y por lo tanto el gas no hace presión, pero en el caso de un gas de fermiones eso está prohibido por el principio de exclusión de Pauli. A esta presión residual a temperatura 0 se la llama *presión de degeneración*, y es la responsable de que las enanas blancas se mantengan estables. Las enanas blancas son estrellas compuestas principalmente de helio completamente ionizado, y es la presión de degeneración de los electrones libres lo que evita que la estrella colapse.

Nótese que, en el caso de un gas de fermiones, lo que marca la frontera entre las temperaturas altas y bajas es la temperatura de Fermi. Esta temperatura puede ser muy alta: por ejemplo, para los electrones en un metal $T_F \sim 10^4$ K, y para los electrones en una enana blanca $T_F \sim 10^7$ K. Por lo tanto, las temperaturas bajas a las que nos hemos referido en esta sección pueden estar muy por arriba de la temperatura ambiente. Lo que hemos visto en esta sección es básicamente la resolución del problema 4 de la guía 4.

3.1 Temperatura cero

Hay otra forma de entender los resultados que hemos obtenido a temperatura 0. Volvamos a la distribución de Fermi-Dirac, ecuación (23) con el signo +. A temperatura 0, el potencial químico que aparece en la ecuación es la energía de Fermi y, dado que $\beta \rightarrow \infty$, la distribución se convierte en un escalón,

$$n(\epsilon) = \begin{cases} 1 & \epsilon < \epsilon_F \\ 0 & \epsilon > \epsilon_F \end{cases} \quad (53)$$

(prescindimos del subíndice + en $n_+(\epsilon)$ porque está claro que estamos hablando de fermiones). Este resultado no debe sorprendernos: a temperatura 0 el sistema se encuentra en el estado fundamental, y por lo tanto los fermiones se acomodan en los estados de energía más baja posible dentro de los límites impuestos por el principio de exclusión de Pauli. La ecuación (53) nos da una

nueva interpretación para la energía de Fermi: *la energía de Fermi es la mayor energía ocupada a temperatura 0*. También nos da una nueva prescripción para calcularla. En efecto, podemos escribir el número de partículas como la suma de los números de partículas en cada estado,

$$N = \sum_i n_i = \int_0^{\infty} d\epsilon g(\epsilon)n(\epsilon), \quad (54)$$

donde en el último paso hemos reescrito la suma sobre estados como una integral sobre energías usando la densidad de estados. Ahora, a temperatura 0 aplicamos (53) y, usando la expresión (28) para la densidad de estados, obtenemos

$$N = \int_0^{\epsilon_F} d\epsilon g(\epsilon) = g_s \frac{2\pi V(2m)^{3/2}}{h^3} \int_0^{\epsilon_F} d\epsilon \sqrt{\epsilon} = g_s \frac{4\pi V(2m\epsilon_F)^{3/2}}{3h^3}. \quad (55)$$

Despejando ϵ_F y usando que $h = 2\pi\hbar$ recuperamos el resultado que habíamos obtenido antes para la energía de Fermi, ecuación (47). Fíjense que, con nuestra nueva interpretación, es más fácil entender las características de este resultado: la energía de Fermi disminuye con g_s porque al aumentar g_s aumenta el número de estados en los que los fermiones se pueden acomodar sin incrementar su energía, y lo mismo pasa con V ; en cambio, la energía de Fermi aumenta con N porque si hay más partículas la máxima energía ocupada va a ser mayor. La energía del sistema a temperatura 0 también se puede calcular por este método,

$$\begin{aligned} E &= \int_0^{\infty} d\epsilon g(\epsilon)n(\epsilon)\epsilon = \int_0^{\epsilon_F} d\epsilon g(\epsilon)\epsilon = g_s \frac{2\pi V(2m)^{3/2}}{h^3} \int_0^{\epsilon_F} d\epsilon \epsilon^{3/2} \\ &= g_s \frac{4\pi V(2m\epsilon_F)^{3/2}}{5h^3} \epsilon_F = \frac{3}{5} N \epsilon_F \end{aligned} \quad (56)$$

(para entender el último paso, compárese el penúltimo miembro de esta ecuación con el último de (55)). Nótese que este resultado es consistente con (50). Por último, para sacar la presión de degeneración simplemente reemplazamos este resultado en (37). Haciendo eso se obtiene

$$p = \frac{2}{5} \frac{N \epsilon_F}{V}, \quad (57)$$

en concordancia con (52). Lo que hemos visto en esta subsección es la resolución del problema 5 de la guía 4.

4 Bosones

Consideremos un gas de bosones a V y N fijos, y veamos qué ocurre a medida que variamos la temperatura, igual que hicimos con los fermiones. A temperaturas altas ya sabemos que el sistema se comporta como un gas ideal común; lo que nos interesa es el régimen de temperaturas bajas. Escribiendo

$$g_\nu(z) = I_\nu^-(z) = \frac{1}{\Gamma(\nu)} \int_0^{\infty} dx \frac{x^{\nu-1}}{z^{-1}e^x - 1}, \quad (58)$$

las ecuaciones (35) y (36) con el signo $-$ toman la forma

$$E = \frac{3}{2}kTg_s \frac{V}{\lambda^3} g_{5/2}(z) \quad (59)$$

$$N = g_s \frac{V}{\lambda^3} g_{3/2}(z). \quad (60)$$

Las funciones g_ν se conocen como las *integrales de Bose* y, además de las tres propiedades que vimos en la sección 2, tienen una cuarta propiedad que nos va a ser útil: $g_\nu(1)$ diverge para $\nu \leq 1$ y es finito para $\nu > 1$. Eso es porque, cerca del límite inferior de integración, el integrando de (58) con $z = 1$ se comporta como $x^{\nu-2}$, y la integral $\int_0^a dx x^{\nu-2}$ diverge para $\nu \leq 1$ y es finita para $\nu > 1$. Otra observación interesante acerca de $g_\nu(1)$ es que admite una linda expansión en serie,

$$\begin{aligned} g_\nu(1) &= \frac{1}{\Gamma(\nu)} \int_0^\infty dx \frac{x^{\nu-1} e^{-x}}{1 - e^{-x}} = \frac{1}{\Gamma(\nu)} \int_0^\infty dx x^{\nu-1} e^{-x} \sum_{n=0}^\infty e^{-nx} \\ &= \frac{1}{\Gamma(\nu)} \sum_{m=1}^\infty \int_0^\infty dx x^{\nu-1} e^{-mx} = \frac{1}{\Gamma(\nu)} \sum_{m=1}^\infty \frac{1}{m^\nu} \int_0^\infty dy y^{\nu-1} e^{-y} \\ &= \sum_{m=1}^\infty \frac{1}{m^\nu}, \end{aligned} \quad (61)$$

donde en la penúltima igualdad hemos hecho el cambio de variables $y = mx$ y en la última hemos usado la definición de la función gamma, ecuación (33). En el caso $\nu > 1$ (es decir, en el caso finito), a esta serie se la conoce como [función zeta de Riemann](#) y se la denota como $\zeta(\nu)$,

$$g_\nu(1) = \zeta(\nu) \quad \text{para } \nu > 1. \quad (62)$$

Ahora fijémonos en la ecuación (60). Dado que g_ν es creciente y que la fugacidad de los bosones cumple $z < 1$, esta ecuación implica

$$N < g_s \frac{V}{\lambda^3} \zeta(3/2), \quad (63)$$

o, lo que es lo mismo,

$$T > T_c \equiv \frac{h^2}{2\pi mk} \left(\frac{1}{g_s v \zeta(3/2)} \right)^{2/3}. \quad (64)$$

La temperatura T_c se conoce como la *temperatura crítica* del gas. ¡Pero esta desigualdad no tiene sentido! Nos está diciendo que la temperatura del gas no puede ser arbitrariamente pequeña, lo cual es necesariamente falso: siempre podemos poner el sistema en contacto con algo más frío, y eso le hará bajar la temperatura³. ¿Qué está fallando entonces?

³Nótese que todo sería distinto si, en lugar de (60), la ecuación para el número de partículas fuera $N = g_s(V/\lambda^3)g_\nu(z)$ con $\nu \leq 1$. En ese caso, habría que reemplazar el factor $\zeta(3/2)$ que aparece en el denominador de (64) por $g_\nu(1)$ y, como esta cantidad diverge, la desigualdad sería inocua porque nos diría simplemente que la temperatura es positiva. Eso es lo que ocurre, por ejemplo, en el caso de un gas bidimensional, como verán en el problema 1 de la guía 5.

Lo que falla es nuestra descripción semiclásica de los estados monoparticulares, tal como habíamos anticipado al final de la sección 1. Para verlo, volvamos a la descripción cuántica que estudiamos ahí. De acuerdo con esta descripción, los estados monoparticulares están etiquetados por un vector \vec{n} de números naturales no nulos (además de la componente z del spin) y sus energías están dadas en términos del lado L de la caja por

$$\epsilon(\vec{n}) = \frac{\hbar^2}{2m} \left(\frac{\pi \vec{n}}{L} \right)^2 \quad (65)$$

(recordar las ecuaciones (8) y (11)). Nótese que, como el estado fundamental es $\vec{n}_0 = (1, 1, 1)$, la energía mínima $\epsilon_{\min} = \epsilon(\vec{n}_0)$ no es 0 sino un poco mayor, y por lo tanto la condición $z < e^{\beta \epsilon_{\min}}$ le da un cierto margen a z para quedar por arriba de 1. Obviamente, ese margen es estrechísimo y desaparece en el límite termodinámico ($L \rightarrow \infty$), por eso no lo vimos al tratar los estados semiclásicamente, pero aun así va a ser importante. El número de partículas se puede escribir como una suma sobre estados monoparticulares usando la distribución de Bose-Einstein, ecuación (23) con el signo $-$,

$$N = g_s \sum_{\vec{n}} \frac{1}{z^{-1} e^{\beta \epsilon(\vec{n})} - 1}. \quad (66)$$

El tratamiento semiclásico de los estados monoparticulares corresponde a reemplazar esta suma por una integral, y pueden comprobar ustedes mismos que si se hace eso se recupera la ecuación (60). Ahora, recordemos la observación que hicimos en la nota al pie 1 de la sección 1: cuando reemplazar la suma por una integral es una buena aproximación, el término más grande es despreciable frente a la suma. En este caso el término más grande es el número de partículas en el estado fundamental,

$$N_0 = \frac{g_s}{z^{-1} e^{\beta \epsilon_{\min}} - 1}, \quad (67)$$

que crece sin límite a medida que z se acerca a su cota superior $e^{\beta \epsilon_{\min}}$. Dado que el resto de términos de la suma (66) se mantiene acotado en todo el rango de valores de z , eso significa que, para fugacidades lo bastante altas, el término más grande no va a ser despreciable frente a la suma y en consecuencia el tratamiento semiclásico de los estados monoparticulares va a fallar.

Queda claro entonces que hay que corregir la ecuación (60); vamos a hacerlo calculando la suma (66) con cuidado. Un análisis similar al de las ecuaciones (14)-(16) muestra que reemplazar esa suma por una integral es una perfecta aproximación en el caso $z \leq 1$, así que en este caso la ecuación (60) es correcta. Eso implica que, en este caso, N_0 es despreciable frente a N , cosa que podemos comprobar explícitamente,

$$\frac{N_0}{N} \leq \frac{1}{N} \frac{g_s}{e^{\beta \epsilon_{\min}} - 1} \simeq \frac{1}{N} \frac{g_s}{\beta \epsilon_{\min}} \propto \frac{L^2}{V} \rightarrow 0, \quad (68)$$

donde en el segundo paso hemos expandido la exponencial a primer orden, y en el tercero hemos usado (60) y (65). Ahora bien, en la estrechísima ventana $1 < z < e^{\beta\epsilon_{\min}}$ no hay forma de que reemplazar la suma (66) por una integral sea una buena aproximación: la suma es finita para todo $z < e^{\beta\epsilon_{\text{int}}}$, porque todos sus términos son finitos y el sumando decae exponencialmente cuando $|\vec{n}| \rightarrow \infty$, pero en cambio la integral diverge para $z > 1$ porque en ese caso el integrando de (58) se comporta como $1/(x - x_0)$ cerca de un cierto x_0 positivo. Así pues, en esta ventana tenemos que buscar otra estrategia para calcular la suma (66). Dado que la ventana es muy estrecha, un primer intento sería aproximar la suma por su valor en $z = 1$, donde la integral es finita, pero eso sería una mala aproximación porque la suma depende fuertemente de z , debido a que su primer término, N_0 , crece sin límite a medida que z se acerca a su cota superior. Bueno listo, separemos ese término,

$$N = N_0 + g_s \sum_{\vec{n} \neq \vec{n}_0} \frac{1}{z^{-1} e^{\beta\epsilon(\vec{n})} - 1}. \quad (69)$$

A diferencia de N_0 , la suma sobre estados excitados (el segundo término de esta ecuación) permanece acotada en toda la ventana de valores de z , así que esta suma sí la podemos aproximar por su valor en $z = 1$ usando que la ventana es muy estrecha,

$$N \simeq N_0 + g_s \sum_{\vec{n} \neq \vec{n}_0} \frac{1}{e^{\beta\epsilon(\vec{n})} - 1} = N_0 + g_s \left[\sum_{\vec{n}} \frac{1}{e^{\beta\epsilon(\vec{n})} - 1} - \frac{1}{e^{\beta\epsilon_{\min}} - 1} \right]. \quad (70)$$

Ahora fijémonos en el lado derecho de esta ecuación. El segundo y tercer términos son respectivamente el número de partículas y el número de partículas en el estado fundamental cuando $z = 1$. Por lo que hemos visto más arriba, ya sabemos que el primero de estos términos está bien aproximado por (60) y que el segundo es despreciable frente a éste, así que llegamos al resultado

$$N \simeq N_0 + g_s \frac{V}{\lambda^3} \zeta(3/2). \quad (71)$$

Y ya está, ya hemos calculado la suma (66) en la ventana problemática. Hasta ahora ha habido que hacer zoom sobre esa ventana, pero ahora que ya tenemos el resultado podemos despreciar su ancho e identificarla con $z = 1$, que es en lo que se convierte en el límite termodinámico. Nótese que, si hacemos eso, ya no podemos decir que la ecuación (60) es correcta (y en consecuencia N_0 es despreciable) para $z = 1$, porque ahora este valor de la fugacidad incluye todo lo que antes era la ventana problemática. La expresión correcta para el número de partículas en todo el rango de valores de z es pues

$$N = \begin{cases} g_s \frac{V}{\lambda^3} g_{3/2}(z) & z < 1 \\ N_0 + g_s \frac{V}{\lambda^3} \zeta(3/2) & z = 1. \end{cases} \quad (72)$$

Como vemos, lo único que estaba mal en nuestro resultado original para el número de partículas, ecuación (60), era que nos faltaba incluir la contribución

del estado fundamental en el caso $z = 1$. Nótese a partir de esta ecuación que

$$z < 1 \Leftrightarrow T > T_c \quad z = 1 \Leftrightarrow T \leq T_c, \quad (73)$$

donde T_c es la temperatura crítica definida en (64), porque en el primer caso se cumple la desigualdad (63) y en el segundo caso es al revés. Así pues, esta pequeña corrección resuelve la aparente paradoja que nos habíamos encontrado y nos permite explorar el rango de temperaturas inferiores a la crítica.

¿Y qué ocurre en ese rango de temperaturas? Que el estado fundamental se puebla macroscópicamente. En efecto, recordando que N_0 es despreciable para $z < 1$ y despejándolo de (72) en el caso $z = 1$, y usando (73), obtenemos la fracción de partículas en el estado fundamental,

$$f \equiv \frac{N_0}{N} = \begin{cases} 0 & T > T_c \\ 1 - (T/T_c)^{3/2} & T \leq T_c. \end{cases} \quad (74)$$

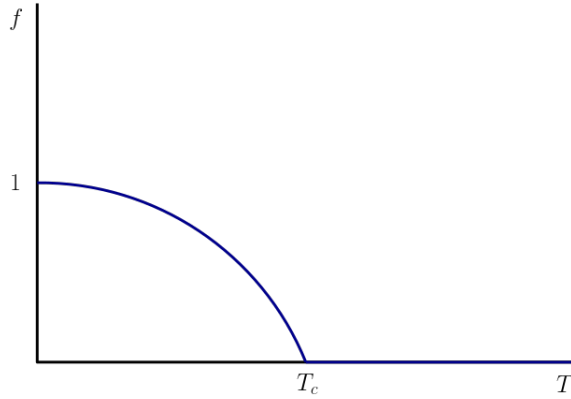
Para expresar el resultado en términos de la temperatura crítica hemos notado que la condición $T = T_c$ corresponde a reemplazar la desigualdad (63) por una igualdad, es decir,

$$N = g_s \frac{V}{\lambda_c^3} \zeta(3/2), \quad (75)$$

donde λ_c denota el valor de λ a la temperatura crítica; despejando $g_s V \zeta(3/2)$ de esta ecuación vemos que el segundo término de la segunda rama de (72) es $N(\lambda_c/\lambda)^3 = N(T/T_c)^{3/2}$, de ahí el resultado (74). Así pues, la fracción de partículas en el estado fundamental es no nula a temperaturas inferiores a la crítica. Este fenómeno recibe el nombre de *condensación de Bose-Einstein*, y está estrechamente ligado al hecho de que las partículas sean indistinguibles. En efecto, para partículas distinguibles la fracción de partículas en el estado fundamental es la probabilidad de que una dada partícula se encuentre en ese estado, y para cualquier temperatura positiva se tiene

$$f_{\text{dist}} = g_s \frac{e^{-\beta\epsilon_{\min}}}{Z_1} = \frac{\lambda^3 e^{-\beta\epsilon_{\min}}}{V} \rightarrow 0, \quad (76)$$

donde en el último paso hemos tomado el límite termodinámico. Podemos ganar algo de intuición sobre eso si consideramos un experimento en el que tiramos dos monedas y nos preguntamos por la probabilidad p de que las dos muestren cara. Si las monedas son distinguibles tenemos cuatro casos posibles (cc , cx , xc , xx) y uno favorable (cc), así que $p = 1/4$; en cambio, si son indistinguibles tenemos sólo tres casos posibles ($2c$, $2x$, $1c1x$) y uno favorable ($2c$), de manera que la probabilidad es mayor, $p = 1/3$. La indistinguibilidad, pues, favorece que todas las partículas se encuentren en el mismo estado (obviamente, eso no lo vimos al estudiar fermiones porque el principio de exclusión de Pauli prohíbe que haya más de una partícula por estado). En el siguiente gráfico representamos la fracción de partículas en el estado fundamental en función de la temperatura.



Como se ve en el gráfico, la derivada de f tiene una discontinuidad en $T = T_c$, así que la condensación de Bose-Einstein es una *transición de fase*, la primera que nos encontramos en física estadística. Obviamente, nuestra expresión para f es aproximada; la expresión exacta no debería mostrar ninguna discontinuidad. Sin embargo, nuestra expresión se vuelve exacta en el límite termodinámico, así que en ese límite sí que hay una discontinuidad. Ésa es una propiedad genérica de las transiciones de fase: para N finito todas las cantidades son suaves, y es en el límite termodinámico (que nunca se alcanza exactamente) donde pueden aparecer discontinuidades. Eso está de acuerdo con la intuición que todos compartimos de que en la naturaleza nunca ocurren verdaderas discontinuidades: si ampliamos mucho la imagen aparece un comportamiento suave donde parecía haber una discontinuidad.

Estudiemos ahora el comportamiento de la energía y la presión a temperaturas inferiores a la crítica. Siguiendo la lógica de la ecuación (72), podríamos esperar que a los resultados que obtuvimos previamente para esas cantidades haya que agregarles la contribución del estado fundamental, pero en realidad no hace falta porque esa contribución es despreciable. En efecto, si E_0 denota la energía de las partículas en el estado fundamental tenemos

$$\frac{E_0}{N} = f\epsilon_{\min} \propto \frac{f}{L^2} \rightarrow 0, \quad (77)$$

donde hemos usado que las energías monoparticulares, ecuación (65), son proporcionales a $1/L^2$. En cuanto a la presión, recordemos primero que $pV = -\Xi = kT \ln Z_{GC}$. Recordando también la expresión de $\ln Z_{GC}$ como una suma sobre estados monoparticulares, ecuación (24) con el signo $-$, vemos que la contribución del estado fundamental a la presión es

$$p_0 = -g_s \frac{kT}{V} \ln(1 - ze^{-\beta\epsilon_{\min}}). \quad (78)$$

Por otra parte, de (67) obtenemos $ze^{-\beta\epsilon_{\min}} = (1 + g_s/N_0)^{-1}$ y, dado que $N_0 \leq N$,

$$p_0 = g_s \frac{kT}{V} \ln\left(1 + \frac{N_0}{g_s}\right) \leq g_s \frac{kT}{V} \ln\left(1 + \frac{N}{g_s}\right) \rightarrow 0. \quad (79)$$

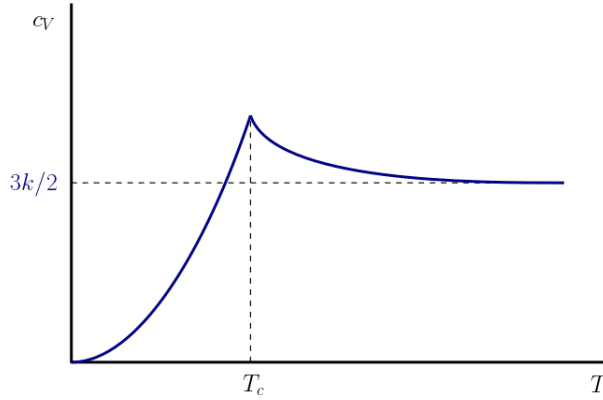
Así pues, podemos usar las expresiones que ya teníamos para la energía y la presión sin necesidad de corregirlas. De la ecuación (59) obtenemos

$$E = \frac{3}{2}kTg_s \frac{V}{\lambda^3} \zeta(5/2) = \frac{3}{2}NkT \frac{\zeta(5/2)}{\zeta(3/2)} \left(\frac{T}{T_c}\right)^{3/2} \quad T \leq T_c, \quad (80)$$

donde, para expresar el resultado en términos de la temperatura crítica, hemos despejado $g_s V$ de (75). De este resultado sacamos el calor específico,

$$c_V = \frac{1}{N} \frac{\partial E}{\partial T} = \frac{15}{4}k \frac{\zeta(5/2)}{\zeta(3/2)} \left(\frac{T}{T_c}\right)^{3/2} \quad T \leq T_c. \quad (81)$$

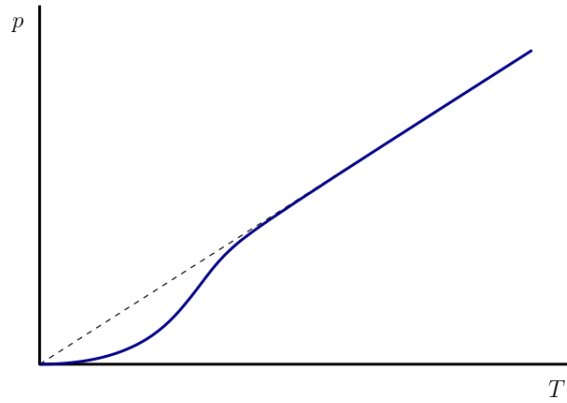
Dado que conocemos el calor específico a temperaturas altas y bajas (a temperaturas altas es el del gas ideal común, $c_V = 3k/2$), podemos graficarlo cualitativamente a toda temperatura. Teniendo en cuenta que $\zeta(3/2) \simeq 2.612$ y $\zeta(5/2) \simeq 1.341$, con lo cual $(5/2)\zeta(5/2)/\zeta(3/2) \simeq 1.283 > 1$, obtenemos el siguiente gráfico.



En realidad, para ver que efectivamente hay un pico en $T = T_c$ hay que estudiar el comportamiento de $g_\nu(z)$ para $z \lesssim 1$, lo cual es complicado, pero a fin de cuentas es eso lo que se obtiene. Por otra parte, reemplazando el resultado (80) en nuestra relación universal (37) entre energía, presión y volumen obtenemos

$$p = g_s \frac{kT}{\lambda^3} \zeta(5/2) = \frac{NkT}{V} \frac{\zeta(5/2)}{\zeta(3/2)} \left(\frac{T}{T_c}\right)^{3/2} \quad T \leq T_c. \quad (82)$$

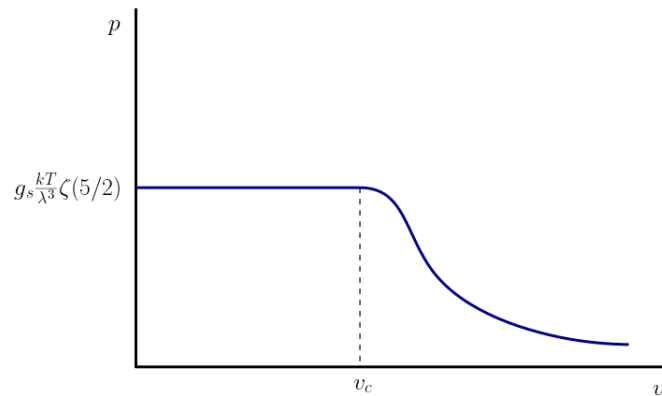
Dado que conocemos la presión a temperaturas altas y bajas (a temperaturas altas es la del gas ideal común, $p = NkT/V$), podemos graficarla cualitativamente a toda temperatura.



Este comportamiento es esperable: a temperaturas inferiores a la crítica tenemos muchas partículas en el estado fundamental, que no hacen presión, y por eso la presión del gas es inferior a la del gas ideal común. Por último, es interesante graficar también la presión en función del volumen por partícula, a temperatura constante. Recuerden que la condensación de Bose-Einstein ocurre cuando $N \geq g_s(V/\lambda^3)\zeta(3/2)$ o, lo que es lo mismo, cuando

$$v \leq v_c \equiv \frac{\lambda^3}{g_s \zeta(3/2)}. \quad (83)$$

Las condiciones $T \leq T_c$ y $v \leq v_c$ son equivalentes. Nótese entonces, a partir de la primera igualdad en (82), que para $v \leq v_c$ la presión es independiente de v . Teniendo en cuenta que para $v \gg v_c$ la presión es la del gas ideal común, obtenemos el siguiente gráfico cualitativo.



Este gráfico se parece mucho al de la isoterma de Van der Waals (figura 37, derecha, de [estas notas](#)), que describe la transición de fase líquido-gas. Igual que en esa isoterma, el hecho de que en el rango $v \leq v_c$ tengamos varios valores de v para un valor fijo de p y T indica la coexistencia de las fases normal y

condensada: los distintos valores de v corresponden a distintas proporciones de cada una de estas fases.

Dos comentarios finales

- *En el límite termodinámico, la condición $z < e^{\beta\epsilon_{\min}}$ se relaja un poquito y se convierte en $z \leq e^{\beta\epsilon_{\min}}$.* Esto lo hemos visto explícitamente en el caso que hemos estudiado (en el límite termodinámico tenemos $\epsilon_{\min} = 0$ y $z \leq 1$), pero se puede entender más en general: a temperatura cero el sistema tiene que estar en el estado fundamental, $N_0 = N$; en el límite termodinámico, eso implica que N_0 tiene que diverger a esa temperatura, y para que eso ocurra se tiene que poder cumplir $z = e^{\beta\epsilon_{\min}}$. A fin de cuentas, recuerden que la condición $z < e^{\beta\epsilon_{\min}}$ surgía de pedir que la función de partición fuera finita; si eso ocurre, entonces N también es finito, así que no es de extrañar que en el límite termodinámico, donde N diverge, se pueda relajar un poquito esa condición.
- *Comentario práctico.* En la práctica, ustedes no tienen que repetir cada vez el análisis detallado que hemos hecho en esta sección. Simplemente calculan el número de partículas de forma naïve, es decir, tratando los estados monoparticulares semiclásicamente, y se fijan si la ecuación que obtienen implica la existencia de una temperatura mínima no nula. Si es así, entonces esa temperatura es la crítica y, por debajo de ella, hay que corregir la ecuación agregando el número de partículas en el estado fundamental.

4.1 Modelo de Debye del sólido

Desde un punto de vista microscópico, un sólido de N partículas es un conjunto de $3N$ osciladores armónicos acoplados, todos con la misma frecuencia (el 3 está porque cada partícula puede oscilar en 3 direcciones distintas). Los osciladores son distinguibles, porque cada uno oscila alrededor de un punto de equilibrio distinto, y los podemos etiquetar por ese punto. El hecho de que estén acoplados es una complicación, pero sabemos que, eligiendo las variables apropiadas, podemos repensar el sistema como un conjunto de $3N$ osciladores armónicos desacoplados con frecuencias distintas, los modos normales. De acuerdo con el teorema de equipartición, pues, el calor específico de un sólido es

$$c_V = 3k, \tag{84}$$

porque para cada partícula hay tres modos y para cada modo hay dos coordenadas de espacio de fases (posición y momento) que entran cuadráticamente en el hamiltoniano. Este resultado se conoce como la *ley de Dulong-Petit*, y se observa experimentalmente... Pero sólo a temperaturas altas. A temperaturas bajas, en cambio, lo que se observa es que el calor específico de los sólidos tiende a cero obedeciendo una ley de la forma $c_V \sim T^3$. ¿De dónde viene la discrepancia? Bueno, el teorema de equipartición es válido sólo para sistemas clásicos.

Para reproducir el comportamiento de los sólidos a temperaturas bajas, habrá que tratar a los osciladores cuánticamente. Hagamos eso entonces. Dado que los modos son distinguibles y no interactúan entre sí, la función de partición canónica factoriza,

$$Z_C = \prod_i Z_i, \quad (85)$$

donde Z_i es la función de partición canónica del modo i ,

$$Z_i = \sum_{n=0}^{\infty} e^{-\beta \hbar \omega_i n} \quad (86)$$

(elegimos el origen de energía de forma que el estado fundamental de cada modo tenga energía 0, por eso no aparece un $1/2$ sumando en el exponente). Y ahora viene la respuesta a la pregunta que seguramente se estarán haciendo: ¿por qué estamos hablando de osciladores distinguibles en un apunte sobre partículas indistinguibles? Porque, comparando estas ecuaciones con (18) y (21), vemos que Z_C se puede pensar como la función de partición grancanónica, con $\mu = 0$, de un gas de bosones indistinguibles, los *fonones*, cuyos estados monoparticulares corresponden a los distintos modos y tienen energía $\epsilon_i = \hbar \omega_i$. Sin necesidad de repetir las cuentas que ya vimos en la sección 2, sabemos entonces que

$$\ln Z_C = - \sum_i \ln(1 - e^{-\beta \hbar \omega_i}) = - \int_0^{\infty} d\omega g(\omega) \ln(1 - e^{-\beta \hbar \omega}), \quad (87)$$

donde $g(\omega)d\omega$ es el número de modos con frecuencia entre ω y $\omega + d\omega$. Ahora vienen las dificultades: para calcular la densidad de estados $g(\omega)$ (está bien llamarla así porque un modo es un estado de un fonón) deberíamos conocer la frecuencia de cada modo, y eso es complicado porque involucra diagonalizar una matriz $3N \times 3N$. Hay que buscar alguna aproximación que simplifique la cuenta. La cosa más burda que podemos hacer es olvidarnos de todo y declarar que todos los modos tienen la misma frecuencia ω_0 , es decir, que $g(\omega) \propto \delta(\omega - \omega_0)$; eso se llama el *modelo de Einstein* del sólido, y es básicamente lo que estudiamos en el problema 2 de la guía 3 (osciladores armónicos cuánticos desacoplados, todos con la misma frecuencia). El modelo de Einstein muestra que, cuando los osciladores se tratan cuánticamente, el calor específico tiende a cero a temperaturas bajas, pero no reproduce el comportamiento $c_V \sim T^3$, lo cual no es sorprendente porque el modelo no se puede considerar ni siquiera una aproximación. Otra opción más realista es lo que se llama el *modelo de Debye*, que consiste en pensar en el sólido como un continuo. Si hacemos eso, la ecuación del movimiento del sistema de osciladores acoplados se convierte en la ecuación de ondas,

$$\frac{\partial^2 \vec{u}}{\partial t^2} - c^2 \nabla^2 \vec{u} = 0, \quad (88)$$

donde c es la velocidad del sonido en el sólido, y cada componente de $\vec{u}(t, \vec{x})$ representa la elongación a tiempo t del oscilador con posición de equilibrio \vec{x} que

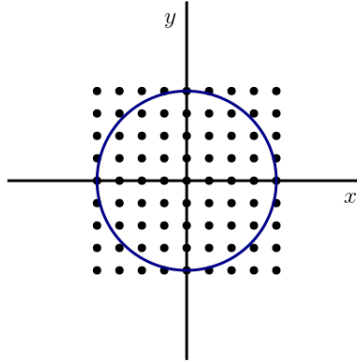
se mueve en la dirección de esa componente. Si imponemos que \vec{u} sea periódico en las tres direcciones del espacio con periodo L , el lado del sólido (condiciones de contorno periódicas⁴), podemos expandir este campo en serie de Fourier,

$$\vec{u}(t, \vec{x}) = \sum_{\vec{n}} \vec{u}_{\vec{n}}(t) \exp\left(i \frac{2\pi}{L} \vec{n} \cdot \vec{x}\right), \quad (89)$$

donde \vec{n} es un vector de números enteros, y si reemplazamos esta expansión en (88) vemos que cada componente de $\vec{u}_{\vec{n}}$ es un oscilador armónico de frecuencia

$$\omega_{\vec{n}} = \frac{2\pi c}{L} |\vec{n}|. \quad (90)$$

Los distintos osciladores están desacoplados entre sí, así que los modos de Fourier de cada componente de \vec{u} son los modos normales. Como vemos, pues, la aproximación de Debye nos ha permitido encontrar los modos normales y sus frecuencias casi sin esfuerzo⁵. Ahora ya podemos calcular la densidad de estados. Podríamos hacerlo igual que en la sección 2, pero vamos a aprovechar la oportunidad para ilustrar otro método. Empezamos calculando el número de modos con frecuencia menor a una dada. Cada modo tiene asociado un vector \vec{n} de números enteros, y esos vectores los podemos representar como puntos de una red en el espacio, tal como se muestra en la figura.



Para cada punto \vec{n} de la red tenemos tres modos, las tres componentes de $\vec{u}_{\vec{n}}$. De acuerdo con (90), los modos con frecuencia menor a ω corresponden a puntos \vec{n} de la red con $|\vec{n}| = L\omega_{\vec{n}}/(2\pi c) < L\omega/(2\pi c)$, es decir, los que quedan dentro de una esfera de radio $L\omega/(2\pi c)$ (la esfera azul representada en la figura). Dado que

⁴Estas condiciones de contorno pueden parecer extrañas, pero son inocuas: si pensamos por un momento en un sólido unidimensional, corresponden a suponer que la cadena de osciladores se cierra sobre sí misma, es decir, que el primer oscilador está acoplado con el último; pero esa suposición afecta sólo a dos osciladores de los muchos que tenemos, y no puede tener consecuencias en el límite termodinámico.

⁵Nótese a partir de (90) que, si $\vec{p} = \hbar\vec{k}$ es el momento de un fonón, donde $\vec{k} = 2\pi\vec{n}/L$ es el vector de onda, entonces su energía es $\epsilon = cp$, es decir, los fonones son “ultrarrelativistas” (las comillas están porque c no es la velocidad de la luz sino la del sonido).

el espaciado de la red es 1, el número de esos puntos es aproximadamente igual al volumen encerrado por la esfera, así que el número de modos con frecuencia menor a ω es

$$G(\omega) = 3 \times \frac{4}{3} \pi \left(\frac{L\omega}{2\pi c} \right)^3 = \frac{V\omega^3}{2\pi^2 c^3}. \quad (91)$$

Ahora, el número de modos con frecuencia entre ω y $\omega + d\omega$ es

$$g(\omega)d\omega = G(\omega + d\omega) - G(\omega) = G'(\omega)d\omega, \quad (92)$$

y por lo tanto la densidad de estados es

$$g(\omega) = G'(\omega) = \frac{3V\omega^2}{2\pi^2 c^3}. \quad (93)$$

Ya casi estamos, pero nos falta imponer un vínculo: el número total de modos tiene que ser igual a $3N$. Eso determina una frecuencia máxima ω_D llamada *frecuencia de Debye*,

$$3N = \int_0^{\omega_D} d\omega g(\omega) = \frac{V\omega_D^3}{2\pi^2 c^3} \Rightarrow \omega_D = c \left(\frac{6\pi^2}{v} \right)^{1/3}. \quad (94)$$

Fíjense que esto tiene mucho sentido: pensar en el sólido como un continuo sólo puede ser una buena aproximación para longitudes de onda mucho mayores al espaciado interatómico $v^{1/3}$, es decir, frecuencias mucho menores a $c/v^{1/3}$; salvo por un factor de orden 1, éste es el valor de la frecuencia de Debye. Comparando la primera de las dos ecuaciones de arriba con (93) vemos que la densidad de estados se puede reescribir en la forma

$$g(\omega) = \frac{9N\omega^2}{\omega_D^3}. \quad (95)$$

Y ahora sí, reemplazando esta densidad de estados en (87) obtenemos la función de partición del sólido,

$$\ln Z_C = -\frac{9N}{\omega_D^3} \int_0^{\omega_D} d\omega \omega^2 \ln(1 - e^{-\beta\hbar\omega}). \quad (96)$$

Como nuestro objetivo es calcular el calor específico, derivemos respecto a β para obtener la energía,

$$\begin{aligned} E &= -\frac{\partial}{\partial\beta} \ln Z_C = \frac{9N\hbar}{\omega_D^3} \int_0^{\omega_D} d\omega \frac{\omega^3}{e^{\beta\hbar\omega} - 1} \\ &= 9NkT \left(\frac{T}{T_D} \right)^3 \int_0^{T_D/T} dx \frac{x^3}{e^x - 1}, \end{aligned} \quad (97)$$

donde en el último paso hemos hecho el cambio de variables $x = \beta\hbar\omega$ y hemos introducido la *temperatura de Debye*

$$T_D = \frac{\hbar\omega_D}{k}. \quad (98)$$

Estudiemos el comportamiento de la energía a temperaturas altas y bajas. A temperaturas altas, $T \gg T_D$, la variable de integración en (97) cumple $x \ll 1$, así que podemos expandir la exponencial a primer orden y obtenemos

$$E = 9NkT \left(\frac{T}{T_D} \right)^3 \int_0^{T_D/T} dx x^2 = 3NkT \quad T \gg T_D. \quad (99)$$

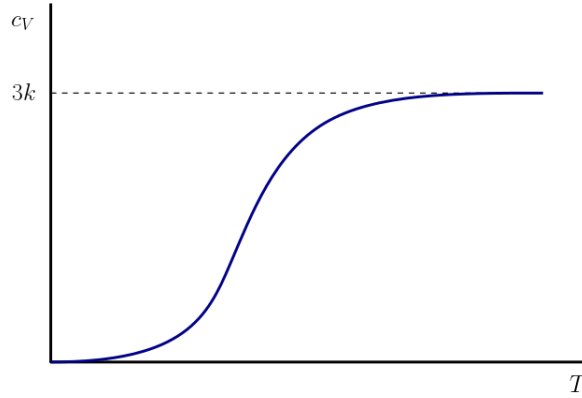
Así pues, a temperaturas altas recuperamos equipartición, y en consecuencia el calor específico obedece la ley de Dulong-Petit, ecuación (84). Ahora exploremos el régimen opuesto, $T \ll T_D$. En este caso podemos mandar el límite superior de integración en (97) a infinito y obtenemos

$$E = 9NkT \left(\frac{T}{T_D} \right)^3 \int_0^\infty dx \frac{x^3}{e^x - 1} = \frac{3\pi^4}{5} NkT \left(\frac{T}{T_D} \right)^3 \quad T \ll T_D, \quad (100)$$

donde en el último paso hemos notado que la integral que aparece en el segundo miembro es $\Gamma(4)\zeta(4) = 6\pi^4/90$ (el valor numérico de $\zeta(4)$ lo hemos sacado de la Wikipedia). Derivando respecto a T y dividiendo por N obtenemos el calor específico a temperaturas bajas,

$$c_V = \frac{12\pi^4}{5} k \left(\frac{T}{T_D} \right)^3 \quad T \ll T_D, \quad (101)$$

que como vemos está de acuerdo con el comportamiento que se observa experimentalmente. Ya que tenemos el calor específico a temperaturas altas y bajas, lo podemos graficar cualitativamente a toda temperatura.



Como ya hemos mencionado más arriba, el modelo de Debye sólo reproduce correctamente los modos de frecuencias bajas, $\omega \ll \omega_D$, así que la densidad de estados (93) sólo es correcta a esas frecuencias. Por lo tanto, usar esta densidad de estados en la la función de partición (87) sólo está justificado para $T \ll T_D$, que es el rango de temperaturas en el que las frecuencias altas pesan poco en esa integral. Sin embargo, en el caso particular del calor específico, a temperaturas

altas no importa que las frecuencias estén mal calculadas, porque al teorema de equipartición le dan igual las frecuencias (sólo le importa el número de coordenadas de espacio de fases que entran cuadráticamente en el hamiltoniano), así que, en este caso particular, el modelo funciona a temperaturas altas y bajas y sólo falla a temperaturas intermedias.

Comentario sobre fotones. Los fotones son a las ondas electromagnéticas lo que los fonones son a las ondas de sonido. Así pues, todo lo que hemos visto en esta subsección vale igual para un gas de fotones (diciendo que c es la velocidad de la luz), con sólo dos salvedades: (i) para cada término \vec{n} de la serie de Fourier hay dos modos normales en lugar de tres, porque las ondas electromagnéticas son transversales a la dirección de propagación, así que la densidad de estados de los fotones se obtiene multiplicando (93) por $2/3$; y (ii) en el caso de los fotones no hay una frecuencia máxima, porque las ondas electromagnéticas no son una descripción efectiva de un sistema discreto, así que en ese caso hay que reemplazar ω_D por ∞ .