

Física Teórica 3 – primer cuatrimestre de 2024

Guía 7 – Problema 3*

Condensación de Bose–Einstein en un gas ideal en d dimensiones

El objetivo de este problema es razonar en qué condiciones puede haber condensado de BE para el problema de un gas ideal. Una vez obtenido este criterio, no es necesario copiar el modelo de este problema a todos los problemas de Bose–Einstein, simplemente apliquen el criterio deducido aquí. La regla heurística para hacer sumas sobre estados en un sistema de bosones no interactuantes es la siguiente:

$$\sum_{\text{estados}} = \text{término del fundamental} + \text{aproximación semiclásica.}$$

Pueden encontrar una justificación rigurosa en el libro de Pathria y Beale. Adoptaremos esta regla sin mayores escrúpulos, pero reconociendo que esos escrúpulos existen.

- En el ensamble gran canónico, calcular $\log \mathcal{Z}$ para bosones no interactuantes de espín s contenidos en una caja cúbica de volumen V en d dimensiones y con una relación de dispersión $\epsilon(\mathbf{p}) = \alpha p^n$, donde α y n son mayores que cero y $d \geq 1$. Por analogía con el caso usual, conviene definir una longitud térmica λ proporcional a $\beta^{1/n}$.
- Cuanto mayor es z , mayor es el número de partículas en cada estado. Si el número de partículas es N , ¿cuál es el valor máximo de z ? La respuesta no es $z_{\max} = 1$.
- Encontrar la ecuación que define z en términos de N , V y T .
- Mostrar que, si $N \gg 1$ pero no infinito, para que haya una fracción $f = N_0/N$ de partículas en el estado fundamental, con $1/N \ll f \leq 1$, debe ser $z \approx 1 - 1/fN$.
- Suponer que vale lo anterior. Entonces, fijada f , encontrar una ecuación para v/λ^d .
- El valor de v/λ^d determinado por la ecuación anterior depende de N y de f . Si al hacer $N \rightarrow \infty$, ocurre que $v/\lambda^d \rightarrow 0$, entonces, para tener una fracción $f > 0$ de partículas en el estado fundamental, o bien la densidad es infinita, o bien la temperatura debe ser cero. Analizar lo que ocurre con v/λ^d cuando $N \rightarrow \infty$ y dar las condiciones para que pueda existir condensado a temperaturas mayores que cero y densidades finitas.
- Primera aplicación: ¿puede haber condensado en el límite termodinámico para un gas bidimensional con $\epsilon = p^2/2m$?
- Siguiendo con el caso anterior: límite termodinámico significa estrictamente $N \rightarrow \infty$. Escribir de manera explícita v/λ^d como función de N y de f y argumentar que, en el caso bidimensional, el resultado de que no hay condensación en el límite termodinámico no dice mucho acerca de situaciones experimentales reales, donde N está acotado, digamos, por el número de nucleones que forman el planeta Tierra.

*zanellaj@df.uba.ar

- i) Asumiendo que se está en un caso en donde puede haber condensado: en el límite termodinámico, ¿cuál es el valor crítico del parámetro v/λ^d a partir del cual es $f > 0$?
- j) Asumiendo que se está en un caso en donde puede haber condensado en el límite termodinámico, encontrar la fracción de partículas en el estado fundamental como función del parámetro v/λ^d . Suponer que v está fijo y escribir función de la temperatura. Graficar para $d = 3$ y $n = 2$.
- k) En la mayoría de los libros se encuentran las siguientes fórmulas, válidas en tres dimensiones y para $\epsilon = p^2/2m$,

$$\frac{C_V}{kN} = \begin{cases} \frac{15}{4} \frac{g_{5/2}(z)}{g_{3/2}(z)} - \frac{9}{4} \frac{g_{3/2}(z)}{g_{1/2}(z)}, & \frac{v}{\lambda^3} > \left(\frac{v}{\lambda^3}\right)_{\text{crit}}, \\ \frac{15}{4} \frac{v}{\lambda^3} g_{5/2}(1), & \frac{v}{\lambda^3} < \left(\frac{v}{\lambda^3}\right)_{\text{crit}}. \end{cases}$$

Encontrar la generalización para bosones en una caja de d dimensiones y con $\epsilon = \alpha p^n$, asumiendo que se está en un caso en donde puede haber condensado.

La función de partición

La función de partición en el ensamble gran canónico para un gas de bosones de espín s , contenido en una caja cúbica de volumen V , con condiciones de contorno periódicas sobre la función de onda de una partícula y relación de dispersión $\epsilon(\mathbf{p}) = \alpha p^n$, es

$$\log \mathcal{Z} = -(2s + 1) \sum_{\mathbf{q} \in \mathbb{Z}^d} \log \left[1 - z \exp \left(-\beta \frac{\alpha \hbar^n}{V^{n/d}} |\mathbf{q}|^n \right) \right]. \quad (1)$$

Esto asume que siguen valiendo las condiciones de cuantización usuales sobre el impulso,

$$\mathbf{p} = \frac{\hbar}{V^{1/d}} \mathbf{q}, \quad (2)$$

donde $\mathbf{q} = \{q_1, \dots, q_d\}$ pertenece a \mathbb{Z}^d . Por simplicidad, tomaremos $s = 0$. Al pasar de sumas a integrales, hay que conservar aparte el término del estado fundamental,

$$\begin{aligned} \log \mathcal{Z} &= -\log(1 - z) - \int d^d \mathbf{q} \log \left[1 - z \exp \left(-\beta \frac{\alpha \hbar^n}{V^{n/d}} |\mathbf{q}|^n \right) \right] \\ &= -\log(1 - z) - \frac{V}{\hbar^d} \int d^d \mathbf{p} \log(1 - z e^{-\beta \alpha p^n}). \end{aligned} \quad (3)$$

En coordenadas esféricas es

$$\int d^d \mathbf{p} \rightarrow \int d\Omega_d \int dp p^{d-1}. \quad (4)$$

Como nada depende de la dirección del impulso,

$$\int d\Omega_d \int_0^\infty dp p^{d-1} \rightarrow \Omega_d \int_0^\infty dp p^{d-1}. \quad (5)$$

Haciendo el cambio de variables $x = \beta \alpha p^n$, queda

$$dp p^{d-1} = \frac{1}{n(\beta \alpha)^\nu} x^{\nu-1}, \quad (6)$$

donde $\nu = d/n$. Luego,

$$\log \mathcal{Z} = -\log(1-z) - \frac{\Omega_d}{n(\beta \alpha)^\nu} \frac{V}{h^d} \int_0^\infty dx x^{\nu-1} \log(1 - ze^{-x}). \quad (7)$$

El procedimiento habitual en este punto es integrar por partes,

$$-\int_0^\infty dx x^{\nu-1} \log(1 - ze^{-x}) = -\frac{1}{\nu} x^\nu \log(1 - ze^{-x}) \Big|_0^\infty + \frac{1}{\nu} \int_0^\infty dx \frac{x^\nu}{z^{-1}e^x - 1}. \quad (8)$$

Cuando $x \rightarrow \infty$, el límite requiere algún cuidado. Para $x \gg 1$,

$$\log(1 - ze^{-x}) \simeq -ze^{-x}. \quad (9)$$

Luego, cuando $x \rightarrow \infty$, $x^\nu \log(1 - ze^{-x}) \rightarrow 0$. Así,

$$\log \mathcal{Z} = -\log(1-z) + \frac{\Omega_d}{d(\beta \alpha)^\nu} \frac{V}{h^d} \int_0^\infty dx \frac{x^\nu}{z^{-1}e^x - 1}. \quad (10)$$

Las funciones g_ν se definen como

$$g_\nu(z) = \frac{1}{\Gamma(\nu)} \int_0^\infty dx \frac{x^{\nu-1}}{z^{-1}e^x - 1}. \quad (11)$$

Finalmente,

$$\log \mathcal{Z} = -\log(1-z) + \frac{\Omega_d \Gamma(\nu+1)}{d(\beta \alpha)^\nu} \frac{V}{h^d} g_{\nu+1}(z). \quad (12)$$

Recordando que

$$\Omega_d = \frac{2\pi^{d/2}}{\Gamma(d/2)}, \quad (13)$$

y usando que $x\Gamma(x) = \Gamma(x+1)$, resulta

$$\frac{\Omega_d \Gamma(\nu+1)}{d(\beta \alpha)^\nu} \frac{V}{h^d} = \frac{2}{n} \frac{\Gamma(\nu)}{\Gamma(\frac{d}{2})} \left(\frac{\pi^{n/2}}{\alpha \beta h^n} \right)^\nu V. \quad (14)$$

Lo que multiplica a V tiene unidades volumen⁻¹, y es lo que en este problema hace las veces de longitud de onda térmica^{-d},

$$\lambda^d = \frac{n}{2} \frac{\Gamma(\frac{d}{2})}{\Gamma(\nu)} \left(\frac{\alpha \beta h^n}{\pi^{n/2}} \right)^\nu. \quad (15)$$

Cuando $\alpha = 1/2m$, $n = 2$ y $d = 3$ se recupera el resultado usual,

$$\lambda^3 = \left(\frac{\beta h^2}{2\pi m} \right)^{3/2}. \quad (16)$$

En definitiva, la función de partición se escribe de una manera muy simple:

$$\log \mathcal{Z} = -\log(1 - z) + \frac{V}{\lambda^d} g_{\nu+1}(z). \quad (17)$$

El valor máximo de la fugacidad

Veamos ahora qué valores puede tomar z . Las restricciones sobre z vienen del hecho de que los números de ocupación no pueden ser negativos, ni tampoco sobrepasar el valor total del número de partículas,

$$0 \leq n(\epsilon) \leq N. \quad (18)$$

Cada estado con energía ϵ tiene un número de ocupación

$$n(\epsilon) = \frac{z}{e^{\beta\epsilon} - z}. \quad (19)$$

La fugacidad es, por definición, mayor o igual que cero. Por lo tanto, si $n(\epsilon) \geq 0$ para todo ϵ , el valor de la fugacidad está limitado por el mínimo valor de la energía,

$$z \leq e^{\beta\epsilon_{\min}}. \quad (20)$$

Cuando la energía es αp^n , y p puede tomar el valor 0, la fugacidad tiene que ser menor o igual que uno, $z \leq 1$.

Pero existe otra limitación: como ya dijimos, el número medio de partículas en un dado estado no puede ser mayor que el número total de partículas,

$$n(\epsilon) \leq N. \quad (21)$$

Es decir, para todo $\epsilon \geq 0$,

$$\frac{z}{e^{\beta\epsilon} - z} \leq N. \quad (22)$$

Puesto que el estado fundamental es *siempre* el que tiene el mayor número de partículas, la condición más restrictiva sobre z se obtiene evaluando en $\epsilon = 0$,

$$\frac{z}{1 - z} \leq N \Rightarrow (N + 1)z \leq N. \quad (23)$$

Otra forma más directa de verlo es simplemente escribiendo la desigualdad (22) como

$$(N + 1)z \leq e^{\beta\epsilon} N. \quad (24)$$

La cota es mínima cuando ϵ toma su valor mínimo. De manera que

$$(N + 1)z \leq N. \quad (25)$$

Esto implica que el valor máximo de la fugacidad está dado por

$$z_{\max} = \frac{N}{N + 1}. \quad (26)$$

Debe ser entonces $0 \leq z \leq z_{\max} < 1$. Esto acota el valor de z , pero no necesariamente dice que z pueda tomar el valor z_{\max} . Cuando $N \gg 1$,

$$z_{\max} \simeq 1 - \frac{1}{N}. \quad (27)$$

El condensado

La ecuación que determina si hay o no transición de fase es la que da el número de partículas en términos del volumen, de la temperatura y de la fugacidad:

$$N = z \frac{\partial \log \mathcal{Z}}{\partial z} = \frac{z}{1-z} + \frac{V}{\lambda^d} z g'_{\nu+1}(z). \quad (28)$$

Las funciones g_ν satisfacen $z g'_\nu(z) = g_{\nu-1}(z)$. Luego,

$$N = \frac{z}{1-z} + \frac{V}{\lambda^d} g_\nu(z). \quad (29)$$

Más que una ecuación para N , esta ecuación determina z en función de N , V y T . Es más ilustrativo reescribirla en términos del volumen por partícula $\nu = V/N$. Dividiendo por N ,

$$1 = \frac{1}{N} \frac{z}{1-z} + \frac{\nu}{\lambda^d} g_\nu(z). \quad (30)$$

La fracción de partículas en el estado fundamental es

$$\frac{N_0}{N} = \frac{1}{N} \frac{z}{1-z}, \quad (31)$$

y la fracción en los estados excitados,

$$\frac{N_{\text{exc}}}{N} = \frac{\nu}{\lambda^d} g_\nu(z). \quad (32)$$

La existencia de la transición de fase y todo el argumento acerca de la aparición del condensado dependen de manera crucial del límite termodinámico. En el límite termodinámico, N y V tienden a infinito, pero ν se mantiene finito. La fracción de partículas en los estados excitados depende de la cantidad intensiva ν , de modo que no hay razones para suponer que en el límite termodinámico esta fracción tenga un comportamiento anómalo. Por el contrario, pareciera que, en ese límite, la fracción de partículas en el estado fundamental tiende a cero, y que el término asociado al estado fundamental pudiera omitirse en la Ec. (30). Si tal fuera el caso, la fugacidad siempre quedaría determinada por

$$1 = \frac{\nu}{\lambda^d} g_\nu(z). \quad (!)$$

Esta ecuación no es en sí misma absurda o inconsistente y, en algunos casos, según veremos, es válida. La pregunta es si existe algún régimen en el que la fracción de partículas en el estado fundamental no se anule en el límite termodinámico y en el que la fugacidad no esté determinada por la ecuación anterior. Con la Ec. (30) a la vista, es claro que si, por ejemplo, $z < \frac{1}{2}$, en el límite termodinámico, la fugacidad estará determinada exactamente por la ecuación anterior. El valor

$\frac{1}{2}$ no tiene nada de especial. Lo mismo sería cierto si hubiéramos dicho $z < \frac{9}{10}$ o $z < \frac{999}{1000}$. ¿Qué tan lejos podemos seguir? Tiene que resultar evidente que lo que hay que analizar con cuidado es qué tan pequeño puede ser el valor de $1 - z$ comparado con N^{-1} .

El argumento informal

Un indicio de que es posible que exista una fracción finita de partículas en el estado fundamental en el límite termodinámico, y quizá la forma más intuitiva de entender la condensación de Bose–Einstein, es que, si $\nu > 1$, las funciones $g_\nu(z)$ son funciones crecientes y acotadas en el intervalo $0 \leq z \leq 1$. Esto significa que

$$\frac{N_{\text{exc}}}{N} \leq \frac{\nu}{\lambda^d} g_\nu(1). \quad (33)$$

Si $(\nu/\lambda^d)g_\nu(1) > 1$, la ecuación anterior no informa nada nuevo. Pero si

$$\frac{\lambda^d}{\nu} > g_\nu(1), \quad (34)$$

la fracción de partículas en los estados excitados es menor que uno. Necesariamente el resto de las partículas tiene que estar en el estado fundamental, de modo que, incluso en el límite termodinámico, z tiene que tomar valores tales que la fracción

$$\frac{N_0}{N} = \frac{1}{N} \frac{z}{1-z} \quad (35)$$

sea finita, aunque N tienda a infinito. En otras palabras: si, fijados V y λ , el número de partículas en los estados excitados está acotado, entonces, en el límite termodinámico, en algún momento se producirá una transición de fase en donde el estado fundamental contendrá una fracción finita de las partículas. Este es, muy brevemente justificado y, acaso de manera suficiente, el criterio para que exista el condensado.

La Ec. (33) impone un valor máximo sobre el número de partículas en los estados excitados únicamente en los casos en los que $g_\nu(1)$ sea finito. Pero si $g_\nu(1)$ diverge, no hay ningún límite para el número de partículas que puede haber en los estados excitados. En ese caso no habrá transición de fase. De hecho, si $\nu \leq 1$, las funciones $g_\nu(z)$ divergen cuando $z \rightarrow 1^-$.

Esta es la justificación usual que se da en los libros para la existencia del condensado de Bose–Einstein, y así fue enunciada originalmente por Einstein[†]. Pero es conveniente, al menos una vez, formalizar estos argumentos de manera más detallada.

El argumento formal

La fracción de partículas en el estado fundamental está dada por la Ec. (35). Cuando $N \gg 1$, a menos que z tome un valor muy cercano a uno, la fracción será despreciable. Si sucediera que $1 - z \sim N^{-1}$, entonces, al hacer tender N a infinito, la fracción de partículas en el estado fundamental tendería a un valor finito. Por lo que vimos antes, sabemos que el valor máximo de z cuando $N \gg 1$ es $z_{\text{max}} \simeq 1 - N^{-1}$. De modo que no hay, en principio, una razón por la cual z

[†]Link al paper.

no pueda acercarse a 1 a una distancia del orden de N^{-1} . La cuestión se traduce en si es posible alcanzar esos valores de z para temperaturas distintas de cero y densidades finitas. Si uno baja la temperatura, más partículas empiezan a poblar los estados de menor energía, porque es menos probable que una partícula ocupe estados excitados. ¿Es posible bajar tanto la temperatura, sin llegar al cero absoluto, de forma que $1 - z$ sea de orden N^{-1} y entonces la fracción de partículas en el estado fundamental no sea cero en el límite termodinámico?

La insistencia con el límite termodinámico tiene dos razones principales. En primer lugar, sólo es posible tener una transición de fase en el límite termodinámico. Las transiciones de fase se caracterizan por la existencia de singularidades en las funciones termodinámicas. Mientras N y V sean finitos, ninguna de las funciones termodinámicas puede desarrollar singularidades. Basta pensar en la función de partición canónica: es una suma de funciones analíticas con un número finito de términos. Si N tiende a infinito, entonces la función de partición canónica no tiende necesariamente a una función analítica. La otra razón para estudiar el límite termodinámico es meramente práctica: es más sencillo analizar el límite termodinámico que el caso de un número finito de partículas y , además, muchas situaciones experimentales se aproximan bien por este límite. Muchas otras no, y entonces puede que ni siquiera sea válido pasar de sumas a integrales.

El objetivo es ver si es posible tener una fracción no despreciable de partículas en el estado fundamental en el límite termodinámico, a densidades y temperaturas finitas. Primero supongamos que $N \gg 1$, pero finito, y que hay una fracción $f \geq 0$ de partículas en el estado fundamental,

$$\frac{N_0}{N} = f. \quad (36)$$

Podríamos decir $f = \frac{1}{2}$, o $f = 10^{-2}$, o $f = 10^{-6}$. La idea es que no sea $f = 10^{-23}$. En general, a partir de la Ec. (35),

$$f = \frac{1}{N} \frac{z}{1-z} \Rightarrow z = \frac{Nf}{1+Nf} \simeq 1 - \frac{1}{Nf}. \quad (37)$$

Entonces, la Ec. (30),

$$1 = \frac{1}{N} \frac{z}{1-z} + \frac{v}{\lambda^d} g_v(z), \quad (38)$$

se lee como

$$1 = f + \frac{v}{\lambda^d} g_v \left(1 - \frac{1}{Nf} \right). \quad (39)$$

Habiendo supuesto un valor de z tal que la fracción de partículas en el fundamental es f , la expresión anterior puede pensarse como una ecuación para v/λ^d . El valor de v/λ^d que hace que la fracción de partículas en el fundamental sea f es

$$\frac{v}{\lambda^d} = \frac{1-f}{g_v \left(1 - \frac{1}{Nf} \right)}. \quad (40)$$

Debido a que $\lambda^d = \gamma T^{-\nu}$ resulta

$$\nu T^\nu = \frac{\gamma(1-f)}{g_\nu \left(1 - \frac{1}{Nf}\right)}. \quad (41)$$

La constante de proporcionalidad, Ec. (15), es

$$\gamma = \frac{n \Gamma\left(\frac{d}{2}\right) \alpha^\nu h^d}{2 \Gamma\left(\frac{d}{n}\right) k^\nu \pi^{d/2}}. \quad (42)$$

Mientras la temperatura y el volumen por partícula determinados por estas ecuaciones no sean cero, en principio es posible poblar el fundamental con una fracción f de las partículas. Si N es finito, eso siempre es posible: la Ec. (41) da un valor finito para νT^ν . Pero aquí es donde entra el límite termodinámico. Una vez fijada la fracción f , si $N \rightarrow \infty$, el valor del producto νT^ν necesario para tener una fracción f de partículas en el estado fundamental es

$$\nu T^\nu = \gamma(1-f) \lim_{N \rightarrow \infty} \left[g_\nu \left(1 - \frac{1}{Nf}\right) \right]^{-1} = \gamma(1-f) \lim_{z \rightarrow 1^-} \left[g_\nu(z) \right]^{-1}. \quad (43)$$

Si $g_\nu(z)$ tiene un límite finito cuando $z \rightarrow 1^-$, entonces la ecuación anterior da un valor distinto de cero para el producto νT^ν ,

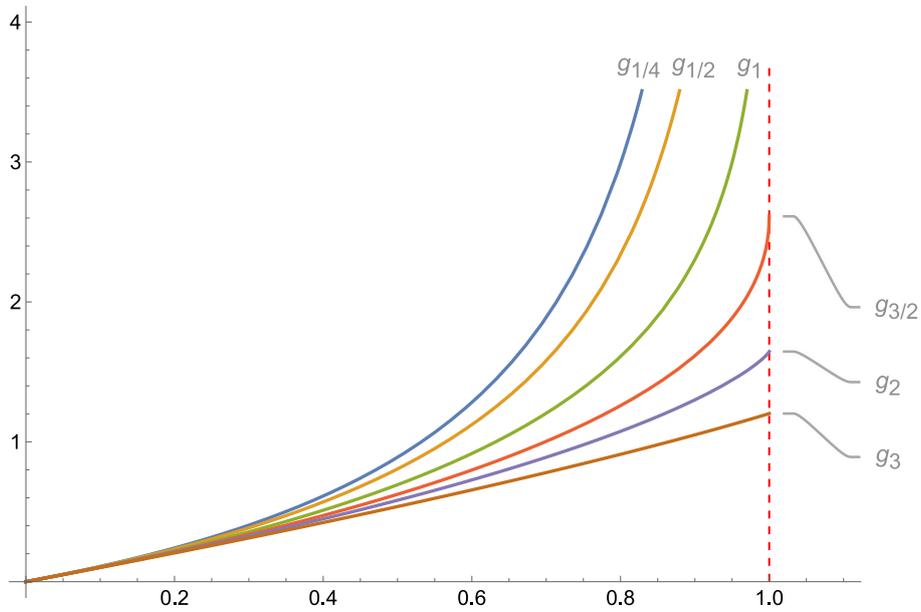
$$\nu T^\nu = \frac{\gamma(1-f)}{g_\nu(1)}. \quad (44)$$

Pero si $g_\nu(z)$ tiende a infinito para $z \rightarrow 1^-$, entonces, en el límite termodinámico, será imposible tener una fracción f no nula de partículas en el estado fundamental, salvo que $\nu T^\nu = 0$.

Esto proporciona el criterio para decir si es o no es posible tener condensado a temperaturas y densidades finitas en el límite termodinámico. Todo se reduce a saber cuál es el comportamiento de las funciones $g_\nu(z)$ para $z \rightarrow 1^-$. Si $\nu \leq 1$, las funciones g_ν divergen cuando $z \rightarrow 1^-$. Si $\nu > 1$, tienen un límite finito, dado por la función zeta de Riemann,

$$g_\nu(1) = \zeta(\nu), \quad \nu > 1. \quad (45)$$

Por lo tanto, si $\nu > 1$ podrá haber condensado en el límite termodinámico, mientras que si $\nu \leq 1$ eso será imposible. La figura muestra los gráficos de las funciones g_ν para varios valores de ν .



La fracción de partículas en el condensado

Reescribamos la Ec. (44) como

$$f = 1 - \frac{\nu}{\lambda^d} g_\nu(1). \quad (46)$$

Si $\nu/\lambda^d < 1/g_\nu(1)$, la fracción de partículas en el estado fundamental es mayor que cero. Si $\nu/\lambda^d > 1/g_\nu(1)$, obtenemos un resultado negativo para f , lo que contradice la hipótesis de partida. Por lo tanto, en esa situación, no puede haber condensado. Vemos entonces que ocurre una transición en el comportamiento de la fracción de partículas en el estado fundamental justo cuando $\nu/\lambda^d = 1/g_\nu(1)$. Es natural decir que éste es el valor crítico del parámetro ν/λ^d ,

$$\left(\frac{\nu}{\lambda^d}\right)_c = \frac{1}{g_\nu(1)}. \quad (47)$$

Reescrito en términos de la temperatura, la condición crítica es

$$(\nu T^\nu)_c = \frac{\gamma}{g_\nu(1)}. \quad (48)$$

En tres dimensiones y para partículas con $\epsilon(\mathbf{p}) = p^2/2m$, resulta

$$(\nu T^{3/2})_c = \frac{1}{\zeta(\frac{3}{2})} \left(\frac{h^2}{2\pi m k}\right)^{3/2}. \quad (49)$$

Para tener una idea de las temperatura críticas, consideremos He^4 cerca del cero absoluto. Su densidad ronda los $0,14 \text{ g cm}^{-3}$; su masa es de alrededor de 4 unidades atómicas, $m \approx 6,65 \times 10^{-24} \text{ g}$. Para estos valores, resulta $T \approx 3 \text{ K}$.

En definitiva, cuando $\nu > 1$, la fracción de partículas en la fase condensada es

$$f = \begin{cases} 0, & \text{si } \frac{\nu}{\lambda^d} > \frac{1}{g_\nu(1)}; \\ 1 - \frac{\nu}{\lambda^d} g_\nu(1), & \text{si } \frac{\nu}{\lambda^d} \leq \frac{1}{g_\nu(1)}. \end{cases} \quad (50)$$

Puesto que

$$g_\nu(1) = \left(\frac{\lambda^d}{\nu} \right)_c, \quad (51)$$

cuando hay condensado,

$$f = 1 - \frac{\nu/\lambda^d}{(\nu/\lambda^d)_c}. \quad (52)$$

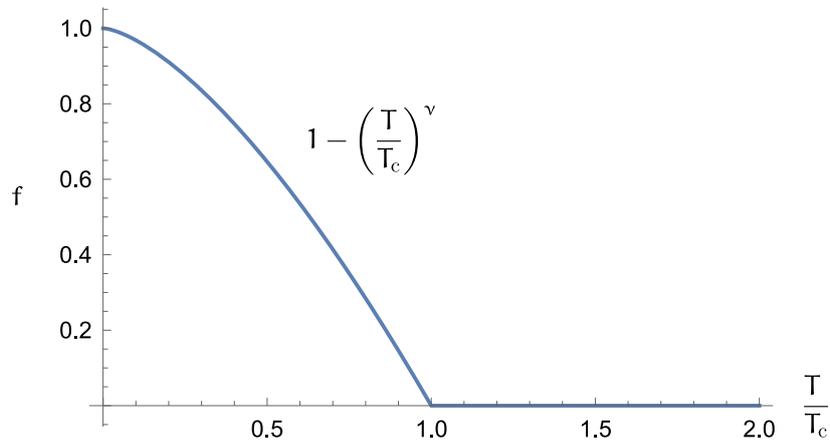
Si fijamos el valor de ν y variamos la temperatura,

$$f = 1 - \left(\frac{T}{T_c} \right)^\nu, \quad (53)$$

con

$$T_c = \left[\frac{\gamma}{\nu g_\nu(1)} \right]^{1/\nu}, \quad (54)$$

donde γ está dada por la Ec. (42). La siguiente figura muestra f como función de la temperatura.



El argumento informal visto retrospectivamente

Según señalamos antes, uno suele pensar la condición crítica como la condición que señala cuál es el máximo número de partículas que puede haber en los estados excitados. Como las funciones $g_\nu(z)$ son crecientes en el intervalo entre 0 y 1, pero acotadas si $\nu > 1$, si se fija el valor de V/λ^d , los estados excitados no pueden contener un número arbitrariamente grande de partículas, sino que este número está acotado por $N_{\max} = (V/\lambda^d) g_\nu(1)$. Cuando el número de partículas en el sistema es igual a N_{\max} , se obtiene la condición crítica:

$$N = \frac{V}{\lambda^d} g_\nu(1). \quad (55)$$

Una vez sobrepasado este valor de N , las partículas en exceso van a parar al estado fundamental. Lo que este argumento no explica es por qué sólo llegado a este punto hay una fracción finita de partículas en el estado fundamental. Es el costo de tener una explicación demasiado simple.

Gas bidimensional

Para el gas bidimensional con $\epsilon(\mathbf{p}) = p^2/2m$, la Ec. (38) se lee como

$$1 = \frac{1}{N} \frac{z}{1-z} + \frac{a}{\lambda^2} g_1(z), \quad (56)$$

donde a es el área por partícula; además, $a/\lambda^2 \propto aT$. En este caso, $\nu = 1$. La función $g_1(z)$ diverge cuando $z \rightarrow 1^-$, de manera que, en el límite termodinámico, la fracción de partículas en el estado fundamental siempre es cero. Sin embargo, hay que hacer algunos reparos: el parámetro aT capaz de producir una fracción finita de partículas en el estado fundamental es cero en el límite termodinámico, pero la forma en que se aproxima a cero cuando $N \rightarrow \infty$ es extremadamente lenta. La función g_1 es una de las pocas que puede escribirse en términos de funciones elementales,

$$g_1(z) = \frac{1}{\Gamma(1)} \int_0^\infty dx \frac{1}{z^{-1}e^x - 1} = \int_0^\infty dx \frac{ze^{-x}}{1 - ze^{-x}} = \log(1 - ze^{-x}) \Big|_0^\infty = -\log(1 - z). \quad (57)$$

Como antes, supongamos que en el estado fundamental hay una fracción f del total de partículas. Siguiendo los mismos pasos de la sección anterior, deberían demostrar que eso es posible si

$$aT = \frac{h^2}{2\pi mk} \frac{(1-f)}{\log Nf}. \quad (58)$$

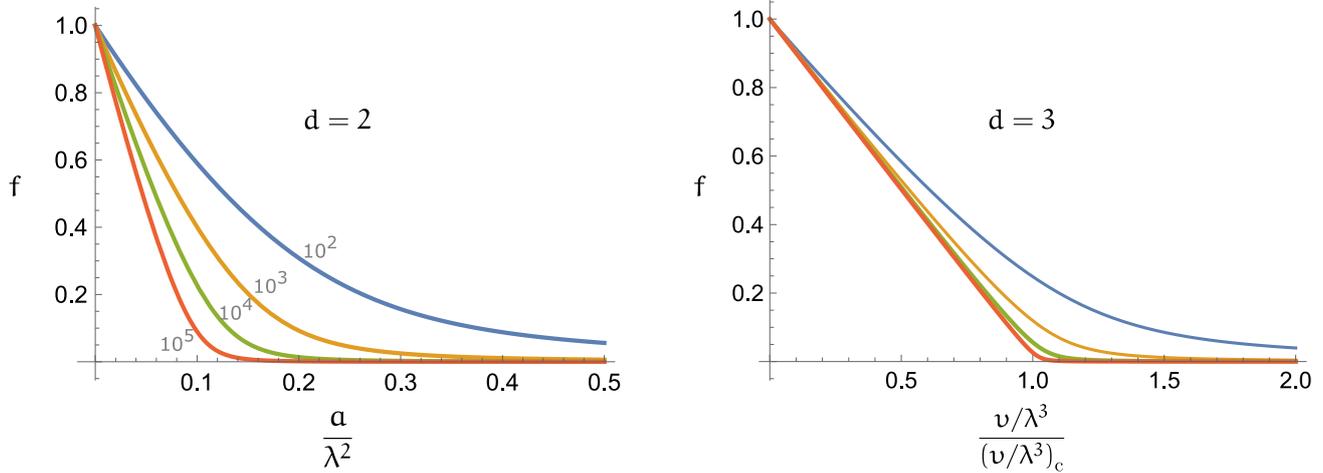
Para f de orden 1,

$$aT \sim \frac{h^2}{2\pi mk \log N}. \quad (59)$$

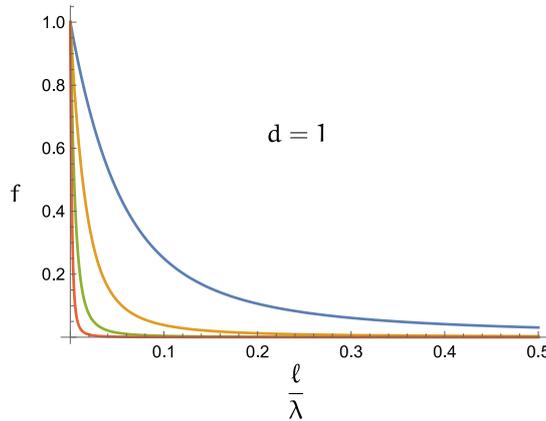
Es cierto que $\log N$ tiende a infinito para $N \rightarrow \infty$ y que entonces $aT \rightarrow 0$. Pero, ¿cuánto puede valer N realmente en la práctica? Si la Tierra estuviera hecha de átomos de He^4 , habría alrededor de 10^{50} partículas. ¿Cuánto es el logaritmo de 10^{50} ? Respuesta: un mero 100. Se ve entonces que es muy difícil huir de los efectos de tamaño finito en sistemas de dos dimensiones. Si fuera posible realizar en el laboratorio uno de estos experimentos, se observaría una fracción apreciable de partículas en el fundamental para temperaturas del orden de 1/10 a 1/100 veces la temperatura de los sistemas tridimensionales. Quien puede enfriar algo a 3 K también puede enfriarlo a 0,3 K. Con un límite termodinámico tan lejos de las situaciones realizables, no se observarían discontinuidades ni cambios abruptos en las derivadas de las funciones termodinámicas. Respecto al caso tridimensional, todo sería más suave. No se observaría una verdadera transición de fase, pero eso no impediría la formación del condensado.

En la siguiente figura, en el gráfico de la izquierda se muestra la fracción de partículas en el estado fundamental en función del parámetro a/λ^2 . Cada curva corresponde a un valor particular de N , desde 10^2 hasta 10^5 . No puede negarse que hay condensado, aunque, a medida

que aumenta N , la fracción condensada se vuelve apreciable para valores cada vez menores de a/λ^2 . En el gráfico de la derecha, se muestra el caso $d = 3$. Aquí es notable cómo las curvas tienden a una curva con un punto singular. El parámetro crítico indicado en esta figura es el calculado en el límite termodinámico. En el caso bidimensional, la sucesión de curvas no tiende a ninguna función, ni indica la existencia de un valor crítico de a/λ^2 .



Compárese con el caso unidimensional, asociado a las funciones $g_{1/2}(z)$, cuya divergencia cuando $z \rightarrow 1^-$ es más pronunciada, $g_{1/2}(z) \sim (1-z)^{-1/2}$.



La fugacidad como función de λ^d/ν

Cuando el número de partículas es finito, z es una función continua y diferenciable. En el límite termodinámico, z como función de λ^d/ν sigue siendo una función continua, pero su derivada puede desarrollar una singularidad en el valor crítico de λ^d/ν . Por encima del valor crítico de λ^d/ν , la fugacidad es uno. Por debajo de ese valor crítico, la fugacidad está determinada por

$$1 = \frac{\nu}{\lambda^3} g_\nu(z). \quad (60)$$

Si queremos graficar z como función de T , en lugar de invertir la función g_ν , lo que podemos hacer es graficar T como función de z y reflejar el gráfico para intercambiar los ejes. Fijemos ν y eliminémoslo mediante la condición crítica,

$$\frac{\nu}{\lambda_c^d} = \frac{1}{g_\nu(1)}. \quad (61)$$

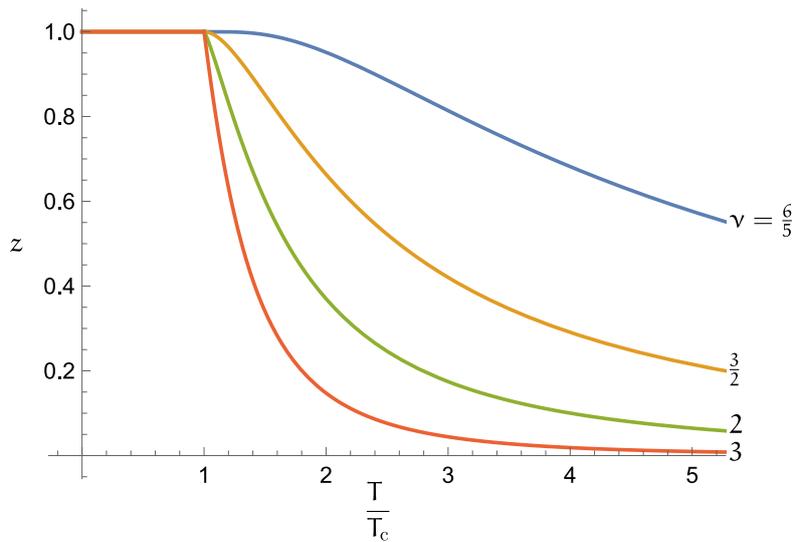
Entonces,

$$\frac{\lambda_c^d}{\lambda^d} = \frac{g_\nu(1)}{g_\nu(z)}. \tag{62}$$

Pero $\lambda^d \propto T^{-\nu}$. Por lo tanto,

$$\frac{T}{T_c} = \left[\frac{g_\nu(1)}{g_\nu(z)} \right]^{1/\nu}. \tag{63}$$

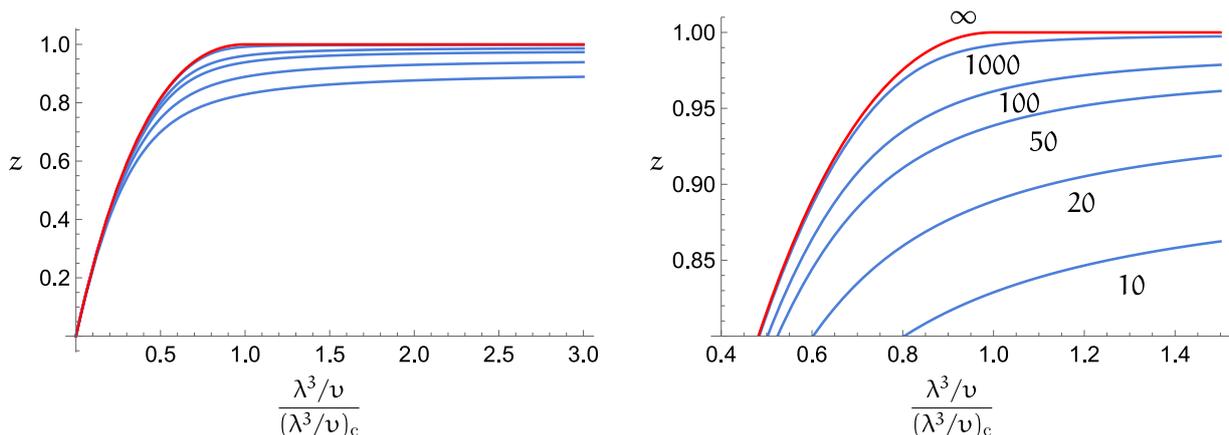
Esta es la función que debemos graficar, con los ejes intercambiados. La siguiente figura muestra la fugacidad como función de T para algunos valores de ν mayores que uno.



Ahora bien, para un sistema con un número finito de partículas, no existe transición de fase y la fugacidad está determinada por la ecuación

$$1 = \frac{1}{N} \frac{z}{1-z} + \frac{\nu}{\lambda^d} g_\nu(z). \tag{64}$$

La solución numérica de la Ec. (64) permite observar la aparición gradual de la singularidad. Los siguientes gráficos representan la solución de la Ec. (64), $z(N, \lambda^d/\nu)$, para $\nu = 3/2$. En los gráficos, N es un parámetro. La curva roja es la solución cuando $N \rightarrow \infty$. Las curvas azules son para N entre 10 y 1000. A la derecha se grafica la zona crítica en detalle y se muestran los valores de N de cada una de las curvas intermedias.



La energía

Pasemos ahora al cálculo de la energía y del calor específico. Supondremos que estamos en el caso en el que existe un parámetro crítico $(\nu/\lambda^d)_c$ finito, es decir, supondremos que el sistema tiene una transición de fase. Con la Ec. (17) a la vista,

$$\log \mathcal{Z} = -\log(1-z) + \frac{V}{\lambda^d} g_{\nu+1}(z), \quad (65)$$

la energía media es

$$U = -\frac{\partial \log \mathcal{Z}}{\partial \beta} = \frac{\partial}{\partial \beta} \log(1-z) + \frac{\nu}{\beta} \frac{V}{\lambda^d} g_{\nu+1}(z) = \nu \frac{V}{\lambda^d} kT g_{\nu+1}(z). \quad (66)$$

Está claro que aquí no es que hallamos omitido el estado fundamental, sino que la derivada respecto de β del término $\log(1-z)$ es cero, porque no hay nada allí que dependa de β . La ecuación anterior no presupone haber tomado el límite termodinámico, pero, contrariamente a lo que pasaba con la ecuación para el número de partículas, no hay ninguna dificultad en tomar ese límite. En ese límite, es más apropiado escribir la energía por partícula,

$$\frac{U}{N} = \nu \frac{\nu}{\lambda^d} kT g_{\nu+1}(z). \quad (67)$$

Entonces, ya en el límite termodinámico, por debajo de la temperatura crítica, $z = 1$, y la energía está dada por

$$\frac{U}{N} = \nu \frac{\nu}{\lambda^d} kT g_{\nu+1}(1). \quad (68)$$

La energía se comporta como $T^{\nu+1}$. Fijado ν , la condición crítica se lee como

$$\frac{\nu}{\lambda_c^d} = \frac{1}{g_\nu(1)}. \quad (69)$$

Usando este resultado en la Ec. (68) para eliminar ν ,

$$\frac{U}{NkT_c} = \nu \frac{\lambda_c^d}{\lambda^d} \frac{T}{T_c} \frac{g_{\nu+1}(1)}{g_\nu(1)}. \quad (70)$$

Pero $\lambda^d \propto T^{-\nu}$, entonces,

$$\frac{U}{NkT_c} = \nu \left(\frac{T}{T_c} \right)^{\nu+1} \frac{g_{\nu+1}(1)}{g_\nu(1)}. \quad (71)$$

En esta región, la función $U(T)$ puede graficarse inmediatamente.

Por encima de la temperatura crítica, las cosas son más complicadas, porque no tenemos una forma sencilla de calcular $z(T)$. De todas maneras, no es difícil graficar $U(T)$ paramétricamente, usando z como parámetro. Es decir, necesitamos escribir $T(z)$ y $U(z)$. Por un lado, tenemos la Ec. (63), que da T como función de z ,

$$\frac{T}{T_c} = \left[\frac{g_\nu(1)}{g_\nu(z)} \right]^{1/\nu}. \quad (72)$$

Por otro lado, la energía como función de z es

$$\frac{U}{N} = \nu \frac{v}{\lambda^d} kT g_{\nu+1}(z). \quad (73)$$

Por encima de la temperatura crítica,

$$1 = \frac{v}{\lambda^d} g_\nu(z). \quad (74)$$

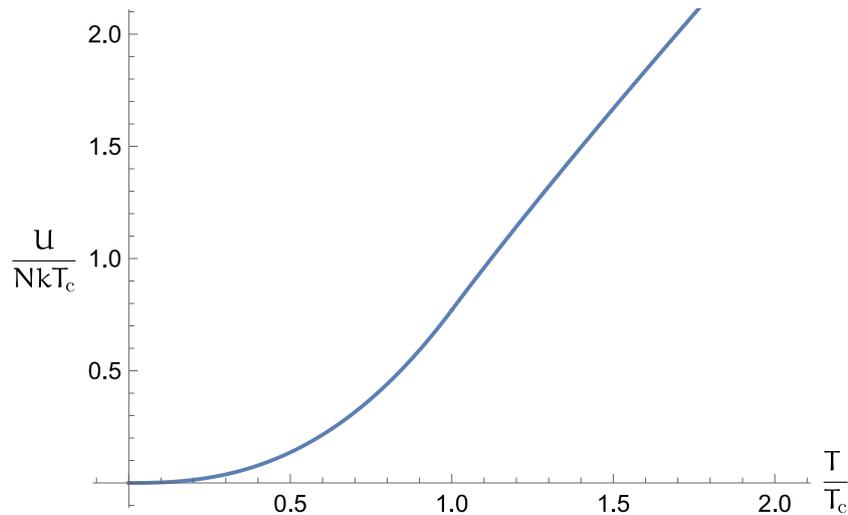
Luego,

$$\frac{U}{NkT_c} = \nu \frac{T}{T_c} \frac{g_{\nu+1}(z)}{g_\nu(z)}. \quad (75)$$

Finalmente, la forma paramétrica de definir la función $U(T)$ es

$$\begin{cases} \frac{T}{T_c} = \left[\frac{g_\nu(1)}{g_\nu(z)} \right]^{1/\nu}, \\ \frac{U}{NkT_c} = \nu \frac{T}{T_c} \frac{g_{\nu+1}(z)}{g_\nu(z)}. \end{cases} \quad (76)$$

La siguiente figura ilustra el caso usual, donde $\nu = 3/2$.



Esta función es continua y aparentemente tiene derivada continua. Eso sólo se comprobará luego de calcular el calor específico.

El calor específico

Para calcular el calor específico en el caso general, se parte de la ecuación para la energía, sin haber impuesto aún el límite termodinámico:

$$U = \nu \frac{V}{\lambda^d} kT g_{\nu+1}(z). \quad (77)$$

El calor específico es la derivada de U respecto de T a N y V constantes, de manera que la fugacidad entorpece las cosas en esta ecuación. Al derivar respecto de T hay que considerar que

z es una función de T , V y N :

$$\frac{C_V}{k} = \frac{1}{k} \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_{V,N} = \nu(\nu+1) \frac{V}{\lambda^d} g_{\nu+1}(z) + \nu T \frac{V}{\lambda^d} g'_{\nu+1}(z) \left(\frac{\partial z}{\partial T} \right)_{V,N}. \quad (78)$$

Para escribir el primer término se usó que $\lambda^d \propto T^{-\nu}$. La derivada de z respecto de la temperatura se calcula diferenciando la Ec. (30),

$$1 = \frac{1}{N} \frac{z}{1-z} + \frac{\nu}{\lambda^d} g_\nu(z). \quad (79)$$

Como regla general, el límite termodinámico siempre tiene que tomarse al final del cálculo, aunque uno estaría tentado de decir que, si hay condensado, $z = 1$ y su derivada debería ser cero. Veremos que eso en verdad ocurre. Puesto que interesa el caso en que N y V se mantienen constantes, derivando la ecuación anterior respecto de T resulta

$$0 = \frac{1}{N} \frac{z'}{(1-z)^2} + \frac{\nu}{\lambda^d} g'_\nu(z) z' + \frac{\nu}{T} \frac{\nu}{\lambda^d} g_\nu(z), \quad (80)$$

donde z' es la derivada de z respecto de T a V y N constantes. Luego, usando que $g'_\nu = z^{-1} g_{\nu-1}$, se obtiene

$$\frac{T}{z} z' = -\nu g_\nu(z) \left[\frac{\lambda^d}{\nu N} \frac{z}{(1-z)^2} + g_{\nu-1}(z) \right]^{-1}. \quad (81)$$

En términos de la fracción de partículas en el estado fundamental,

$$f = \frac{1}{N} \frac{z}{1-z}, \quad (82)$$

resulta

$$\frac{T}{z} z' = -\nu g_\nu(z) \left[\frac{\lambda^d}{z\nu} N f^2 + g_{\nu-1}(z) \right]^{-1}. \quad (83)$$

Cuando $N \gg 1$, la fracción de partículas en el condensado es de orden N^{-1} , a menos que z difiera de 1 en cantidades también de orden N^{-1} . Esto quiere decir que el producto Nf^2 es de orden N^{-1} si no hay condensado y de orden N si lo hay. Al tomar $N \rightarrow \infty$, en el primer caso se obtiene

$$\frac{T}{z} z' \rightarrow -\nu \frac{g_\nu(z)}{g_{\nu-1}(z)}. \quad (84)$$

En el otro caso, resulta

$$\frac{T}{z} z' \rightarrow 0, \quad (85)$$

que era lo que esperábamos, ya que si hay condensado, en el límite termodinámico es $z = 1$. Dicho sea de paso, z' es discontinua si $\nu \leq 2$. Así, por ejemplo, en el caso usual, z es continua y tiene derivada continua.

Si hay condensado el resultado es bastante simple,

$$\frac{C_V}{Nk} = \nu(\nu + 1) \frac{\nu}{\lambda^d} g_{\nu+1}(1). \quad (86)$$

Fijado ν , podemos eliminarlo a partir de la condición crítica,

$$\frac{\nu}{\lambda_c^d} = \frac{1}{g_\nu(1)}. \quad (87)$$

Así resulta

$$\frac{C_V}{Nk} = \nu(\nu + 1) \left(\frac{T}{T_c} \right)^\nu \frac{g_{\nu+1}(1)}{g_\nu(1)}. \quad (88)$$

Dimos un gran rodeo para terminar mostrando que, en la región donde hay condensado, el calor específico es la derivada respecto de T de la función definida en la Ec. (71). Demostramos algo que no es del todo trivial, a saber, que

$$\lim_{N \rightarrow \infty} \frac{1}{N} \frac{\partial U}{\partial T} = \frac{\partial}{\partial T} \left(\lim_{N \rightarrow \infty} \frac{U}{N} \right). \quad (89)$$

Si $z < 1$, en el límite termodinámico, se obtiene

$$\frac{C_V}{Nk} = \nu(\nu + 1) \frac{\nu}{\lambda^d} g_{\nu+1}(z) - \nu^2 \frac{\nu}{\lambda^d} \frac{g_\nu(z)^2}{g_{\nu-1}(z)}. \quad (90)$$

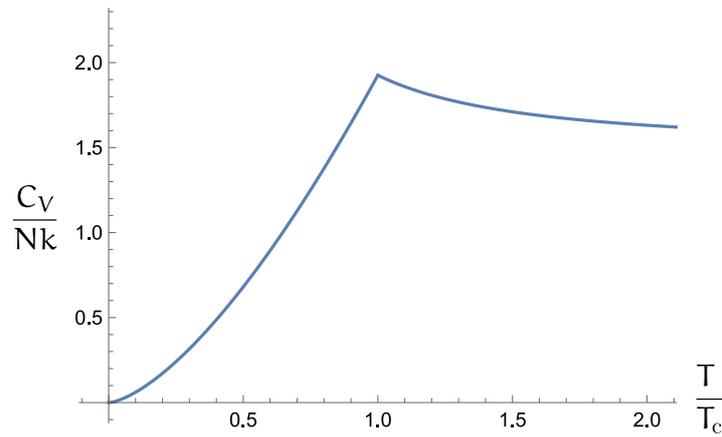
Usando que $\lambda^d/\nu = g_\nu(z)$, queda

$$\frac{C_V}{Nk} = \nu(\nu + 1) \frac{g_{\nu+1}(z)}{g_\nu(z)} - \nu^2 \frac{g_\nu(z)}{g_{\nu-1}(z)}. \quad (91)$$

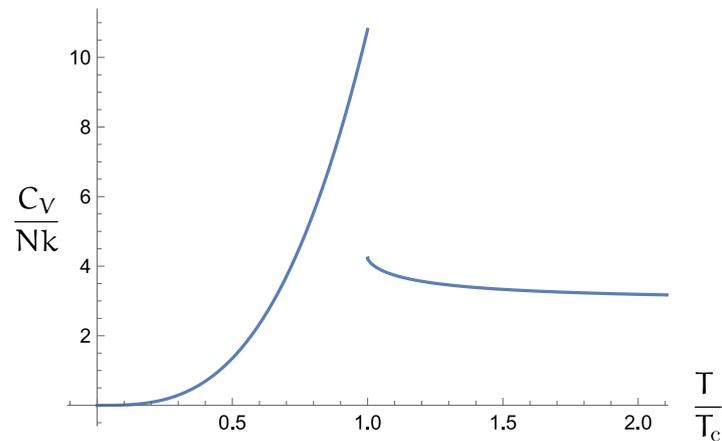
Para graficar el calor específico en función de la temperatura, por debajo de la temperatura crítica directamente hay que usar la Ec. (88). Por encima de la temperatura crítica hay que recurrir, como antes, a una definición paramétrica de la función $C_V(T)$:

$$\begin{cases} \frac{T}{T_c} = \left[\frac{g_\nu(1)}{g_\nu(z)} \right]^{1/\nu}, \\ \frac{C_V}{Nk} = \nu(\nu + 1) \frac{g_{\nu+1}(z)}{g_\nu(z)} - \nu^2 \frac{g_\nu(z)}{g_{\nu-1}(z)}. \end{cases} \quad (92)$$

La figura muestra el calor específico cuando $\nu = 3/2$. Evidentemente su derivada es discontinua en la temperatura crítica. Y ni siquiera está claro si la derivada a la derecha de la discontinuidad es finita. Las divergencias logarítmicas suelen pasar desapercibidas.



El caso $\nu = 3$, que corresponde en tres dimensiones a partículas ultrarrelativistas, muestra una discontinuidad en el calor específico.



Una nota de prudencia

Cuando calculamos el calor específico, pudimos haber usado desde el comienzo que $z = 1$ en la región donde hay condensado, y así evitarnos calcular allí su derivada. Aunque eso se demostró válido, siempre hay que tener el cuidado de calcular primero las cosas para $N \gg 1$ y después tomar el límite $N \rightarrow \infty$. Por ejemplo, consideremos el logaritmo de la función de partición:

$$\log \mathcal{Z} = -\log(1-z) + \frac{V}{\lambda^d} g_{\nu+1}(z). \quad (93)$$

Sabemos que, cuando $N \gg 1$, el valor máximo de la fugacidad es $z_{\max} \simeq 1 - N^{-1}$. El logaritmo de la función de partición dividida por el número de partículas es

$$\frac{1}{N} \log \mathcal{Z} = -\frac{1}{N} \log(1-z) + \frac{\nu}{\lambda^d} g_{\nu+1}(z). \quad (94)$$

El máximo valor que puede tomar la contribución del fundamental es

$$-\frac{1}{N} \log(1-z_{\max}) \simeq \frac{1}{N} \log N. \quad (95)$$

Esto tiende a cero cuando N tiende a infinito. Si tomáramos en esta instancia el límite termodinámico, entonces podríamos afirmar que, en ese límite,

$$\frac{1}{N} \log \mathcal{Z} = \frac{v}{\lambda^d} g_{v+1}(z). \quad (96)$$

En el límite termodinámico, la contribución del estado fundamental al logaritmo de la función de partición es cero. Uno podría pensar que, si siempre vamos a tomar el límite termodinámico, entonces lo mejor es, desde un comienzo, trabajar con $\log \mathcal{Z}$ en ese límite:

$$\log \mathcal{Z} = \frac{V}{\lambda^d} g_{v+1}(z). \quad (!)$$

Pero entonces, por ejemplo, al calcular el número de partículas como $z \partial \log \mathcal{Z} / \partial z$, nunca hubiéramos recuperado la contribución del estado fundamental, $z/(1-z)$. En lugar de eso, primero tomamos la derivada de la expresión completa de $\log \mathcal{Z}$, estado fundamental incluido, estudiamos el caso con $N \gg 1$ y recién al final consideramos el límite $N \rightarrow \infty$.

Otras precauciones

Cuando $N \gg 1$, si z se acerca a uno en una cantidad de orden N^{-1} , la fracción de partículas en el estado fundamental es macroscópica. Ahora bien, ¿qué pasa con la población de partículas en los primeros estados excitados? Después de todo, si el volumen tiende a infinito, la energía de los primeros estados excitados tiende a cero y deberían ser tan fáciles de poblar como el estado fundamental. La pregunta es si tiende a cero lo suficientemente rápido como para contener una fracción macroscópica de las partículas. Y si esto vale para los primeros estados excitados, ¿por qué no podría valer para otros estados? ¿Es el estado fundamental el único que hay que separar antes de aproximar las sumas por integrales?

Para contestar estas preguntas, seguiremos el argumento que da Huang (§12.3). En general, la energía del estado \mathbf{q} es

$$\epsilon(\mathbf{q}) = \frac{h^n}{V^{1/\nu}} \alpha |\mathbf{q}|^n, \quad (97)$$

donde $\mathbf{q} \in \mathbb{Z}^d$. La energía del primer nivel excitado es

$$\epsilon_1 = \frac{h^n}{V^{1/\nu}} \alpha. \quad (98)$$

El primer nivel excitado tiene degeneración igual a $2d$, porque podemos elegir de d maneras cuál de las componentes del vector \mathbf{q} es igual a ± 1 . La fracción de partículas en cualquiera de estos estados es

$$\frac{N_1}{N} = \frac{1}{N} \left[z^{-1} \exp\left(\frac{\beta h^n \alpha}{V^{1/\nu}}\right) - 1 \right]^{-1}. \quad (99)$$

Como estamos asumiendo que $\beta h^n / V^{1/\nu} \ll 1$ (de otro modo no podríamos aproximar las sumas

por integrales),

$$\frac{N_1}{N} \simeq \frac{1}{N} \left(z^{-1} - 1 + z^{-1} \frac{\beta h^n \alpha}{V^{1/\nu}} \right)^{-1}. \quad (100)$$

Además, debido a que $z < 1$,

$$\frac{N_1}{N} < \frac{1}{\beta h^n \alpha} \frac{V^{1/\nu}}{N} = \frac{1}{\beta h^n \alpha} v^{1/\nu} N^{(1-\nu)/\nu}. \quad (101)$$

Cuando $N \rightarrow \infty$, esto tiende a cero, siempre que $\nu > 1$. Esto es afortunado, porque todo lo que dijimos acerca de la transición de fase ocurre para $\nu > 1$. Si $\nu \leq 1$, el argumento es inconclusivo, debido a que sólo nos dice que $N_1/N < \infty$. Esto pone en duda el tratamiento que dimos del gas bidimensional, donde $\nu = 1$. Si $\nu > 1$, en el límite termodinámico, el único estado que puede contribuir con una fracción macroscópica de partículas es el fundamental.

Problemas propuestos

Siempre en el caso en que haya transición de fase:

- Calcular la discontinuidad en el calor específico en la temperatura crítica como función de ν .
- Calcular y graficar la entropía.
- Calcular y graficar el calor específico a presión constante y evaluar el cociente C_p/C_v .
- Calcular y graficar la compresibilidad isotérmica, κ .

Comentarios finales

Saber resolver este problema es muy importante, no porque haya una herramienta matemática nueva ni ningún cálculo demasiado técnico, salvo, quizá, el del calor específico. Lo fundamental es la manera de razonar el criterio acerca de la posibilidad de una transición de fase. La lógica es lo importante. Dicho esto, **no es necesario atravesar todas las etapas de este problema cada vez que intenten resolver un problema nuevo de condensado Bose–Einstein**. El criterio en la mayoría de los problemas suele ser el mismo: consiste en preguntarse si está acotado el número de partículas en los estados excitados. Puede haber casos en donde este criterio sea de aplicación incierta, por ejemplo, el problema del gas en la trampa armónica, dependiendo de cómo se haga el paso de las sumas a las integrales. En tales casos, será útil razonar lógicamente si puede haber una fracción finita de partículas en el estado fundamental cuando se toma el límite termodinámico. Para eso habrá que seguir los mismos pasos del argumento formal que usamos aquí para el problema del gas en la caja.