

Física Estadística

8. Sistemas bosónicos degenerados

Profesor: P.I. Hurtado¹

Departamento de Electromagnetismo y Física de la Materia, e Instituto Carlos I de Física Teórica y Computacional, Universidad de Granada. E-18071 Granada. España

E-mail: phurtado@onsager.ugr.es

Web asignatura: <http://ic1.ugr.es/statphys>

Resumen. Octavo tema del curso de Física Estadística del Grado en Física de la Universidad de Granada. En este tema estudiamos el gas ideal de bosones fuertemente degenerado, situación en la que dominan los efectos cuánticos. Esto nos llevará a entender el fenómeno de la condensación de Bose-Einstein, y su importancia para entender la física de bajas temperaturas en el ^4He .

Referencias

- [1] J.J. Brey Abalo et al, *Mecánica Estadística*, UNED, Madrid (2001).
- [2] R.K. Pathria, *Statistical Mechanics (2nd edition)*, Butterworth-Heinemann, Oxford (1996).
- [3] R. Balescu, *Equilibrium and Nonequilibrium Statistical Mechanics*, Wiley and Sons, New York (1975).
- [4] L.D. Landau y E.M. Lifshitz, *Física Estadística*, Reverté S.A., Madrid (1975).
- [5] L.E Reichl, *A Modern Course in Statistical Physics (4th edition)*, Wiley and Sons, New York (2016).
- [6] J.J. Binney et al, *The Theory of Critical Phenomena*, Oxford University Press, Oxford (1999).
- [7] C. Fernández Tejero y J.M. Parrondo, *100 problemas de Física Estadística*, Alianza, Madrid (1996).
- [8] R. Kubo, *Statistical Mechanics: an Advanced Course with Problems and solutions (2nd edition)*, North-Holland (1999).

* Copyright de estas notas: P.I. Hurtado, M.A. Muñoz, P.L. Garrido, J.J. Torres y J. Marro. Versión provisional en fase de mejora.

ÍNDICE

2

Índice

1. Gas ideal de bosones degenerado	3
2. Condensación de Bose-Einstein	11
3. Gas de fotones y termodinámica de la radiación del cuerpo negro	17
4. Superfluidez del Helio líquido	24

1. Gas ideal de bosones degenerado

- En este tema vamos a ver cómo el gas ideal de bosones, cuando se compara con su homólogo fermiónico, presenta un comportamiento totalmente diferente a bajas temperaturas.
- Recordemos de los temas anteriores que la **función de partición macrocanónica del una gas ideal cuántico** genérico se escribe como:

$$\Xi(T, V, \mu) = \prod_{\mathbf{k}} \left(1 - \theta e^{\beta(\mu - \epsilon(\mathbf{k}))}\right)^{-\theta}, \quad \text{con} \quad \theta = \begin{cases} +1 & \text{bosones} \\ -1 & \text{fermiones} \end{cases}$$

- El **potencial macrocanónico**, una vez particularizado al caso de **bosones** ($\theta = +1$), se escribe por tanto como

$$P(T, \mu) V = k_B T \ln \Xi(T, V, \mu) = -k_B T \sum_{\mathbf{k}} \ln \left[1 - \exp\left(\frac{\mu - \epsilon(\mathbf{k})}{k_B T}\right)\right],$$

y esta igualdad define también la **ecuación de estado del gas ideal de bosones**. El **promedio del número total de partículas** es simplemente

$$\langle N \rangle = k_B T \frac{\partial \ln \Xi}{\partial \mu} = \sum_{\mathbf{k}} \langle n(\mathbf{k}) \rangle,$$

tal y como ya vimos en el tema anterior para fermiones degenerados. Encontramos entonces que **para bosones, el número de ocupación medio** $\langle n(\mathbf{k}) \rangle$ **de los distintos niveles** (identificados unívocamente por el vector \mathbf{k}) es

$$\langle n(\mathbf{k}) \rangle = \frac{1}{e^{\beta(\epsilon(\mathbf{k}) - \mu)} - 1},$$

que define la **distribución de Bose-Einstein**.

- También vimos en el tema 5 que, **para sistemas macroscópicos** ($L \rightarrow \infty$), los niveles energéticos consecutivos se encuentran muy cerca unos de otros, y podemos sustituir la suma discreta sobre vectores \mathbf{k} por una integral continua, $\sum_{\mathbf{k}} \rightarrow \int d\mathbf{k}$. En este límite al continuo, y suponiendo por simplicidad el parámetro de degeneración $g = 1$, podemos escribir la **ecuación de estado para bosones ideales** de manera paramétrica como:

$$\begin{aligned} P(T, z) &= k_B T \Lambda^{-3} Y(z) \\ n(T, z) &= \Lambda^{-3} y(z) \end{aligned}$$

donde hemos introducido la **fugacidad** $z = e^{\mu/k_B T}$, y donde hemos definido las **integrales**

$$\begin{aligned} Y(z) &= \frac{4}{3\sqrt{\pi}} \int_0^\infty d\eta \frac{\eta^{3/2}}{z^{-1} e^\eta - 1}, \\ y(z) = zY'(z) &= \frac{2}{\sqrt{\pi}} \int_0^\infty d\eta \frac{\eta^{1/2}}{z^{-1} e^\eta - 1} \end{aligned}$$

con el cambio de variable $\eta \equiv \epsilon/k_B T$, que en el caso no relativista se puede reescribir como $\eta = p^2/2mk_B T$.

- Observemos que estas integrales son **muy similares a las** $I(\alpha)$ que aparecen en la estadística de Fermi-Dirac, pero con un signo menos en el denominador. Veremos que, sin embargo, **este signo de diferencia tiene consecuencias muy importantes**.
- Vamos a ver las **propiedades que se siguen de la ecuación de estado paramétrica** cuando la temperatura es **baja**, para lo que estudiamos las funciones $Y(z)$ y $y(z)$. Puesto que $n = (\partial P/\partial \mu)_T$, **estas dos funciones están relacionadas**, $y(z) = zY'(z)$.
- Ya vimos anteriormente (tema 5, sección 4) que, **desarrollando el argumento de las integrales** $Y(z)$ e $y(z)$ en **serie de potencias de z** (se obtiene una serie geométrica) e integrando cada uno de los sumandos, se obtienen

sendos desarrollos en serie para estas funciones:

$$Y(z) = \sum_{m=1}^{\infty} m^{-5/2} z^m, \quad y(z) = \sum_{m=1}^{\infty} m^{-3/2} z^m.$$

Estas representaciones son válidas siempre que las series converjan. Nótese que, puesto que ambas series sólo contienen términos positivos, ambas funciones empiezan necesariamente en 0, i.e. $Y(0) = 0 = y(0)$, y son funciones monótonamente crecientes con z .

- Se puede ver fácilmente que el radio de convergencia de estas series es $z = 1$. De hecho, a diferencia del caso de fermiones (debido al cambio de signo en el denominador), los integrandos de $Y(z)$ e $y(z)$ presentan una divergencia cuando $e^\eta - z = 0$, y puesto que $0 \leq \eta < \infty$, esta divergencia sólo aparece si $z > 1$. En este caso ($z > 1$), el denominador del integrando se anula para un valor particular de la variable $\eta \in [0, +\infty)$, provocando que las integrales diverjan.
- Por tanto, para bosones la fugacidad obedece siempre: $0 \leq z \leq 1$
- Para $z = 1$, estas funciones toman un valor finito que puede expresarse en términos de la función ζ de Riemann, $\zeta(s) \equiv \sum_{m=1}^{\infty} m^{-s}$

$$Y(1) = \sum_{m=1}^{\infty} m^{-5/2} \equiv \zeta\left(\frac{5}{2}\right) \simeq 1'342,$$

$$y(1) = \sum_{m=1}^{\infty} m^{-3/2} \equiv \zeta\left(\frac{3}{2}\right) \simeq 2'612.$$

- Además, se tiene también que la derivada de $y(z)$ diverge en $z = 1$:

$$y'(z) = \sum_{m=1}^{\infty} m^{-1/2} z^{m-1} \quad \Longrightarrow \quad y'(1) = \sum_{m=1}^{\infty} m^{-1/2} = \zeta\left(\frac{1}{2}\right) = \infty$$

En efecto, es sencillo ver que

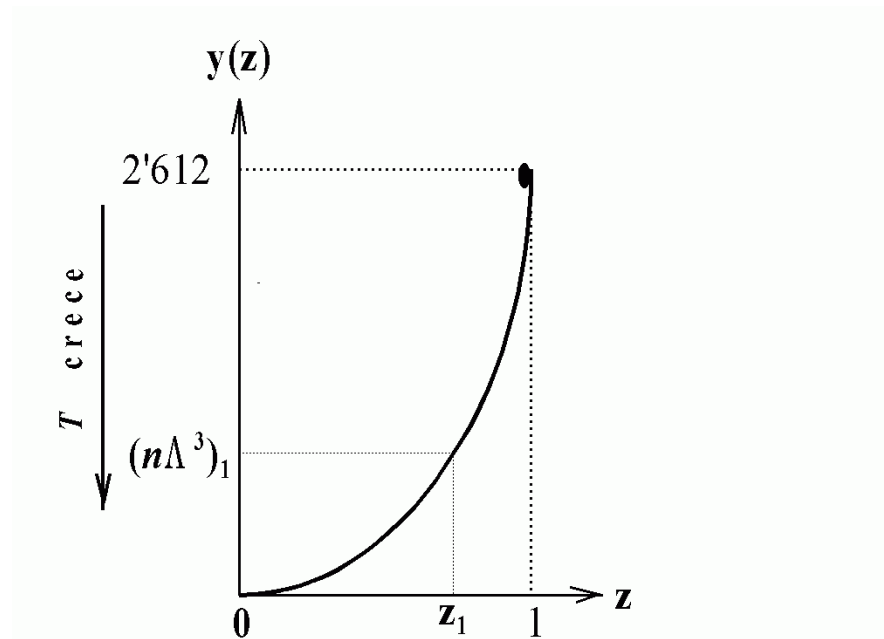
$$\zeta\left(\frac{1}{2}\right) = \frac{1}{1^{1/2}} + \frac{1}{2^{1/2}} + \frac{1}{3^{1/2}} + \frac{1}{4^{1/2}} + \cdots = \frac{1}{1} + \frac{1}{2} + \frac{1}{3} + \frac{1}{4} + \cdots + \frac{1}{2^{1/2}} + \frac{1}{3^{1/2}} + \frac{1}{5^{1/2}} + \cdots$$

por lo que la serie que define $\zeta(1/2)$ es estrictamente mayor que la serie armónica,

$$\frac{1}{1} + \frac{1}{2} + \frac{1}{3} + \frac{1}{4} + \cdots,$$

que es es bien sabido que diverge.

- Por tanto, la función $y(z)$ se mantiene por debajo de 2'612 para $0 \leq z \leq 1$ y tiene la forma de la figura. Por otra parte, la función $Y(z)$ tiene una forma cualitativamente similar.



- Del análisis anterior se deriva el siguiente **comportamiento**:

- Al estudiar la ecuación de estado anteriormente vimos que $n\Lambda^3 = y(z)$. Puesto que $\Lambda^3 \sim T^{-3/2}$, queda claro que **al aumentar T a n constante el valor de $y(z)$ disminuye** [$(T \uparrow)_{n=\text{cte}} \Rightarrow y(z) \downarrow$, ver figura].
- De manera similar, **si a n constante disminuimos la temperatura, el valor de $n\Lambda^3 = y(z)$ asociado aumenta, al igual que el z correspondiente**. Esta tendencia continúa conforme baja la temperatura, hasta alcanzar $z = 1$.
- En $z = 1$, tenemos que $n\Lambda_c^3 \equiv y(1) = 2'612$, y esto define una **temperatura crítica** para cada densidad n

$$T_c(n) = \left(\frac{h^2}{2\pi m k_B (2'612)^{2/3}} \right) n^{2/3},$$

tal que **la ecuación de estado no tiene soluciones con significado físico para $T < T_c(n)$** .

- De modo parecido, aumentando la densidad n a temperatura T constante incrementamos el valor de $n\Lambda^3 = y(z)$ y el z correspondiente a ese valor, lo que permite definir una **densidad crítica** (para cada temperatura) a partir de la ecuación $n_c\Lambda^3 \equiv y(1)$, de donde obtenemos un **volumen específico crítico**

$$n_c^{-1}(T) = v_c(T) = \frac{\Lambda^3}{y(1)} = \left(\frac{h^3}{2'612 (2\pi m k_B)^{3/2}} \right) T^{-3/2},$$

tal que **no hay soluciones para $n > n_c(T)$ o $v < v_c(T)$** .

- Deducimos entonces que, **si disminuimos la T por debajo de $T_c(n)$ o bien aumentamos la densidad por encima de $n_c(T)$** (siendo ambas cosas perfectamente factibles en un laboratorio), **obtenemos un estado que no está descrito por nuestra ecuación**.
- ***Es como si***, al intentar introducir más partículas en el sistema a volumen constante manteniéndolo en equilibrio, **las partículas extra desaparecieran misteriosamente cayendo en algún tipo de trampa**. Claramente nuestras ecuaciones presentan una **inconsistencia**.

- La **estadística de Bose-Einstein nos da la pista** para entender el origen de esta inconsistencia y solucionarla. Recordemos que, a bajas temperaturas, la distribución de equilibrio de las partículas tiende a la **distribución más favorable energéticamente hablando** (i.e. el sistema tiende a minimizar su energía; la contribución principal a la energía libre es energética).
- En el caso de **bosones**, esta distribución se corresponde con una **acumulación de partículas en el estado de más baja energía**, al que convencionalmente le asignamos una energía $\epsilon_0 = 0$.
- Aquí aparece la **diferencia principal con un gas de fermiones**, donde tal acumulación en el estado fundamental no es posible debido al **principio de exclusión de Pauli**. En este caso, a bajas temperaturas se van llenando niveles de energía consecutivos, con una partícula en cada nivel, por lo que es imposible una acumulación macroscópica de partículas en un mismo nivel.
- En el caso de bosones esta acumulación macroscópica de partículas en el **nivel fundamental con $\epsilon = 0$** sí es posible, y esto tiene implicaciones importantes. En particular, en el integrando que define la **función $y(z)$** ,

$$y(z) = \frac{n}{\Lambda^3} = \frac{2}{\sqrt{\pi}} \int_0^\infty d\eta \frac{\eta^{1/2}}{z^{-1} e^\eta - 1},$$

aparece un **término $\eta^{1/2} = (\epsilon/k_B T)^{1/2}$** que hace que las partículas con energía $\epsilon = 0$ no contribuyan en la ecuación anterior.

- Para comprender el origen de este problema, debemos volver al **paso al continuo en la evaluación del potencial macrocanónico**, donde sustituíamos una **suma discreta sobre niveles por una integral continua en el límite termodinámico**, $\sum_{\mathbf{k}} \rightarrow \int d\mathbf{k}$.
- Este paso al continuo está **justificado siempre que todos los términos en la suma sobre \mathbf{k} sean finitos**, i.e. siempre que las partículas se distribuyan de manera suave por todos los niveles.

- Sin embargo, en el caso de bosones no contabilizamos el término $\mathbf{k} = 0$, que contribuye a PV de acuerdo con el número medio de ocupación del estado fundamental, que resulta ser $\langle n_0 \rangle \sim N$, de modo que para un sistema macroscópico ($N \rightarrow \infty$), da lugar a una **singularidad tipo delta** que ha sido despreciada.
- Para estudiar con detalle este mecanismo, conviene **escribir la ecuación de estado separando explícitamente el nivel fundamental**:

$$VP = -k_B T \sum_{\mathbf{k}} \ln \left[1 - \exp \left(\frac{\mu - \epsilon(\mathbf{k})}{k_B T} \right) \right] = -k_B T \left[\underbrace{\ln(1-z)}_{\mathbf{k}=0} + \sum_{\mathbf{k} \neq 0} \ln \left(1 - z e^{-\epsilon(\mathbf{k})/k_B T} \right) \right]$$

de donde se sigue para la **densidad**:

$$n = \left(\frac{\partial P}{\partial \mu} \right)_T = \frac{z}{k_B T} \frac{\partial P}{\partial z} = \frac{1}{V} \left[\frac{z}{1-z} + \sum_{\mathbf{k} \neq 0} \frac{z}{e^{\epsilon(\mathbf{k})/k_B T} - z} \right]$$

- Una vez tenido en cuenta explícitamente la contribución singular del estado fundamental, ya podemos realizar el límite al continuo y **reemplazar $\sum_{\mathbf{k} \neq 0}$ por la integral**. El resultado es el de antes pero con las **correcciones $\ln(1-z)$ y $z/(1-z)$** , respectivamente:

$$P(T, z) = k_B T \left[-\frac{1}{V} \ln(1-z) + \Lambda^{-3} Y(z) \right],$$

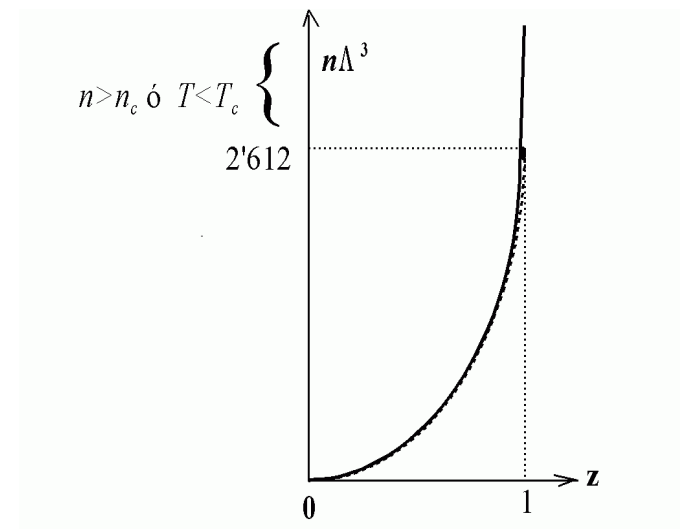
$$n(T, z) = \frac{1}{V} \frac{z}{1-z} + \Lambda^{-3} y(z).$$

- Veamos las **consecuencias directas de estas correcciones**, en particular para la función $n\Lambda^3$ que estudiamos anteriormente:

$$n\Lambda^3 = y(z) + \underbrace{\frac{\Lambda^3}{V} \frac{z}{1-z}}_{\text{corrección}} = y(z) + \frac{\Lambda^3}{V} n_0$$

Veamos el efecto de la corrección para diferentes valores de z :

- $z \neq 1$: en este caso la corrección debida al estado fundamental es despreciable en el límite termodinámico debido al volumen V en el denominador, y se tiene prácticamente el mismo resultado que antes. En particular, $z = z_0(T, n)$ donde z_0 es la solución de la ecuación $n\Lambda^3 = y(z_0)$.
- $z \simeq 1$: en este caso, cuando $z = 1 - \mathcal{O}(1/N)$, el factor $z/(1-z)$ es del orden de N , y la corrección no puede ser despreciada (ver figura).
- Observamos que a cualquier valor de la ordenada le corresponde un $z \leq 1$.



■ En definitiva, la solución físicamente relevante es de la forma:

$$z \begin{cases} = z_0(T, n) & \text{para } n\Lambda^3 \leq y(1) = 2'612 \\ \simeq 1 & \text{para } n\Lambda^3 \geq y(1) \begin{cases} T < T_c(n) \text{ ó} \\ n > n_c(T) \end{cases} \end{cases}$$

donde $z_0(T, n)$ es la solución de la ecuación $n\Lambda^3 = y(z_0)$, y se tiene que encontrar por medios numéricos o gráficos.

■ La nueva rama, que diverge conforme $z \rightarrow 1$, salva la aparente paradoja que habíamos encontrado anteriormente. En particular, con la nueva curva ya tenemos solución en z para cualquier valor de $n\Lambda^3$.

2. Condensación de Bose-Einstein

- Para entender mejor lo que está pasando, estudiemos ahora el [número de ocupación medio del estado fundamental](#). De la distribución de Bose-Einstein, tenemos que

$$\langle n_0 \rangle = \frac{1}{e^{\beta(\epsilon_0 - \mu)} - 1} = \frac{e^{\beta\mu}}{1 - e^{\beta\mu}} = \frac{z}{1 - z}.$$

donde hemos usado que la energía del estado fundamental es $\epsilon_0 = 0$.

- Si usamos esto en la expresión que obtuvimos antes tenemos $n\Lambda^3 = y(z) + \frac{\Lambda^3}{V} \langle n_0 \rangle$, de donde

$$\langle n_0 \rangle = nV - \frac{V y(z)}{\Lambda^3} = N \left[1 - \frac{y(z)}{n\Lambda^3} \right].$$

El [comportamiento que implica esta ecuación es muy interesante](#). Recordemos primero que páginas atrás definimos una temperatura crítica $T_c(n)$ a partir de la ecuación $n\Lambda_c^3 = y(1) = 2.612$. De acuerdo a la discusión anterior, tendremos entonces que

- Para $T < T_c$, $\Rightarrow z \simeq 1$, luego podemos reemplazar en la expresión anterior $y(z)$ por $y(1) \equiv n\Lambda_c^3$:

$$\langle n_0 \rangle = N \left[1 - \frac{\Lambda_c^3}{\Lambda^3} \right] = N \left[1 - \left(\frac{T}{T_c} \right)^{3/2} \right], \quad T < T_c.$$

- Para $T > T_c$ sigue siendo válida la solución original (sin corrección), $y(z) \simeq n\Lambda^3$, luego:

$$\langle n_0 \rangle = N \left[1 - \frac{y(z)}{n\Lambda^3} \right] \simeq 0, \quad T > T_c.$$

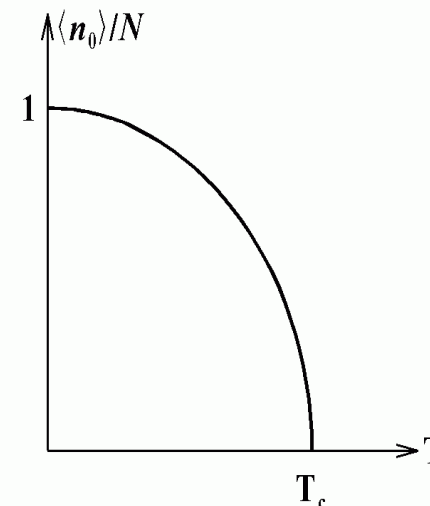
- En definitiva, hemos encontrado que:

$$\langle n_0 \rangle = \begin{cases} N \left[1 - \left(\frac{T}{T_c} \right)^{3/2} \right] & \text{para } T < T_c \\ 0 & \text{para } T > T_c : \end{cases}$$

- Esto es, para $T < T_c$ se produce acumulación de partículas en el estado fundamental $\mathbf{p} = 0$ que, eventualmente, habrá capturado a todas para $T \rightarrow 0$. Se conoce a este fenómeno como **condensación de Bose-Einstein**.
- Es una **condensación en el espacio de momentos** (no en el real), consecuencia de la simetría de la función de ondas. Sin embargo, este fenómeno tiene una **notable similitud formal con la condensación ordinaria en la transición líquido-vapor**.
- De hecho, el comportamiento de $\langle n_0 \rangle / N$ es como el del **parámetro de orden** $\Delta\rho \equiv \rho_L - \rho_G$ de la transición de fase vapor-líquido (siendo ρ_α la densidad de la fase $\alpha = L(\text{íquido}), G(\text{as})$). Otras magnitudes asociadas a la condensación de Bose-Einstein muestran comportamientos similares a los encontrados en un **cambio de fase de primer orden**.
- Por ejemplo, recordemos la **ecuación de estado**,

$$P(T, z) = k_B T \left[-\frac{1}{V} \ln(1 - z) + \Lambda^{-3} Y(z) \right].$$

En esta ecuación el término $\frac{1}{V} \ln(1 - z)$ es despreciable para $z \neq 1$ en el límite termodinámico, $V \rightarrow \infty$. Esto sigue siendo cierto cuando $1 - z = \mathcal{O}(1/N)$, ya que en este caso la corrección es $\mathcal{O}\left(\frac{1}{V} \ln N\right) \xrightarrow{V \rightarrow \infty} 0$, de manera



que se puede eliminar la dependencia en z en favor de n :

$$P(T, n) = k_B T \Lambda^{-3} \times \begin{cases} Y[z_0(T, n)] & \text{para } n < n_c(T) \\ Y(1) & \text{para } n > n_c(T) \end{cases}$$

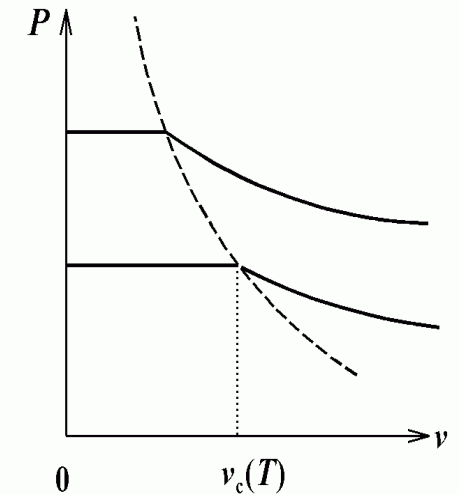
donde como ya vimos z_0 se obtiene de la ecuación $y(z_0) = n\Lambda^3$.

- De igual manera, en función del **volumen específico**, $v = n^{-1}$: que se usa frecuentemente en el estudio de cambios de fase, tenemos que:

$$P(T, v) = k_B T \Lambda^{-3} \times \begin{cases} Y[z_0(T, v)] & \text{para } v > v_c(T) \\ Y(1) & \text{para } v < v_c(T), \end{cases}$$

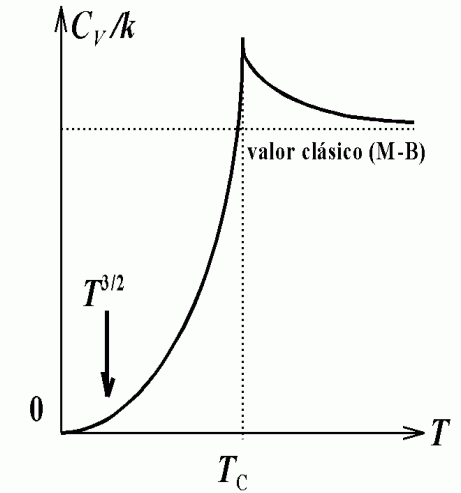
luego las isothermas (curvas en el diagrama $P - v$ a temperatura constante) presentan una sección plana para $0 < v < v_c(T)$, como en condensación ordinaria

- La sección plana refleja que **las partículas en el estado fundamental (con momento $\mathbf{p} = 0$, fase condensada) no contribuyen a la P .**
- No debemos llevar la **analogía con una transición de fase ordinaria de primer orden** hasta sus últimas consecuencias, ya que de hacerlo se seguiría que estas isothermas describen equilibrio entre una fase *gaseosa* de volumen $v_c(T)$, y una fase condensada de volumen $v = 0$, esto es, de **¡densidad infinita!**
- Se puede interpretar este fenómeno como el **caso opuesto de los fermiones**, donde la presión de degeneración es enorme incluso a temperaturas bajas, y la densidad de partículas a energía cero se anula.



- Otra magnitud interesante es el **calor específico a volumen constante**, $c_V = N^{-1}(\partial U/\partial T)_V$. Se deriva fácilmente a partir de la ecuación de estado teniendo en cuenta que $U = 3PV/2$, de donde $c_V = \frac{3}{2n}(\partial P/\partial T)_V$. Usando ahora la expresión de $P(T, n)$ obtenida arriba, recordando que $\Lambda = h/\sqrt{2\pi m k_B T}$, que $y(z) = zY'(z)$, y que $z_0(T, n)$ es la solución de $y(z_0) = n\Lambda^3$, por lo que $\partial_T y(z_0) = y'(z_0)\partial_T z_0 = n\partial_T \Lambda^3 \Rightarrow \partial_T z_0 = -3n\Lambda^3/(2Ty'(z_0))$, obtenemos que

$$\frac{c_V}{k_B} = \begin{cases} \frac{15 Y(z_0)}{4 n\Lambda^3} - \frac{9 y(z_0)}{4 z_0 y'(z_0)} & \text{para } T > T_c \\ \frac{15 Y(1)}{4 n\Lambda^3} \sim T^{3/2} & \text{para } T < T_c, \end{cases}$$



- El comportamiento del calor específico c_V con la temperatura es peculiar. En particular, c_v es función continua $\forall T$, pero su derivada $\partial c_v/\partial T$ presenta discontinuidad en $T = T_c$; la forma de esta discontinuidad hace que el estado sea conocido como **punto lambda**.
- Nótese que c_V converge al valor clásico $\frac{3}{2}$ en el límite $T \rightarrow \infty$ de altas temperaturas, tal y como dicta la estadística de Maxwell-Boltzmann.

partícula	c_V para $T \rightarrow 0$
fermiones	$c_V \sim T$
bosones materiales	$c_V \sim T^{3/2}$
bosones sin masa	$c_V \sim T^3$

- El comportamiento a bajas T 's ($\sim T^{3/2}$) contrasta con el típico de fermiones, y con el de bosones no materiales (fotones y fonones). En particular, en el capítulo siguiente veremos que para bosones sin masa (fonones) $c_V \sim T^3$.

- Calculemos ahora la **entropía** para el gas de bosones degenerado,

$$s = - \left(\frac{\partial a}{\partial T} \right)_n ,$$

para lo cual hacemos uso de la siguiente relación (usada frecuentemente en termodinámica):

$$\left(\frac{\partial a}{\partial n} \right)_T \left(\frac{\partial n}{\partial T} \right)_a \left(\frac{\partial T}{\partial a} \right)_n = -1 \quad \Rightarrow \quad \left(\frac{\partial a}{\partial T} \right)_n = - \left(\frac{\partial a}{\partial n} \right)_T \left(\frac{\partial n}{\partial T} \right)_a .$$

Por tanto,

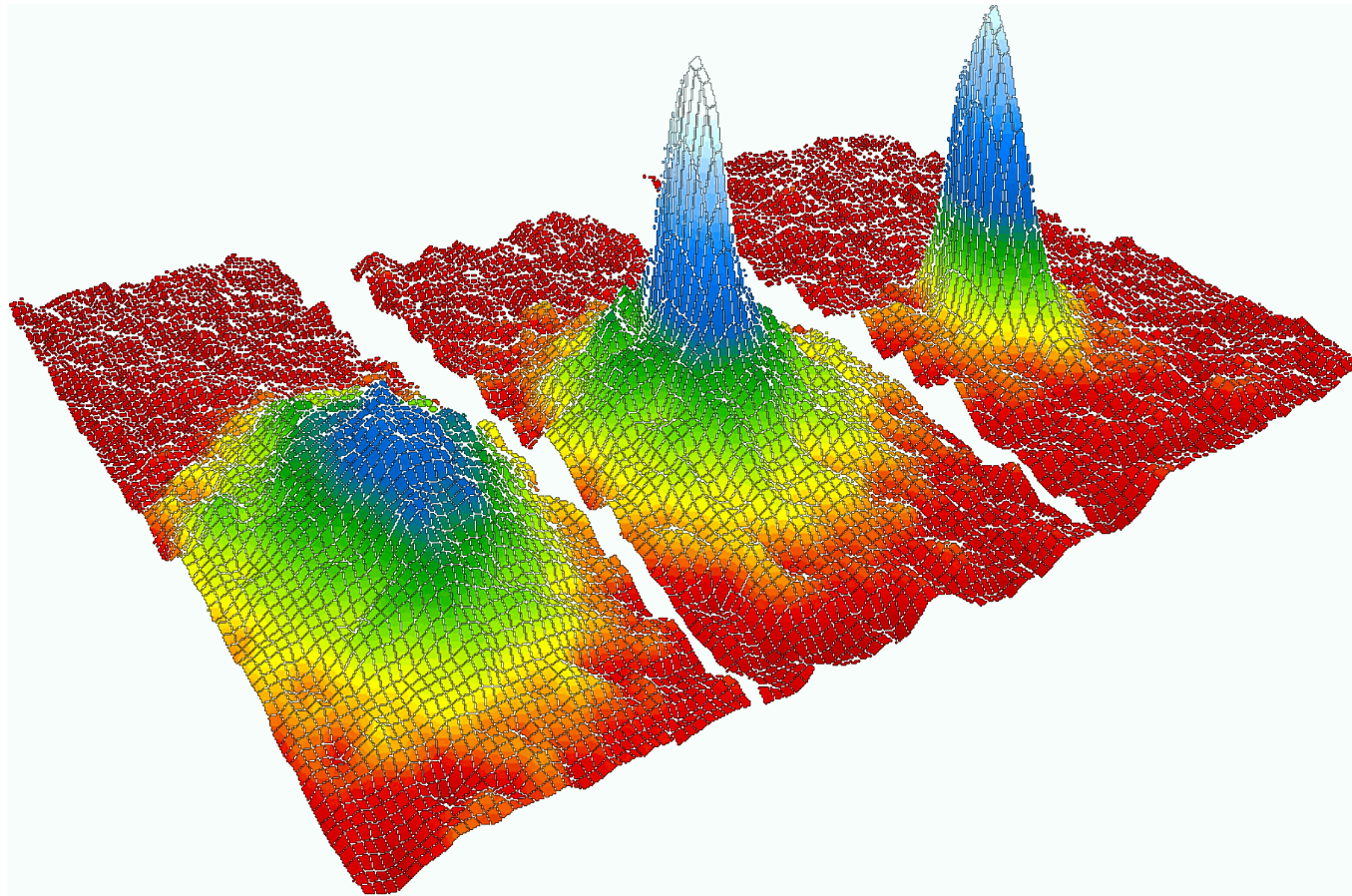
$$s = \left(\frac{\partial a}{\partial n} \right)_T \left(\frac{\partial n}{\partial T} \right)_a = \frac{1}{n^2} P \left(\frac{\partial n}{\partial T} \right)_a$$

donde hemos usado que $P = n^2 \left(\frac{\partial a}{\partial n} \right)_T$, y así:

$$\frac{s}{k_B} = \begin{cases} \frac{5}{2} \frac{Y(z_0)}{n\Lambda^3} - \ln z_0 & \text{para } T > T_c \\ \frac{5}{2} \frac{Y(1)}{n\Lambda^3} & \text{para } T < T_c, \end{cases}$$

- Por tanto, comprobamos que $s \rightarrow 0$ para $T \rightarrow 0$, de acuerdo con el **postulado de Planck o tercer principio de la Termodinámica**. Recordemos que **esta propiedad no la tiene el modelo clásico gas de Boltzmann**, y que éste no es válido a bajas T 's.
- **En Resumen:** Un gas de bosones sin interacciones presenta **condensación de Bose-Einstein** en un rango de (bajas) T 's y (altas) n 's. El fenómeno es interesante y peculiar. El modelo resulta ciertamente relevante en relación con el comportamiento de la materia a muy bajas temperaturas, por ejemplo en los fenómenos de **superfluidez y superconductividad**.

- De hecho, se ha conseguido observar experimentalmente la fase condensada de Bose-Einstein en el Rubidio-87 mediante trampas magnéticas (Cornell & Wiemann, 1995. Premio Nobel 2001).



Condensación de Bose-Einstein. Distribuciones de velocidad de los átomos en una nube de átomos Rb-87 enfriados por evaporación. Antes de la condensación (izquierda), la distribución es isotrópica, como corresponde a un gas en equilibrio térmico. La fase condensada aparece (centro) como una fracción de átomos que tienen velocidades próximas a cero. Finalmente se llega (derecha) a una fase casi pura, con unos 2000 átomos.

3. Gas de fotones y termodinámica de la radiación del cuerpo negro

- Una de las **aplicaciones** más importantes de la estadística de Bose-Einstein consiste en entender las propiedades de equilibrio de la **radiación del cuerpo negro**.
- En esta sección vamos a estudiar la **radiación electromagnética en equilibrio en una cavidad de volumen V a temperatura T** .
- Mediante un desarrollo en **modos normales**, similar al que vimos en el tema de sólidos, se puede demostrar que **el campo electromagnético en una cavidad se puede describir como un conjunto de osciladores armónicos independientes**, con energías cuantizadas $(n_s + \frac{1}{2})\hbar\omega_s$, donde $n_s = 0, 1, 2, \dots$ indica el estado del oscilador y ω_s su frecuencia (angular). Éste fue el punto de vista que adoptó **Planck (1900)** para derivar su famosa fórmula para la densidad de energía espectral.
- De manera equivalente, podemos visualizar la radiación electromagnética de la cavidad como un gas de **cuantos de energía** llamados **fotones**, indistinguibles entre sí y con energía $\hbar\omega_s$. Éste fue el punto de vista que adoptaron **Bose (1924) y Einstein (1924-1925)**.
- **La correspondencia entre ambas imágenes es completa**. De esta manera, un oscilador armónico con estado n_s y energía $(n_s + \frac{1}{2})\hbar\omega_s$ se corresponde con n_s fotones ocupando el estado de energía $\hbar\omega_s$.
- Cuánticamente, **los fotones son bosones** con espín total 1, degeneración¹ $g = 2$, y energía $\varepsilon = pc = h\nu$, siendo $p = |\mathbf{p}|$ el módulo del momento del fotón, ν su frecuencia, c la velocidad de la luz y h la constante de Planck. Es más, los fotones constituyen un caso particular de **gas bosónico ideal**, pues **no interactúan entre sí**.

* Los fotones no tienen modo longitudinal de vibración, sólo dos modos transversales (o dos estados de polarización de su espín), por lo que la degeneración en este caso será $g = 2$, pese a tener espín total $\mathbf{s} = 1$.

- Por otra parte, es importante notar que **un gas de fotones aislado y en equilibrio tiene potencial químico $\mu = 0$ y consecuentemente fugacidad $z = 1$** . Esto se debe a que **el número de fotones en la cavidad es una magnitud indefinida**. Como ejemplo, basta pensar que un átomo de la cavidad puede absorber un fotón de alta energía y emitir tres fotones de más baja energía, siendo un proceso a energía constante. Por tanto el coste en energía libre de modificar el número de fotones en la cavidad es cero, de donde concluimos que $\mu = (\partial A / \partial N)_{T,V} = 0$.
- Por tanto podemos estudiar la física estadística de un gas de fotones en una cavidad de volumen T a temperatura T usando lo que ya conocemos para bosones, con la particularidad de tomar $\mu = 0$ (o $z = 1$). Así, el **número medio de ocupación** de un nivel con energía $\hbar\omega_s$ vendrá dado por la **distribución de Bose-Einstein** asociada

$$\langle n_s \rangle = \frac{1}{e^{\beta\hbar\omega_s} - 1}$$

- La **función de partición macrocanónica** será

$$\Xi(T, V) = \prod_{\mathbf{k}} \left(1 - e^{-\beta\epsilon_{\mathbf{k}}}\right)^{-1}$$

- Para estudiar la **ecuación de estado del gas de fotones**, primero debemos calcular su **potencial macrocanónico $J = PV = k_B T \ln \Xi(T, V)$** . En el **límite termodinámico** podemos realizar el **paso al continuo**¹ que ya hemos usado en otras ocasiones

$$\sum_{\mathbf{k}} \longrightarrow \frac{g}{h^3} \int_V d\mathbf{r} \int d\mathbf{p} = \frac{4\pi g V}{h^3} \int_0^\infty dp p^2$$

* El estudiante avezado podría mostrar su incomodidad con este límite al continuo *naive*, conocedor del fenómeno de condensación de Bose-Einstein que hemos estudiado en la sección anterior y de la importancia singular del estado fundamental bosónico. Sin embargo, debido a que el potencial químico de los fotones es nulo, el número de fotones y la temperatura de un gas de fotones no son independientes, y a bajas temperaturas los fotones simplemente son absorbidos por las paredes de la cavidad, desapareciendo del sistema en vez de ocupar masivamente el estado fundamental. De esta manera, los fotones no muestran condensación de Bose-Einstein (salvo en circunstancias especialmente diseñadas, ver J. Klaers et al, Nature **468**, 545 (2010).)

donde estamos suponiendo (como es el caso aquí) que el integrando dependerá exclusivamente del módulo del momento. De esta forma, realizando el cambio de variable $\epsilon = pc$,

$$J = PV = -k_B T \sum_{\mathbf{k}} \ln(1 - e^{-\beta \epsilon_{\mathbf{k}}}) = -k_B T \frac{4\pi g V}{h^3 c^3} \int_0^\infty d\epsilon \epsilon^2 \ln(1 - e^{-\beta \epsilon})$$

- **Integrando ahora por partes** la expresión anterior [$u = \ln(1 - e^{-\beta \epsilon})$, $du = \beta d\epsilon / (e^{\beta \epsilon} - 1)$, $dv = \epsilon^2 d\epsilon$, $v = \epsilon^3/3$], llegamos a

$$PV = \frac{4\pi g V}{3h^3 c^3} (k_B T)^4 \int_0^\infty dx \frac{x^3}{e^x - 1}$$

donde el término de contorno de la integral por partes se anula, y hemos realizado un cambio de variable $x = \beta \epsilon$.

- Usando un desarrollo en serie equivalente a los de la sección anterior, podemos ver que la integral que queda está relacionada con la **función zeta de Riemann**. En particular

$$\int_0^\infty dx \frac{x^3}{e^x - 1} = \Gamma(4) \sum_{m=1}^\infty m^{-4} = \Gamma(4) \zeta(4) = \frac{\pi^4}{15}$$

- Por tanto, la **ecuación de estado del gas de fotones** es (usando $g = 2$ como corresponde a fotones)

$$PV = \frac{8\pi^5 V}{45h^3 c^3} (k_B T)^4$$

- Calculemos a continuación la **energía interna** del gas fotónico. Teniendo en cuenta que

$$U = - \left(\frac{\partial \ln \Xi}{\partial \beta} \right)_V = k_B T^2 \left(\frac{\partial \ln \Xi}{\partial T} \right)$$

y las expresiones anteriores para $\ln \Xi$, obtenemos que

$$U = \frac{4}{c} V \sigma T^4$$

donde hemos definido la constante $\sigma = \frac{2\pi^5 k_B^4}{15h^3 c^2}$.

- Nótese la la **energía interna** del gas de fotones se relaciona con la **presión y el volumen** de acuerdo a la relación estándar

$$PV = \frac{1}{3}U$$

- Si abrimos una **pequeña abertura en la pared de la cavidad**, los fotones se escapan por ella (**efusión**). El **flujo medio de energía radiada por unidad de área de la abertura** se puede escribir (Pathria, sec. 6.4, ec. 13) como $R = \frac{1}{4}\rho_E \langle v \rangle$, siendo $\rho_E = \frac{U}{V}$ la **densidad de energía** de la cavidad y $\langle v \rangle = c$ la **velocidad media** de las partículas (en este caso fotones). De la energía interna del gas de fotones, obtenemos que

$$R = \sigma T^4$$

que no es más que la **Ley de Stefan-Boltzmann** de la radiación del cuerpo negro. La constante $\sigma = 5,67 \times 10^{-8} \text{ W m}^{-2} \text{ K}^{-4}$ es la **constante de Stefan**.

- Esta ley fue **deducida a través de observaciones experimentales por Stefan en 1879**. Cinco años después, en 1884, **Boltzmann derivó esta ley teóricamente a partir de argumentos termodinámicos**.

- Otra magnitud físicamente relevante es la **densidad espectral de fotones** $\rho(\nu, T)$, i.e. el **número medio de fotones por unidad de volumen con frecuencia en el intervalo** $[\nu, \nu + d\nu]$ en una cavidad a temperatura T .
- Para calcular dicha densidad, partimos del **número medio de fotones** en el gas

$$\langle N \rangle = \sum_{\mathbf{k}} \langle n(\mathbf{k}) \rangle = \sum_{\mathbf{k}} \frac{1}{e^{\beta\epsilon(\mathbf{k})} - 1} = \frac{4\pi g V}{h^3} \int_0^\infty dp \frac{p^2}{e^{\beta\epsilon(p)} - 1}$$

donde ya hemos realizado el paso al continuo descrito al principio de esta sección. Teniendo en cuenta que la energía del fotón se escribe como $\epsilon(p) = pc = h\nu$, y usando esta relación para escribir el momento en función de la frecuencia, obtenemos (usando $g = 2$ para fotones) que

$$\langle N \rangle \equiv V \int_0^\infty \rho(\nu, T) d\nu = \frac{8\pi V}{c^3} \int_0^\infty \frac{\nu^2 d\nu}{e^{\beta h\nu} - 1}$$

donde la primera igualdad no es más que la definición de densidad espectral de fotones. Por tanto deducimos que

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

- La **densidad espectral de energía**, o la energía por unidad de volumen de los fotones con frecuencia en el intervalo $[\nu, \nu + d\nu]$, será $u(\nu, T) = h\nu\rho(\nu, T)$, i.e.

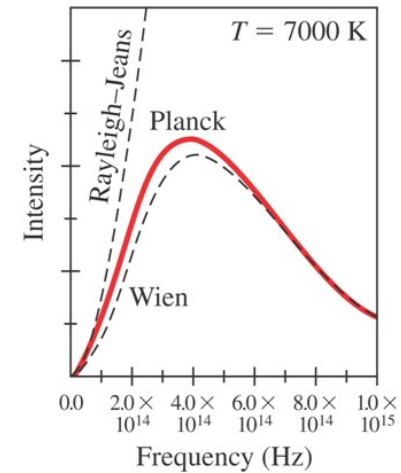
$$u(\nu, T) = \frac{8\pi h}{c^3} \frac{\nu^3}{e^{\beta h\nu} - 1}$$

que no es más que la **ley de radiación de Planck (1900)**. Esta ley, de una importancia crucial en la física moderna, **resolvió la catástrofe ultravioleta** que predecía la física clásica para la radiación del cuerpo negro, abriendo la puerta al desarrollo de la **física cuántica**.

- A bajas frecuencias ($\nu \ll 1$), o equivalentemente longitudes de onda grandes, podemos aproximar $e^{\beta h\nu} - 1 \approx \beta h\nu$, de donde obtenemos

$$u(\nu, T) \underset{\nu \ll 1}{\approx} \frac{8\pi}{c^3} \nu^2 k_B T$$

que es la **ley de Rayleigh-Jeans**, derivada originalmente a partir de la física clásica y que como vemos predice una divergencia a frecuencias altas (**catástrofe ultravioleta**).



- En el límite contrario de **altas frecuencias** ($\nu \gg 1$), tenemos simplemente que $e^{\beta h\nu} - 1 \approx e^{\beta h\nu}$, y por tanto

$$u(\nu, T) \underset{\nu \gg 1}{\approx} \frac{8\pi h}{c^3} \nu^3 e^{-\beta h\nu}$$

que no es más que la **ley de Wien**, derivada en 1896 a partir de argumentos termodinámicos, y que describe con precisión el comportamiento a **longitudes de onda cortas** de la radiación térmica del cuerpo negro.

- El máximo de la distribución de Wien viene dado por $\nu_{max} = \frac{3}{\beta h} = \frac{3k_B T}{h}$. Puesto que la longitud de onda asociada a ese máximo es $\lambda_{max} = \frac{1}{\nu_{max}}$, obtenemos por tanto que $\lambda_{max} T = cte$, que no es otra cosa que la **ley de desplazamiento de Wien**.
- La **radiación térmica emitida por gran cantidad de objetos ordinarios** se puede aproximar con gran precisión como una radiación de **cuerpo negro**.
- La radiación del cuerpo negro también describe de manera aproximada la energía emitida por diferentes cuerpos celestes, incluyendo **planetas y estrellas**. De hecho, **los agujeros negros son cuerpos negros cuasi-perfectos**, y se cree que emiten radiación de cuerpo negro (**radiación de Hawking**) con una temperatura que depende de la masa del agujero negro.

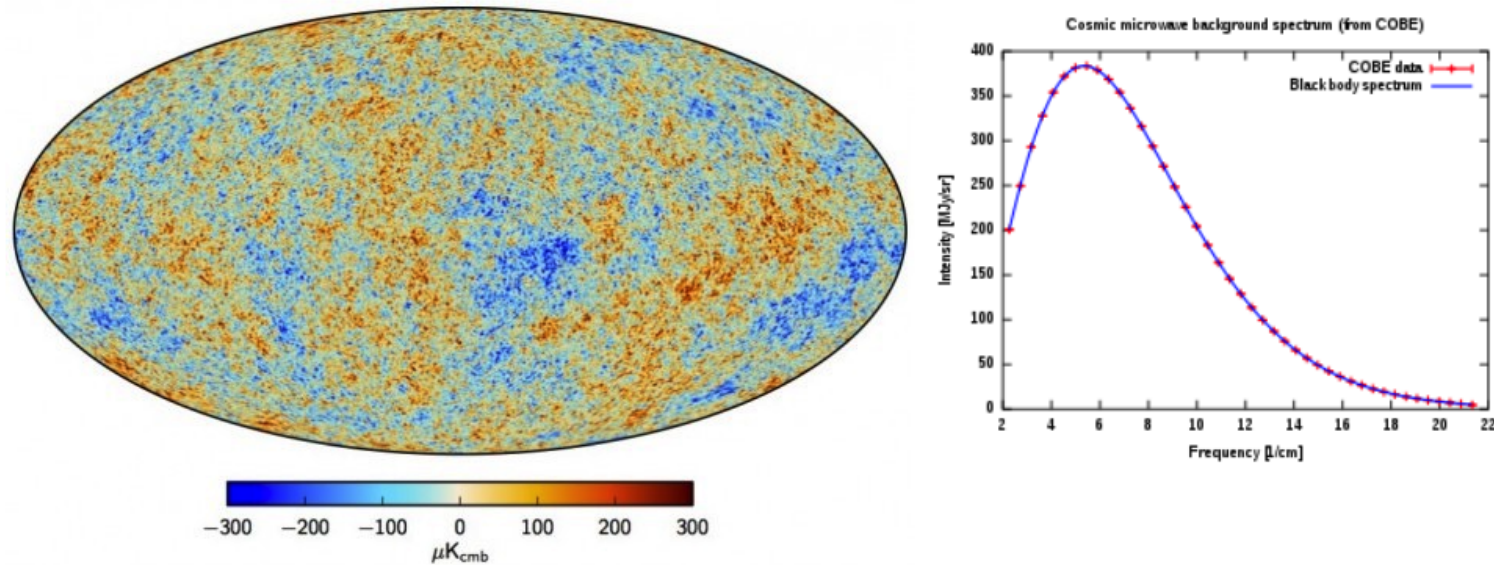
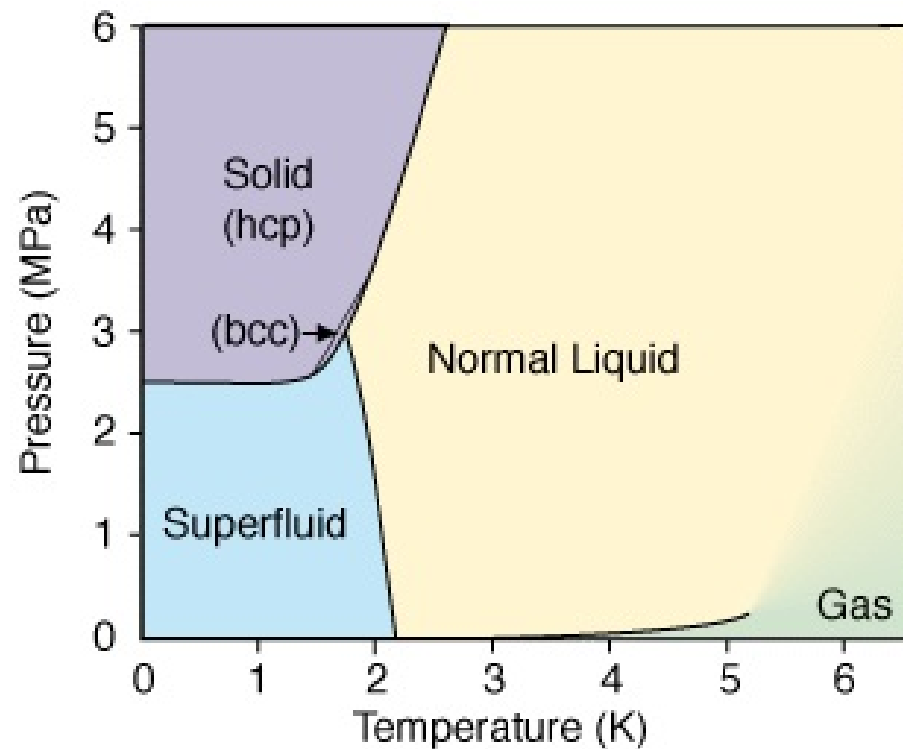


Figura 1. Izquierda: Mapa del exceso de temperatura de la radiación de fondo microondas respecto a $T = 2,725$ K. Nótese la escala de μK . Derecha: densidad espectral de energía de la radiación de fondo microondas.

- El espectro de la **radiación de fondo de microondas** (medido por el instrumento FIRAS en el satélite COBE) es el **espectro de cuerpo negro medido con más precisión en la naturaleza** (ver figura 1, derecha). Tiene una **temperatura de unos 2,725 K**.
- El fondo de microondas es una **foto de la radiación que permeaba el Universo temprano** en el momento del **desacoplamiento** entre materia y radiación. Antes de este momento, la mayoría de la materia en el Universo estaba en un estado de plasma ionizado (debido a la alta temperatura), opaco a radiación y en equilibrio térmico con ella. En ese momento, la **recombinación** de electrones y protones para formar los primeros átomos neutros convirtió el plasma en transparente para la radiación, que desde entonces ($\sim 380,000$ años después del Big Bang) viaja libremente sin interacción con la materia neutra, enfriándose a medida que el Universo se expande.

4. Superfluidez del Helio líquido

- El objetivo de esta sección es discutir la [aplicación del modelo de gas ideal de bosones degenerados](#) a un problema particular. De esta manera veremos que [este modelo describe el comportamiento general que presentan muchos sistemas materiales cerca de 0K](#). Nuestro objetivo aquí será en particular repasar la física de un sistema singular, el ^4He .
- En cualquier caso, [no existe todavía una teoría microscópica satisfactoria para explicar el comportamiento superfluido del \$^4\text{He}\$](#) , a pesar de las ideas de Landau, y de que el fenómeno es conocido hace más de 70 años.
- El [diagrama de las fases del isótopo \$^4\text{He}\$](#) (el más abundante en la naturaleza) es:



- El isótopo ^3He también es muy interesante. Su estudio no queda incluido en este capítulo puesto que el comportamiento elemental en este caso es fermiónico (de hecho, se observa $C_V \sim T$ para $T \rightarrow 0$).
- Hemos visto que, en condiciones apropiadas (baja degeneración cuántica), la ecuación de estado de los gases cuánticos es:

$$P = nk_B T (1 - 0,177\delta - 0,003\delta^2 + \dots) ,$$

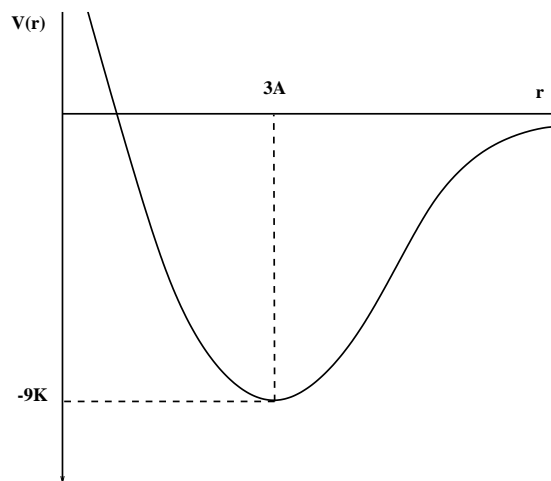
con el factor de degeneración definido como

$$\delta = \frac{n\Lambda^3}{g} = \frac{n}{g} \left(\frac{h^2}{2\pi m k_B T} \right)^{3/2} ,$$

y donde g es la degeneración de los estados.

- Por tanto, los efectos cuánticos serán más notorios cuanto mayor sea δ (aunque el desarrollo anterior puede perder entonces su validez), esto es, a bajas temperaturas y grandes densidades para moléculas ligeras. Este argumento ya nos indica que el Helio es un buen candidato para mostrar comportamiento condicionado por las leyes de la mecánica cuántica.
- Nótese que el hidrógeno, más ligero, parece mejor candidato, pero las interacciones son muy importantes en este caso (a diferencia del Helio, un gas noble), de modo que enmascaran a nivel macroscópico los efectos visibles en el Helio.
- Veamos ahora algunas propiedades del Helio, elemento descubierto por primera vez en el Sol. Durante un eclipse total visible desde la India en 1868, el astrónomo J. Janssen detectó una raya amarilla con el espectroscopio, que atribuyó a la radiación de un elemento químico no conocido en la Tierra. Confirmado por Joseph Norman Lockyer, que le llamó así por Helios, Sol en griego. W. Ramsay lo identificó en 1895 como subproducto en la descomposición radioactiva de minerales con uranio en una mina.

- Licuado en 1908 (lo que permitió descubrir la [superconductividad](#) a Heike Kamerlingh Onnes en 1911) no se notó que **algo raro ocurría alrededor de 2K** hasta 1927; en 1938, J. Allen y D. Misener identificaron y describieron la **superfluidez**, nombre dado por Kapitza ([Premio Nobel 1978](#); los descubridores de la superfluidez del Helio 3 también ganaron el Nobel en el 1996) por analogía con el de superconductividad ideado por Kamerlingh Onnes.
- **Es el gas más difícil de licuar y de solidificar**: no se hace líquido hasta enfriar por debajo de unos 5K a presión normal, y permanece líquido a temperaturas menores (extrapolando, incluso en 0K); es necesario aplicarle fuertes presiones para transformarlo en sólido.
- Recordemos que **el Helio es un gas noble lo que implica que las interacciones moleculares son muy débiles**. En efecto, a partir de la estructura electrónica del Helio que (Slater & Kirkwood 1931) se puede ver que el potencial de interacción entre átomos de Helio es:

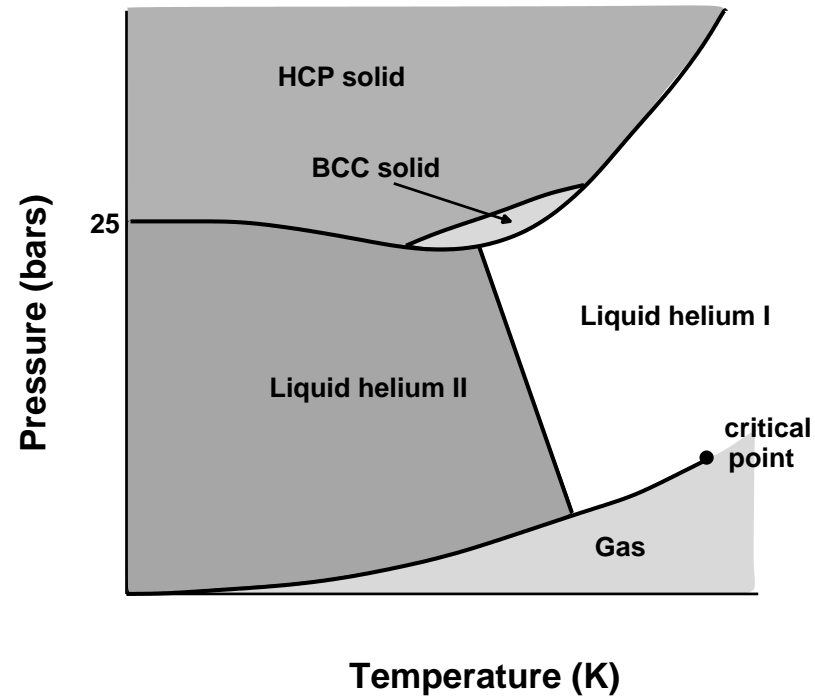


Este potencial $V(r)$ decae con r^{-6} y tiene la forma (V medido en $^{\circ}\text{K}$, $\sigma = 4'64 \text{ \AA}$):

$$\psi(r) = (5'67 \times 10^6) \exp\left(-21'5 \frac{r}{\sigma}\right) - 1'08 \left(\frac{\sigma}{r}\right)^6 .$$

En particular, la cola atractiva r^{-6} está relacionada con una interacción de tipo van der Waals debida al efecto dipolo instantáneo.

- El Helio es el de masa más ligera entre los gases nobles, lo que implica una mayor movilidad y dificultad de localización en una red.
- El diagrama de fases del isótopo ^4He viene representado con detalle en la siguiente figura:



En él se observan tres fases sólidas (HCP, hexagonal con máximo empaquetamiento, la única estable a bajas temperaturas, BCC, que ocupa una pequeña región junto a la curva de fusión, y la FCC¹ que aparece a presiones superiores a las mostradas en la figura).

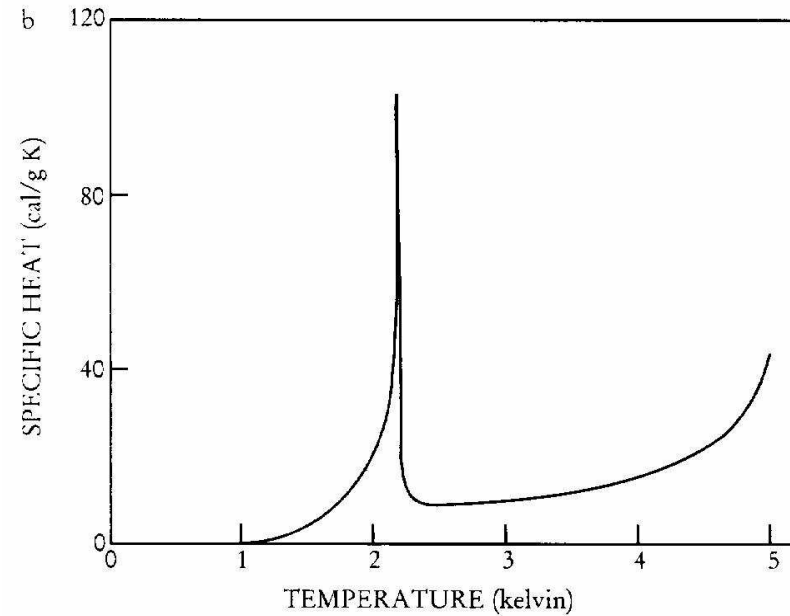
* Las siglas se refieren a: HCP –Hexagonal Close Packing, BCC –Body Centered Cubic, y FCC –Face Centered Cubic.

- La curva de presión de vapor presenta un punto crítico para $T_c = 4'21$ K y $P_c = 2'6$ atm (aprox.)
- La fase sólida sólo ocurre para $P > 25$ atm.
- En la fase líquida existe una línea λ de coexistencia entre dos fases líquidas diferentes: He-I (normal) y He-II (superfluido),
- A lo largo de la curva de presión de vapor, la transición ocurre para $T_\lambda = 2'18$ K y volumen específico: $v_\lambda = 4'26 \text{ \AA}^3$
- La transición λ se manifiesta con cierta facilidad a simple vista. Si tenemos ^4He en una vasija Dewar y enfriamos reduciendo P a través del punto λ siguiendo la curva de presión de vapor, se observa que:
 - $T > T_\lambda$ (región I): líquido agitado por burbujas de vapor que se forman en todo el volumen (ver video).
 - $T < T_\lambda$ (región II): líquido en calma; no hay ebullición, aunque puede haber evaporación en superficie.

Interpretación: el transportes de calor ocurre tan rápidamente que no pueden producirse gradientes de temperatura en el fluido, como si la conductividad térmica fuese infinita.

- El calor específico c_V diverge logarítmicamente a ambos lados con una forma que da nombre a la transición:

$$C_V = a_\pm + b \ln c |T - T_\lambda|, \quad T \rightarrow T_\lambda^\pm$$



La forma de c_V recuerda mucho la discutida en la condensación Bose-Einstein. De hecho, hay evidencias de que este fenómeno es relevante para el comportamiento del Helio a bajas temperaturas.

- Podemos definir

$$\alpha = \lim_{N \rightarrow \infty} \frac{\langle n_0 \rangle}{N}$$

Este parámetro ha sido estimado (Penrose & Onsager 1956) para el caso de interés como $\alpha \simeq 0'08$, mostrando que la condensación Bose-Einstein ocurre en estas circunstancias.

- El comportamiento bosónico del ^4He está fuera de duda. Es consecuencia de permanecer líquido a bajas temperaturas. Si solidificara antes de llegar a T_λ —como en tantos materiales— la simetría de la función de onda ψ 's de los átomos individuales no tendría consecuencias tan importantes (no habría solapamiento) y la condensación de Bose-Einstein sería irrelevante.

- Esto es, lo peculiar del Helio es que puedan presentarse partículas en el estado fundamental sin estar ligadas a una red cristalina.
- London (1931) sugirió en que la transición del ^4He en T_λ podría ser la de un gas ideal de bosones. Se tiene que $T_C = h^2 n^{2/3} / 2\pi m k_B (2'612)^{2/3} \approx 3'13 \text{ K}$.
- Este valor es muy próximo a T_λ , y la diferencia podría deberse a influencia de las interacciones.
- Así para explicar el comportamiento del Helio deberíamos de hacer Mecánica Estadística de bosones con interacciones.
- Sin embargo, el calor específico $c_V (T \rightarrow 0)$ no tiene comportamiento de los bosones materiales $T^{3/2}$ sino el de fonones, T^3
- Un modelo efectivo (clásico) muy útil es el modelo de los dos fluidos de Tisza, que explica las sorprendentes observaciones del Helio de los años 40. El modelo se basa en suponer que la fase He-II, existen dos componentes de fluido, un fluido normal y un superfluido y permite entender cualitativamente algunas de las propiedades más extrañas del He-II (tema de ampliación).