Física Estadística

Tercer curso del Grado en Física

J. Largo & J.R. Solana

largoju at unican.es solanajr at unican.es

Departamento de Física Aplicada

Universidad de Cantabria

Indice I

Introducción

- Hasta ahora hemos considerado que el número de estados disponibles es mucho mayor que el número de partículas (aproximación clásica).
- La ocupación de los niveles esta restringida para las partículas de spin semientero (fermiones) y no así para las partículas de spin entero (bosones).

Formulación discreta

Para tratar los sistemas de fermiones o bosones nos interesa trabajar en el **colectivo macrocanónico**.

$$\Xi(\mu, V, T) = \sum_j \sum_k G_{jk} e^{(\mu N_j - U_k)/kT}$$

G_{jk} la multiplicidad o degeneración del macroestado según se trate de fermiones o bosones respectivamente.

$$\prod_i \frac{g_i!}{N_i!\,(g_i - N_i)!} \qquad \prod_i \frac{(g_i + N_i - 1)!}{N_i!\,(g_i - 1)!}$$

Si las partículas no interaccionan (son ideales), los estados cuánticos de j partículas se pueden expresar en términos de estados cuánticos de partícula.

$$U(n_0, n_1, \ldots) = \sum_l n_l \varepsilon_l$$

$$N = \sum_l n_l$$

Siendo l el índice que recorre los estados cuánticos de partícula y n_l la ocupación de ese estado. La idea es sustituir la doble suma sobre el número de partículas y sobre el número estados del sistema, por sumas a ocupaciones de estados cuánticos de partícula.

$$\Xi(\mu, V, T) = \sum_{n_0} \dots \sum_{n_l} e^{(\mu N(n_0,n_1,\dots) - U(n_0,n_1,\dots))/kT}$$

y entonces podemos factorizar

$$\Xi(\mu, V, T) = \sum_{n_0} \dots \sum_{n_l} e^{[\mu(n_0+n_1+\dots) - n_0\varepsilon_0 - n_1\varepsilon_1 \dots]/kT} =$$

$$= \sum_{n_0} e^{(\mu-\varepsilon_0)n_0/kT} \sum_{n_1} e^{(\mu-\varepsilon_1)n_1/kT} \dots \sum_{n_l} e^{(\mu-\varepsilon_l)n_l/kT}$$

Para un sistema de bosones

$$\Xi_{BE} = \sum_{\{n_j\}} e^{\sum_j n_j(\mu-\varepsilon_j)/kT} =$$

$$= \sum_{n_1=0}^{\infty} e^{n_1(\mu-\varepsilon_1)/kT} \sum_{n_2=0}^{\infty} e^{n_2(\mu-\varepsilon_2)/kT} \ldots$$

$$= \prod_j \left[1 - e^{(\mu-\varepsilon_j)/kT}\right]^{-1}$$

donde hemos hecho uso de la relación $1/(1-x) = \sum_{n=0}^{\infty} x^n$, cuando $|x| < 1$.

Para un sistema de fermiones

al sumar para cada n_j hay que omitir los términos en que $n_j > 1$ ya que no puede haber más de una partícula ocupando el mismo estado cuántico:

$$\Xi_{FD} = \sum_{\{n_j\}} e^{\sum_j n_j(\mu-\varepsilon_j)/kT} = \prod_j \left[1 + e^{(\mu-\varepsilon_j)/kT}\right]$$

Resumen

La función de partición macrocanónica para un sistema de fermiones o bosones se puede poner como un producto de factores correspondientes cada uno de ellos a un estado cuántico.

De forma unificada

$$\Xi = \prod_j \left[1 \pm z e^{-\beta \varepsilon_j}\right]^{\pm 1}$$

- para bosones signo (-), para fermiones signo (+)
- $z = \exp(\mu/kT)$ es la fugacidad.

$$pV = kT \ln \Xi = \pm kT \sum_j \ln \left[1 \pm z e^{-\beta\varepsilon_j} \right]$$

$$N = kT \left(\frac{\partial \ln \Xi}{\partial \mu} \right)_{T,V} = \sum_j \frac{z e^{-\beta\varepsilon_j}}{1 \pm z e^{-\beta\varepsilon_j}} = \sum_j \bar{n}_j$$

$\bar{n}_j$ el número medio de partículas en el estado cuántico j.

$$U = kT^2 \left(\frac{\partial \ln \Xi}{\partial T} \right)_{V,\mu/T} = \sum_j \frac{\varepsilon_j z e^{-\beta\varepsilon_j}}{1 \pm z e^{-\beta\varepsilon_j}}$$

Consideraciones sobre la fugacidad

- z da idea de la importancia de los efectos cuánticos en el sistema.
- si z es pequeño, $z = exp(-\alpha) \ll 1$, tanto la estadística de Fermi-Dirac como la de Bose-Einstein se reducen a la estadística clásica.
- Los efectos cuánticos se hacen importantes para bajas temperaturas y altas densidades. (En esas condiciones z será grande).
- nos centramos en los casos en que z no es pequeño (cuando los efectos cuánticos son importantes).

Conocido el nºmedio de ocupación de los estados cuánticos:

$$n(\varepsilon) = \frac{ze^{-\beta\varepsilon}}{1 \pm ze^{-\beta\varepsilon}}$$

Queremos conocer el número de estados cuánticos con energía comprendida entre ε y $\varepsilon + d\varepsilon$ (y a partir de ello, la densidad de estados cuánticos).

En un elemento de volumen del espacio μ, hay un nºde estados cuánticos:

$$g\frac{d^3V_q d^3V_p}{h^3}$$

donde $g = 2s + 1$ es la degeneración de un nivel de energía para partículas de spin s.

Para partículas no relativistas $\varepsilon = p^2/2m$

Considerando por separado el espacio de momentos,

$$d^3V_p = p^2 sen\theta d\theta d\varphi dp = \frac{1}{2} sen\theta d\theta d\varphi \left(2m\right)^{3/2} \varepsilon^{1/2} d\varepsilon$$

El número de estados cuánticos con energía comprendida entre ε y $\varepsilon + d\varepsilon$ es:

$$dg\left(\varepsilon\right) = 2\pi g V \left(\frac{2m}{h^2}\right)^{3/2} \varepsilon^{1/2} d\varepsilon = D\left(\varepsilon\right) d\varepsilon$$

donde $D(\varepsilon) = dg(\varepsilon)/d\varepsilon$ es la densidad de estados cuánticos de partícula.

Utilizando las densidad de estados cuánticos,

$$N = \int_0^\infty n(\varepsilon) D(\varepsilon) d\varepsilon =$$

$$= 2\pi g V \left(\frac{2m}{h^2}\right)^{3/2} \int_0^\infty \frac{z\varepsilon^{1/2} e^{-\beta\varepsilon}}{1 \pm z e^{-\beta\varepsilon}} d\varepsilon$$

$$U = \int_0^\infty \varepsilon n(\varepsilon) D(\varepsilon) d\varepsilon =$$

$$= 2\pi g V \left(\frac{2m}{h^2}\right)^{3/2} \int_0^\infty \frac{z\varepsilon^{3/2} e^{-\beta\varepsilon}}{1 \pm z e^{-\beta\varepsilon}} d\varepsilon$$

$$pV = \pm kT \int_0^\infty \ln\left[1 \pm z e^{-\beta\varepsilon}\right] D(\varepsilon)\, d\varepsilon =$$

$$= \pm 2\pi kTgV \left(\frac{2m}{h^2}\right)^{3/2} \int_0^\infty \varepsilon^{1/2} \ln\left[1 \pm z e^{-\beta\varepsilon}\right] d\varepsilon$$

si realizamos una integración por partes:(¡hacer!)

$$pV = \frac{4}{3}\pi g V \left(\frac{2m}{h^2}\right)^{3/2} \int_0^\infty \frac{z\varepsilon^{3/2} e^{-\beta\varepsilon}}{1 \pm z e^{-\beta\varepsilon}} d\varepsilon =$$

$$= \frac{2}{3}\int_0^\infty \varepsilon n(\varepsilon) D(\varepsilon) d\varepsilon = \frac{2}{3} U$$

Donde hemos tenido en cuenta que el número medio de ocupación de un estado cuántico de energía ε es

$$n(\varepsilon) = \frac{z e^{-\beta\varepsilon}}{1 \pm z e^{-\beta\varepsilon}}$$

Planificación

Una vez establecida la formulación continua de las propiedades termodinámicas:

1. Estudiaremos un gas ideal de Fermi-Dirac para valores pequeños de z, es decir, cuando los efectos cuánticos son pequeños. En tal caso se dice que el gas es *débilmente degenerado*.
2. A continuación estudiaremos el gas de Fermi-Dirac para valores grandes de z, cuando los efectos cuánticos son importantes, en cuyo caso se dice que el gas es *fuertemente degenerado*.
3. Después haremos los mismos estudios para el gas de Bose-Einstein.

La densidad de un gas ideal de Fermi-Dirac

$$\rho = 2\pi g \left(\frac{2m}{h^2}\right)^{3/2} \int_0^\infty \frac{z\varepsilon^{1/2} e^{-\beta\varepsilon}}{1 + ze^{-\beta\varepsilon}} d\varepsilon = \frac{g}{\Lambda^3} I_{3/2}(z)$$

donde Λ es la longitud de onda térmica y:

$$I_n(z) = \frac{1}{\Gamma(n)} \int_0^\infty \frac{x^{n-1}}{z^{-1} e^x + 1} dx \quad , \quad 0 \leq z \leq \infty$$

donde $x = \beta\varepsilon$ y $\Gamma(n)$ es la integral gamma.

Si $z < 1$,

la integral $I_n(z)$ puede resolverse desarrollando el integrando en serie de potencias de z e integrando término a término, con el resultado:

$$I_n(z) = f_n(z) = \sum_{k=1}^{\infty} (-1)^{k-1} \frac{z^k}{k^n} \quad ; \quad z < 1$$

Entonces,

$$\rho = \frac{g}{\Lambda^3} f_{3/2}(z)$$

$$p = kT \frac{g}{\Lambda^3} f_{5/2}(z)$$

$$U = \frac{3}{2} kTV \frac{g}{\Lambda^3} f_{5/2}(z)$$

En el caso de un gas ideal de Fermi-Dirac débilmente degenerado, es decir z pequeño, las series $f_n(z)$ convergerán rápidamente y bastará considerar sólo los primeros términos de las mismas.

Para expresar las funciones termodinámicas en términos de V (o ρ) y T,

necesitamos conocer $z = z(T, \rho)$ y debemos invertir la serie $\rho = \frac{g}{\Lambda^3} f_{3/2}(z)$,

$$z = \sum_{i=0}^{\infty} a_i \rho^{i-1}$$

$$z = \frac{\rho\Lambda^3}{g} + \frac{1}{2^{3/2}} \left(\frac{\rho\Lambda^3}{g} \right)^2 + \left(\frac{1}{4} - \frac{1}{3^{3/2}} \right) \left(\frac{\rho\Lambda^3}{g} \right)^3 + \dots$$

$$\frac{p}{kT} = \rho + \frac{1}{2^{5/2}} \frac{\Lambda^3}{g} \rho^2 + \left(\frac{1}{8} - \frac{2}{3^{5/2}} \right) \frac{\Lambda^6}{g^2} \rho^3 + \dots$$

Esta ecuación es de la forma de un desarrollo del virial para la presión, que puede escribirse en la forma:

$$\frac{p}{kT} = \rho + B_2 (T) \rho^2 + B_3 (T) \rho^3 + \dots$$

- Los coeficientes del virial reflejan las desviaciones respecto del comportamiento ideal debidas a las interacciones moleculares.
- Aunque no hay fuerzas intermoleculares, las partículas experimentan una interacción efectiva debida a efectos cuánticos. Por eso aunque son ideales los coeficientes no se anulan.

- En el caso de fermiones, la interacción es repulsiva ya que $B_2(T)$, es positivo y por tanto aumenta la presión por encima de la de un gas ideal clásico bajo las mismas condiciones.
- $B_2(T)$ es $\mathcal{O}(\Lambda^3)$los efectos cuánticos disminuyen a medida que disminuye la longitud de onda térmica.

$$U = \frac{3}{2}NkT\left[1 + \frac{1}{2^{5/2}}\frac{\Lambda^3}{g}\rho + \left(\frac{1}{8} - \frac{2}{3^{5/2}}\right)\frac{\Lambda^6}{g^2}\rho^2 + \dots\right] =$$

$$= \frac{3}{2}pV$$

Todas las demás funciones termodinámicas pueden obtenerse de estas expresiones.

Ejercicio propuesto

Obtener dichas propiedades termodinámicas.

A bajas temperaturas y/o altas densidades,

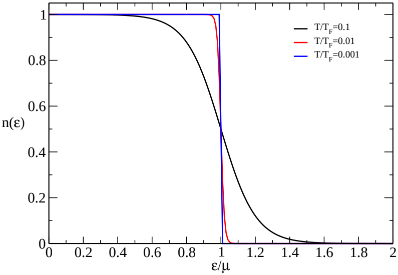
z no es pequeño y los efectos cuánticos son importantes.

El número medio de partículas en un estado cuántico de energía comprendida entre ε y $\varepsilon + d\varepsilon$, es

$$n(\varepsilon) = \frac{ze^{-\beta\varepsilon}}{1 + ze^{-\beta\varepsilon}} = \frac{1}{z^{-1}e^{\beta\varepsilon} + 1} = \frac{1}{e^{\beta(\varepsilon-\mu)} + 1}$$

Dado que el número de ocupación de un estado cuántico en un sistema de fermiones es 0 o 1, representa también la probabilidad de que un estado cuántico, de energía ε, esté ocupado.

$$n(\varepsilon) = \frac{1}{e^{\beta(\varepsilon-\mu)} + 1}$$



Gas ideal de Fermi-Dirac
fuertemente degenerado

El potencial químico μ es, en general, función de la temperatura, y por tanto indicaremos el valor de μ a $T = 0$ por μ_0. En el cero absoluto todos los estados cuánticos por debajo de μ_0 están ocupados, cada uno de ellos por una sola partícula, y por encima vacios, luego:

$$N = \int_0^{\mu_0} n(\varepsilon) D(\varepsilon)\, d\varepsilon =$$

$$= 2\pi g \left(\frac{2m}{h^2}\right)^{3/2} V \int_0^{\mu_0} \varepsilon^{1/2} d\varepsilon = \frac{4\pi g}{3} \left(\frac{2m}{h^2}\right)^{3/2} V \mu_0^{3/2}$$

de donde:

$$\mu_0 = \frac{h^2}{2m} \left(\frac{3}{4\pi g}\right)^{2/3} \left(\frac{N}{V}\right)^{2/3}$$

μ_0 se conoce como energía de Fermi ε_F

representa la energía por debajo de la cual, en el cero absoluto, todos los estados cuánticos se encuentran ocupados por una y solo una partícula cada uno, mientras que por encima de esa energía todos los estados cuánticos se encuentran vacíos.

- temperatura de Fermi $T_F = \varepsilon_F / k$
- el momento de Fermi $p_F = (2m\varepsilon_F)^{1/2}$.

La temperatura de Fermi de un sistema es tanto mayor cuanto mayor es la densidad numérica. Por tanto:

- Si el sistema se encuentra a bajas temperaturas y/o altas densidades, se cumplirá $T/T_F \ll 1$ y el sistema será fuertemente degenerado, es decir, los efectos cuánticos serán muy importantes.
- Si $T/T_F \gg 1$, el sistema será débilmente degenerado y los efectos cuánticos serán poco importantes.

En el límite del cero absoluto,

$$U_0 = \int_0^{\mu_0} \varepsilon D(\varepsilon)\, d\varepsilon = 2\pi g V \left(\frac{2m}{h^2}\right)^{3/2} \int_0^{\mu_0} \varepsilon^{3/2} d\varepsilon =$$

$$= \frac{3}{5} N \mu_0 = \frac{3}{5} N \varepsilon_F$$

que es la energía del punto cero de un gas de Fermi-Dirac.

- Implica que la contribución de las partículas en el estado fundamental a la capacidad calorífica es cero, no $(3/2)k$.
- Solamente contribuyen a la capacidad calorífica aquellas partículas que se encuentran por encima del nivel de Fermi.

La presión en el cero absoluto

$$p_0 V = \frac{2}{3}\int_0^{\mu_0} \varepsilon D(\varepsilon)\, d\varepsilon = \frac{2}{5} N \varepsilon_F$$

Esta "presión del punto cero" es muy elevada y se trata de una presión de origen cuántico, no de origen térmico como la presión ordinaria.

- A partir de estas expresiones se pueden obtener otras funciones termodinámicas para el gas ideal de Fermi-Dirac en el cero absoluto.
- En particular, la entropía en el cero absoluto es $S_0 = 0$.

Desarrollo a bajas temperaturas

Si $T > 0$, pero $T/T_F \ll 1$, se realiza un desarrollo en serie de potencias de T/T_F.Siendo los términos de orden cero las correspondientes propiedades en el cero absoluto.

Para fermiones, las funciones termodinámicas N, U y pV

$$N = \int_0^\infty n(\varepsilon) D(\varepsilon) d\varepsilon \qquad U = \int_0^\infty \varepsilon n(\varepsilon) D(\varepsilon) d\varepsilon$$

$$pV = \frac{2}{3}\int_0^\infty \varepsilon n(\varepsilon) D(\varepsilon) d\varepsilon$$

Pƒodemos unificar las expresiones en una única forma

$$I = \int_0^\infty n(\varepsilon)\, h(\varepsilon)\, d\varepsilon = \int_0^\infty \frac{h(\varepsilon)\, d\varepsilon}{e^{(\varepsilon-\mu)/kT}+1}$$

con

$$h(\varepsilon) = D(\varepsilon) \quad \text{si} \quad (I = N)$$

$$h(\varepsilon) = \varepsilon D(\varepsilon) \quad \text{si} \quad (I = U)$$

$$h(\varepsilon) = \frac{2}{3}\varepsilon D(\varepsilon) \quad \text{si} \quad (I = pV)$$

Si llamamos:

$$I_0 = \int_0^{\mu} h(\varepsilon)\, d\varepsilon$$

entonces podemos poner:

$$\Delta I = \int_0^{\infty} \left[\frac{1}{e^{(\varepsilon-\mu)/kT}+1} - \Theta\left(\frac{\mu-\varepsilon}{kT}\right) \right] h(\varepsilon) d\varepsilon =$$

$$= kT \int_{-\mu/kT}^{\infty} \left[\frac{1}{e^{x}+1} - \Theta(-x) \right] h(\mu + kTx)\, dx$$

donde $x = (\varepsilon - \mu)/kT$ y:

$$\Theta(x) = \begin{cases} 0 & si \quad x < 0 \\ 1 & si \quad x > 0 \end{cases}$$

A continuación obtendremos que

$$I = I_0 + \frac{\pi^2}{6} h'(\mu)(kT)^2 + \frac{7\pi^4}{360} h'''(\mu)(kT)^4 + \dots$$

Aunque adelantamos el resultado final...

$$\Delta I = kT \int_{-\mu/kT}^{\infty} \left[\frac{1}{e^x + 1} - \Theta(-x) \right] h(\mu + kTx)\, dx$$

- Si $\varepsilon < \mu$ y $T \to 0$, es decir, si $x \ll 0$, el término entre corchetes tiende exponencialmente a cero y el integrando tiende a cero, podemos extender el límite inferior de integración hasta $-\infty$.
- La función $n(\varepsilon)$ tiende rápidamente a cero para $x > 0$ y se hace rápidamente igual a la unidad para $x < 0$. En ambos casos el integrando se anula.

Desarrollamos el integrando en un entorno de $x = 0$

$$h\left(\mu + kTx\right) = \sum_{m=0}^{\infty} \left(kT\right)^m h^{(m)}\left(\mu\right) \frac{x^m}{m!}$$

donde $h^{(m)}(\mu) = d^m h(\mu + kTx)/dx^m|_{x=0}$.

$$\Delta I = \sum_{m=0}^{\infty} \left(kT\right)^{m+1} \frac{h^{(m)}\left(\mu\right)}{m!} L_m$$

donde:

$$L_m = \int_{-\infty}^{\infty} \left[\frac{1}{e^x + 1} - \Theta\left(-x\right)\right] x^m dx$$

Si llamamos:

$$l\left(x\right)=\frac{1}{e^{x}+1}-\Theta\left(-x\right)$$

para $x>0$ se verifica:

$$l\left(-x\right)=\frac{1}{e^{-x}+1}-1=-\frac{1}{e^{x}+1}=-l\left(x\right)$$

de modo que $l(x)$ es una función impar de x, por lo que la integral se va a anular para valores pares de m, mientras que para valores impares la integral es simétrica

$$L_{m}=2\int_{0}^{\infty}\frac{x^{m}}{e^{x}+1}dx=2\left(1-2^{-m}\right)m!\zeta\left(m+1\right)$$

donde $\zeta(m+1)$ es la función zeta de Riemann.

Para m impar

$$\Delta I = 2 \sum_{m=0}^{\infty} (kT)^{m+1} h^{(m)}(\mu) \left(1 - 2^{-m}\right) \zeta(m+1)$$

$$I = I_0 + \frac{\pi^2}{6} h'(\mu) (kT)^2 + \frac{7\pi^4}{360} h'''(\mu) (kT)^4 + \ldots$$

como habíamos adelantado.

Desarrollo del número de partículas, $h(\varepsilon) = D(\varepsilon)$

$$I_0 = \int_0^{\mu} h(\varepsilon)\, d\varepsilon = \frac{4\pi g}{3}\left(\frac{2m}{h^2}\right)^{3/2} V \mu^{3/2}$$

$$h'(\mu) = \pi g V \left(\frac{2m}{h^2}\right)^{3/2} \mu^{-1/2}$$

$$N = \frac{4\pi g}{3}\left(\frac{2m}{h^2}\right)^{3/2} V \mu^{3/2}\left[1 + \frac{\pi^2}{8}\frac{(kT)^2}{\mu^2} + \dots\right]$$

Desarrollo del potencial químico μ

$$\mu_0^{3/2} = \mu^{3/2}\left[1 + \frac{\pi^2}{8}\left(\frac{kT}{\mu}\right)^2 + \dots\right]$$

$$\approx \mu^{3/2}\left[1 + \frac{\pi^2}{8}\left(\frac{kT}{\mu_0}\right)^2 + \dots\right]$$

de donde:

$$\mu = \mu_0\left[1 - \frac{\pi^2}{12}\left(\frac{T}{T_F}\right)^2 + \dots\right]$$

Desarrollo de la energía interna U

$$h(\varepsilon) = \varepsilon D(\varepsilon)$$

$$I = I_0 + \frac{\pi^2}{6} h'(\mu)(kT)^2 + \frac{7\pi^4}{360} h'''(\mu)(kT)^4 + \dots$$

$$U = \frac{4\pi g}{5}\left(\frac{2m}{h^2}\right)^{3/2} V\mu^{5/2}\left[1 + \frac{5\pi^2}{8}\left(\frac{kT}{\mu}\right)^2 + \dots\right]$$

$$U = U_0\left[1 + \frac{5\pi^2}{12}\left(\frac{T}{T_F}\right)^2 + \dots\right]$$

La capacidad calorífica del gas de fermiones

$$C_V = \frac{\pi^2 NkT}{2\left(\mu_0/k\right)} = \frac{\pi^2}{2} Nk \frac{T}{T_F}$$

$$n(\varepsilon) = \frac{ze^{-\beta\varepsilon}}{1 \pm ze^{-\beta\varepsilon}}$$

Tomando el signo "-" como corresponde a bosones

$$N = \int_0^\infty n(\varepsilon) D(\varepsilon) d\varepsilon$$

$$U = \int_0^\infty \varepsilon n(\varepsilon) D(\varepsilon) d\varepsilon$$

$$pV = -kT \int_0^\infty \ln\left[1 - ze^{-\beta\varepsilon}\right] D(\varepsilon) d\varepsilon$$

Para ciertos valores de z el integrando se hace infinito y la integral diverge.

- El valor más bajo de z para el cual se presenta divergencia será $z = e^{\beta\varepsilon_0}$, donde ε_0 es la energía del nivel fundamental (si tomamos $\varepsilon_0 = 0$, la divergencia se presentará en $z = 1$ y los valores permitidos de z serán $0 \leq z < 1$, es decir $\mu < 0$).
- La contribución del nivel fundamental al número de partículas sale de la integral como

$$gn(\varepsilon_0) = g\frac{z}{1-z}$$

$$\rho = 2\pi g \left(\frac{2m}{h^2}\right)^{3/2} \int_{\varepsilon>0}^{\infty} \frac{z\varepsilon^{1/2} e^{-\beta\varepsilon}}{1 - z e^{-\beta\varepsilon}} d\varepsilon + \frac{gz}{V\left(1-z\right)}$$

En el límite termodinámico, el último término se anula

$$\rho = \frac{g}{\Lambda^3} J_{3/2}\left(z\right)$$

donde:

$$J_n\left(z\right) = \frac{1}{\Gamma\left(n\right)} \int_0^{\infty} \frac{x^{n-1}}{z^{-1} e^{x} - 1} dx \quad , \quad 0 \leq z < 1$$

siendo $x = \beta\varepsilon$ y $\Gamma(n)$ la integral gamma.

Como $z < 1$, la integral puede resolverse desarrollando el integrando en serie de potencias de z

$$J_n(z) = g_n(z) = \frac{1}{\Gamma(n)} \sum_{k=1}^{\infty} \frac{z^k}{k^n} \int_0^{\infty} y^{n-1} e^{-y} dy =$$

$$= \sum_{k=1}^{\infty} \frac{z^k}{k^n} \qquad z < 1$$

donde $y = kx$.

$$\rho = \frac{g}{\Lambda^3} g_{3/2}(z)$$

$$p = kT \frac{g}{\Lambda^3} g_{5/2}(z)$$

$$U = \frac{3}{2} kTV \frac{g}{\Lambda^3} g_{5/2}(z)$$

Todo es completamente análogo al gas de Fermi-Dirac débilmente degenerado, excepto por el signo.

$$\frac{p}{kT} = \rho - \frac{1}{2^{5/2}}\frac{\Lambda^3}{g}\rho^2 + \left(\frac{1}{8} - \frac{2}{3^{5/2}}\right)\frac{\Lambda^6}{g^2}\rho^3 - \ldots$$

$$U = \frac{3}{2}pV =$$

$$= \frac{3}{2}NkT\left[1 - \frac{1}{2^{5/2}}\frac{\Lambda^3}{g}\rho + \left(\frac{1}{8} - \frac{2}{3^{5/2}}\right)\frac{\Lambda^6}{g^2}\rho^2 - \ldots\right]$$

A partir de estas expresiones pueden obtenerse otras funciones termodinámicas.

Gas ideal de Bose-Einstein fuertemente degenerado

Si $z \approx 1$, no podremos despreciar la contribución del nivel fundamental.

$$\rho = \frac{g}{\Lambda^3} g_{3/2}(z) + \frac{gz}{V(1-z)}$$

El número medio de partículas en el estado fundamental:

$$N_0 = g n(\varepsilon_0) = \frac{gz}{1-z}$$

- La función $g_{3/2}(z)$ es una función acotada, positiva y monótonamente creciente de z en el rango $0 \leq z < 1$. Para $z = 1$ (el valor límite):

$$g_{3/2}(1) = \sum_{k=1}^{\infty} \frac{1}{k^{3/2}} = \zeta\left(\frac{3}{2}\right) = 2.612\ldots$$

$\zeta(n) = \sum_{k=1}^{\infty} 1/k^n$ es la función zeta de Riemann.

- El segundo término solamente es no nulo en el límite termodinámico ($V \to \infty$) cuando $z \approx 1 - a/V$

Al objeto de determinar la ecuación de estado, debemos determinar z en función de ρ y T.

$$\rho = \frac{g}{\Lambda^3} g_{3/2}(1) + \frac{g}{a}$$

$$a = \frac{g\Lambda^3}{\rho\Lambda^3 - g g_{3/2}(1)}$$

Tendremos, dos situaciones:

- Si $\rho\Lambda^3/g > g_{3/2}(1)$, quiere decir que existe una contribución del estado fundamental y por tanto $z = 1 - \frac{a}{V}$, en el límite termodinámico $z = 1$.
- Si $\rho\Lambda^3/g < g_{3/2}(1)$ quiere decir que $z < 1$ ya que $g_{3/2}(z)$ es creciente y por tanto el valor de z es la solución de $g\, g_{3/2}(z) = \rho\Lambda^3$

El punto $\rho\Lambda^3/g = g_{3/2}(1)$ es un punto especial ya que marca el límite entre ambas situaciones.

Vamos a estudiar su significado físico.

Gas ideal de Bose-Einstein

fuertemente degenerado: Condensación de Bose-Einstein

Consideramos $g_{3/2}(z) = \rho\Lambda^3/g$ función de la temperatura a una densidad dada

A temperaturas lo bastante bajas como para que $\rho\Lambda^3/g > g_{3/2}(1)$, $z = 1 - a/V$

El número medio de partículas en el estado fundamental será:

$$N_0 = \frac{gz}{1-z} = \frac{gV}{a} = \frac{V}{\Lambda^3}\left[\rho\Lambda^3 - g g_{3/2}(1)\right]$$

Definiendo una temperatura T_0 en la forma:

$$\frac{\rho\Lambda_0^3}{g} = \frac{\rho}{g}\left(\frac{h^2}{2\pi mkT_0}\right)^{3/2} = g_{3/2}(1)$$

Podemos reescribir:

$$\frac{N_0}{N} = 1 - \left(\frac{T}{T_0}\right)^{3/2} \qquad ; \qquad T < T_0$$

Para temperaturas mayores que T_0, el valor de z no estará en la proximidad de $z = 1$. Entonces es finito y, en el límite termodinámico:

$$\frac{N_0}{N} = \frac{1}{N}\frac{gz}{1-z} = 0 \qquad\qquad T > T_0$$

Gas ideal de Bose-Einstein
fuertemente degenerado: Condensación de Bose-Einstein

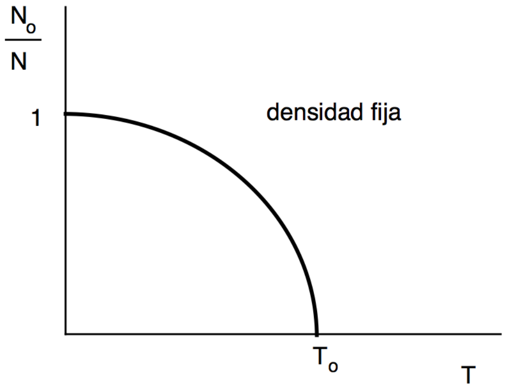


Figura: Fracción de partículas en su estado fundamental en función de la temperatura.

Condensación de Bose - Einstein

- Cuando $T > T_0$, la fracción de moléculas en el estado fundamental es prácticamente cero.
- Cuando $T < T_0$, y la población del estado fundamental aumenta a medida que disminuye la temperatura hasta que a $T = 0$ todas las moléculas están en su estado fundamental.
- Esta transición a T_0 es análoga a una transición de fase ordinaria y se denomina condensación de Bose-Einstein.

Si se mantiene fija la temperatura y se varía la densidad.

Definiendo una densidad crítica,

$$\frac{\rho_0 \Lambda^3}{g} = g_{3/2}(1)$$

por debajo de la cual la probabilidad de ocupación del estado fundamental es prácticamente cero y por encima es finita, obtenemos:

$$\frac{N_0}{N} = 1 - \frac{\rho_0}{\rho} \qquad ; \qquad \rho > \rho_0$$

$$= 0 \qquad ; \qquad \rho < \rho_0$$

Las propiedades de la condensación de Bose-Einstein

$$p = kT \frac{g}{\Lambda^3} g_{5/2}(z)$$

Su dependencia con la densidad a una temperatura dada,

$$\begin{aligned} \frac{p}{kT} &= \frac{g}{\Lambda^3} g_{5/2}(z) \qquad ; \qquad \rho < \rho_0 \\ &= \frac{g}{\Lambda^3} g_{5/2}(1) \qquad ; \qquad \rho > \rho_0 \end{aligned}$$

donde $g_{5/2}(1) = \zeta(5/2) = 1,341\ldots$.

Gas ideal de Bose-Einstein

fuertemente degenerado: Condensación de Bose-Einstein

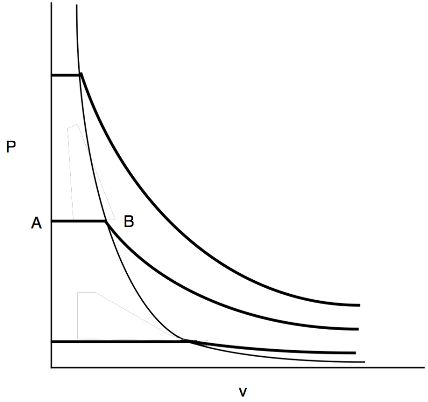


Figura: Isotermas presión-volumen para un gas ideal de Bose-Einstein.

- Las líneas horizontales representan la región en la cual el sistema es una mezcla de dos fases. Los puntos A y B corresponden a las dos fases en equilibrio: la fase condensada (A) y la fase diluida (B). La fase diluida tiene un volumen específico v_0, y la fase condensada tiene un volumen específico 0 y ambas coexisten a la misma presión.

La presión de vapor,

$$p_0(T) = g\frac{kT}{\Lambda^3} g_{5/2}(1)$$

derivando con T y comparando con la ecuación de Clausius-Clapeyron:

$$\frac{dp}{dT} = \frac{\Delta H_{cond}}{T\Delta V}$$

vemos que la entalpía de cambio de fase es:

$$\Delta H_{cond} = \frac{5}{2} NkT \frac{g_{5/2}(1)}{g_{3/2}(1)}$$

y por lo tanto es una transición de primer orden.

Resumen

- La condensación de Bose-Einstein es una transición de fase de primer orden en la que la fase condensada no tiene volumen, por lo que el sistema tiene una densidad macroscópica uniforme.
- La interpretación física es que la condensación ocurre en el espacio de momentos en lugar del espacio de coordenadas.

La energía interna,

a una densidad dada vendrá dada por:

$$U = \frac{3}{2} kTg\frac{V}{\Lambda^3} g_{5/2}(z) \qquad ; \qquad T > T_0$$

$$= \frac{3}{2} kTg\frac{V}{\Lambda^3} g_{5/2}(1) \qquad ; \qquad T < T_0$$

La capacidad calorífica a volumen constante

$$C_V = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_{V,N}$$

Para realizar la derivada hay que tener en cuenta que:

$$\frac{d\left(\Lambda^3\right)}{dT} = -\frac{3}{2}\frac{\Lambda^3}{T}$$

y que la función $g_n(z)$ tiene la propiedad:

$$\frac{dg_n\left(z\right)}{dz} = \frac{1}{z}g_{n-1}\left(z\right)$$

$$\left[\frac{\partial g_{5/2}(z)}{\partial T}\right]_{V,N} = \left[\frac{\partial g_{5/2}(z)}{\partial z}\right]_{V,N}\left(\frac{\partial z}{\partial T}\right)_{V,N} = \frac{1}{z}g_{3/2}(z)\left(\frac{\partial z}{\partial T}\right)_{V,N}$$

$$\left[\frac{\partial g_{3/2}(z)}{\partial T}\right]_{V,N} = \frac{1}{z}g_{1/2}(z)\left(\frac{\partial z}{\partial T}\right)_{V,N}$$

y como

$$\rho = \frac{g}{\Lambda^3}g_{3/2}(z)$$

$$\left[\frac{\partial g_{3/2}(z)}{\partial T}\right]_{V,N} = \left[\frac{\partial\left(\rho\Lambda^3/g\right)}{\partial T}\right]_{V,N} = -\frac{3}{2}\frac{1}{T}\frac{\rho\Lambda^3}{g}$$

de modo que, igualando los resultados

$$\left(\frac{\partial z}{\partial T}\right)_{V,N} = -\frac{3}{2}\frac{1}{T}\frac{\rho\Lambda^3}{g}\frac{z}{g_{1/2}(z)}$$

$$\frac{C_V}{Nk} = \frac{15}{4}\frac{g_{5/2}(z)}{g_{3/2}(z)} - \frac{9}{4}\frac{g_{3/2}(z)}{g_{1/2}(z)} \quad ; \quad T > T_0$$

Mientras que, si $T < T_0$,

$z = 1$, $(\partial z/\partial T)_{V,N} = 0$, y teniendo en cuenta que

$$g_{3/2}(1) = \frac{\rho\Lambda_0^3}{g} = \frac{\Lambda_0^3}{\Lambda^3}\,\frac{\rho\Lambda^3}{g} = \left(\frac{T}{T_0}\right)^{3/2}\frac{\rho\Lambda^3}{g}$$

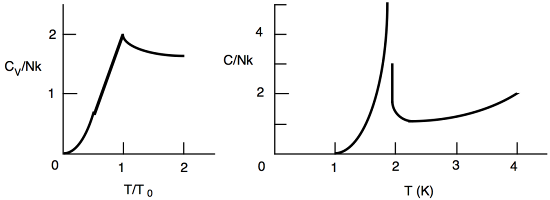
resulta en definitiva:

$$\frac{C_V}{Nk} = \frac{15}{4}\,\frac{g}{\rho\Lambda^3} g_{5/2}(1) = \frac{15}{4}\,\frac{g_{5/2}(1)}{g_{3/2}(1)}\left(\frac{T}{T_0}\right)^{3/2}; T < T_0$$

z puede determinarse numéricamente con

$$\rho = \frac{g}{\Lambda^3} g_{3/2}(z) + \frac{gz}{V(1-z)}$$

y el resultado se muestra en la Figura, donde C_V se representa en función de T. No hay discontinuidad de C_V en T_0, pero hay una discontinuidad en su pendiente en dicho punto.



- La condensación de Bose-Einstein tiene lugar incluso aunque las partículas no interaccionen entre sí, porque se trata de un fenómeno puramente cuántico.
- Los resultados obtenidos, se parecen cualitativamente a la transición de fase He-I$\leftrightarrow$He-II del helio líquido He-4 aunque esta es una “transición lambda”.