



UNIVERSIDAD NACIONAL
AUTÓNOMA DE MÉXICO

00378

2

INSTITUTO DE INVESTIGACIONES EN MATERIALES

ANALOGÍAS ENTRE UN GAS DE
BOSE-EINSTEIN
Y UN GAS DE VAN DER WAALS

T E S I S

QUE PARA OBTENER EL GRADO DE:

M A E S T R O
E N C I E N C I A S

P R E S E N T A:

JUAN JOSÉ VALENCIA ACEVEDO

DIRECTORES DE TESIS: DR. MIGUEL ÁNGEL SOLÍS ATALA
DR. MANUEL DE LLANO DE LA GARZA

julio de 2002

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN



Universidad Nacional
Autónoma de México

Dirección General de Bibliotecas de la UNAM

Biblioteca Central



UNAM – Dirección General de Bibliotecas
Tesis Digitales
Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS ©
PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

Todo el material contenido en esta tesis esta protegido por la Ley Federal del Derecho de Autor (LFDA) de los Estados Unidos Mexicanos (México).

El uso de imágenes, fragmentos de videos, y demás material que sea objeto de protección de los derechos de autor, será exclusivamente para fines educativos e informativos y deberá citar la fuente donde la obtuvo mencionando el autor o autores. Cualquier uso distinto como el lucro, reproducción, edición o modificación, será perseguido y sancionado por el respectivo titular de los Derechos de Autor.



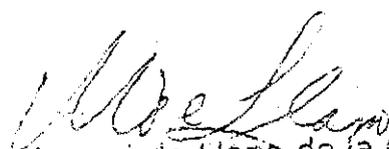
UNIVERSIDAD NACIONAL
AUTÓNOMA DE
MÉXICO

ING. LEOPOLDO SILVA GUTIERREZ
DIRECTOR GENERAL DE ADMINISTRACION ESCOLAR
UNIVERSIDAD NACIONAL AUTONOMA DE MEXICO
P R E S E N T E.

Con fecha 15 de junio de 2001, le informo que después de haber revisado el trabajo presentado por el alumno(a) del Posgrado en Ciencia e Ingeniería de Materiales Valencia Acevedo Juan José con número de cuenta 9251811-3 Titulado: "ANALOGIAS ENTRE UN GAS DE BOSE-EINSTEIN Y UN GAS DE VAN DER WAALS

considero que SI reúne los méritos necesarios para obtener el grado de (SI/NO) Maestro en Ciencia e Ingeniería de Materiales.

ATENTAMENTE


Dr. Manuel de Llano de la Garza
(grado, nombre completo y firma)

28-VI-01

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN



UNIVERSIDAD NACIONAL
AUTÓNOMA DE
MEXICO

ING. LEOPOLDO SILVA GUTIERREZ
DIRECTOR GENERAL DE ADMINISTRACION ESCOLAR
UNIVERSIDAD NACIONAL AUTONOMA DE MEXICO
P R E S E N T E.

Con fecha 15 de junio de 2001, le informo que después de haber revisado el trabajo presentado por el alumno(a) del Posgrado en Ciencia e Ingeniería de Materiales Valencia Acevedo Juan José con número de cuenta 9251811-3 Titulado: "ANALOGIAS ENTRE UN GAS DE BOSE-EINSTEIN Y UN GAS DE VAN DER WAALS

considero que SI reúne los méritos necesarios para obtener el grado de Maestro en Ciencia e Ingeniería de Materiales.
(SI/NO)

ATENTAMENTE

Francisco Morales Leal
Dr. Fransco Morales Leal
(grado, nombre completo y firma)

**TESIS CON
FALLA DE ORIGEN**



UNIVERSIDAD NACIONAL
AUTÓNOMA DE
MÉXICO

ING. LEOPOLDO SILVA GUTIERREZ
DIRECTOR GENERAL DE ADMINISTRACION ESCOLAR
UNIVERSIDAD NACIONAL AUTONOMA DE MEXICO
P R E S E N T E.

Con fecha 15 de junio de 2001, le informo que después de haber revisado el trabajo presentado por el alumno(a) del Posgrado en Ciencia e Ingeniería de Materiales Valencia Acevedo Juan José con número de cuenta 9251811-3 Titulado: "ANALOGIAS ENTRE UN GAS DE BOSE-EINSTEIN Y UN GAS DE VAN DER WAALS

considero que SI reúne los méritos necesarios para obtener el grado de (SI/NO) Maestro en Ciencia e Ingeniería de Materiales.

ATENTAMENTE

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN


Dr. Gerardo Vazquez Foriseca
(grado, nombre completo y firma)



UNIVERSIDAD NACIONAL
AUTÓNOMA DE
MÉXICO

ING. LEOPOLDO SILVA GUTIERREZ
DIRECTOR GENERAL DE ADMINISTRACION ESCOLAR
UNIVERSIDAD NACIONAL AUTONOMA DE MEXICO
P R E S E N T E.

**TESIS CON
FALLA DE ORIGEN**

Con fecha 12 de junio de 2001, le informo que después de haber revisado el trabajo presentado por el alumno(a) del Posgrado en Ciencia e Ingeniería de Materiales Valencia Acevedo Juan José con número de cuenta 9251811-3 Titulado: "ANALOGIAS ENTRE UN GAS DE BOSE-EINSTEIN Y UN GAS DE VAN DER WAALS

considero que SI reúne los méritos necesarios para obtener el grado de Maestro en Ciencia e Ingeniería de Materiales.
(SI/NO)

ATENTAMENTE

INVESTIGADOR TITULAR

Marcelo del Castillo Mussot

Dr. Marcelo del Castillo Mussot
(grado, nombre completo y firma)



UNIVERSIDAD NACIONAL
AUTÓNOMA DE
MÉXICO

ING. LEOPOLDO SILVA GUTIERREZ
DIRECTOR GENERAL DE ADMINISTRACION ESCOLAR
UNIVERSIDAD NACIONAL AUTONOMA DE MEXICO
P R E S E N T E.

**TESIS CON
FALLA DE ORIGEN**

Con fecha 15 de junio de 2001, le informo que después de haber revisado el trabajo presentado por el alumno(a) del Posgrado en Ciencia e Ingeniería de Materiales Valencia Acevedo Juan José con número de cuenta 9251811-3 Titulado: "ANALOGIAS ENTRE UN GAS DE BOSE-EINSTEIN Y UN GAS DE VAN DER WAALS

considero que SI reúne los méritos necesarios para obtener el grado de Maestro en Ciencia e Ingeniería de Materiales.
(SI/NO)

ATENTAMENTE

Investigados Titular, A. L. C. LEONARDO

[Firma]
Dr. Adrián Reyes Cervantes
(grado, nombre completo y firma)

Agradecimientos

Doy gracias a los Drs. Miguel Ángel Solís Atala (IFUNAM) y Manuel de Llano de la Garza (IIMUNAM), por sus asesorías y dirección a lo largo de la realización de esta tesis, la dedicación, motivación y su disposición académica.

Al Jurado integrado, además de mis Directores de tesis, por los Drs. Francisco Morales Leal (IIMUNAM), Gerardo Vázquez Fonseca (IFUNAM), Marcelo del Castillo Mussot (IFUNAM) y Adrián Reyes Cervantes (IFUNAM). Les agradezco sus comentarios y sugerencias que sirvieron para mejorar la presentación final de esta tesis.

A la lucha estudiantil por lograr conservar las colegiaturas accesibles.

Al Instituto de Física e Instituto de Investigaciones en Materiales de la UNAM el haberme aceptado como estudiante Asociado y así mismo disponer de sus instalaciones y servicios durante la elaboración de esta tesis. El poder concluir esta tesis fue gracias al apoyo de quienes allí laboran. Al personal de cómputo del IIMUNAM por sus asesorías en cuanto a la edición e impresión de esta tesis en LATEX.

ÍNDICE

Agradecimientos	i
Resumen	ii
Lista de figuras	iv
1 Introducción	1
2 Condensación de Bose-Einstein (CBE) en el espacio real	9
2.1 Transición de fase	11
2.2 La CBE como una transición de fase de primer orden	16
3 Gas de van der Waals	27
3.1 Gas de van der Waals	28
3.2 Constantes críticas del gas de van der Waals	31
3.3 Criterio de Maxwell de igualdad de áreas	32
4 Analgías entre un gas de Bose-Einstein y un gas de van der Waals	38
4 Conclusiones	40
Apéndice A: Regla de los signos de Descartes	42
Apéndice B: Raíces de la ecuación cúbica de van der Waals	44
Referencias	47

Lista de figuras

Figura 1. Ocupación de los niveles de energía a temperatura diferente de cero; a) fermiones, b) bosones.

Figura 2. Ocupación de los niveles de energía a $T = 0$; a) fermiones, b) bosones. En c) mostramos la ocupación por una infinidad de bosones de los niveles de energía a una temperatura $T \leq T_c$ donde la ocupación del estado base es macroscópica.

Figura 3. Isoterma de van der Waals para un fluido clásico a $T < T_c$ donde la meseta horizontal refleja la construcción de Maxwell.

Figura 4. Curva de coexistencia de fases para un gas ideal de Bose-Einstein en el plano $P - T$.

Figura 5. Isoterma en el plano $P - V$ para un gas ideal de bosones a $T < T_c$.

Figura 6. Tres distribuciones de velocidades para una nube de unos miles de átomos de rubidio, ^{87}Rb , que son bosones, antes de entrar a la fase condensada (izquierda), después de entrar (centro) y en el condensado puro (derecha). (Sacada de Ref. [4]).

Fig. 7. Cinco isothermas P vs. V a temperaturas $T_1 = \frac{7}{8}T_c$, $T_2 = \frac{15}{16}T_c$, $T = T_c$, $T_3 = \frac{9}{8}T_c$ y $T_4 = \frac{10}{8}T_c$. Aquí señalamos la “campana” de coexistencia con puntos y la construcción de Maxwell (líneas horizontales) de la cual hablaremos adelante en el texto. El cuadrado negro seala el punto crítico.

Fig. 8. El criterio de Maxwell de igualdad de áreas nos convierte una parte de la isoterma P vs. V en horizontal (la meseta horizontal).

RESUMEN

Se demuestra que la condensación de Bose-Einstein (CBE) es posible en el espacio real así como lo es en el espacio de momentos. La motivación nace de las afirmaciones de autores como F. London, Landau, T. L. Hill, Fetter & Walecka, B. Maraviglia respecto a la condensación Bose-Einstein (CBE) en el gas ideal (es decir, sin interacciones) de bosones: la CBE, se da sólo en el espacio de momentos y no en el espacio real o de coordenadas como sería, por ejemplo, el caso de la condensación de un vapor a un líquido.

Para justificar teóricamente la CBE en el espacio real, resaltamos la analogía entre las isothermas del gas de van der Waals cuya ecuación de estado contiene el parámetro b que representa al volumen efectivo por partícula, o bien, el volumen inaccesible para las demás partículas del gas contenidas en un volumen V . Para demostrar que el gas de BE puede condensarse en el espacio de coordenadas es necesario considerar partículas puntuales, es decir, hacer el análogo de b para bosones igual a cero. Haciendo $b = 0$ en el gas de van der Waals sus isothermas se hacen idénticas a las del gas de Bose-Einstein. Dicho de otra manera, también alcanzan un volumen cero ya que $V_c = 3b$. Con esta analogía argumentamos que no será nada raro una condensación BE en el espacio de coordenadas.

Capítulo 1

Introducción

Los físicos han sabido desde hace un siglo que la materia está compuesta por dos tipos de partículas, las cuales se distinguen entre sí por su espín. Es sabido que los electrones y los átomos tienen una propiedad llamada espín que es responsable de sus propiedades magnéticas; el espín del núcleo del átomo de hidrógeno (es decir, un protón), así como el espín del núcleo de otros átomos pueden ser detectados por resonancia magnética nuclear.

George Uhlenbeck y Samuel Goudsmidt [1] propusieron la llamada hipótesis del electrón que suponía que cada electrón tiene un momento angular de rotación intrínseco o espín $s = 1/2$ (en unidades de $\hbar/2\pi$) y un momento magnético de un magnetón de Bohr ($e\hbar/4\pi m$). Como el momento magnético del electrón está dado por $\mu_s = -g_s e s / 2m$, entonces tiene una razón giromagnética $g_s = 2$ en oposición a lo que se predicaba que $g_s = 1$. Heisenberg [1] propuso que tanto el electrón de valencia como el carozo tiene cada uno un espín de $1/2$. En 1925 Pauli [1] introdujo formalmente el cuarto número cuántico asociado al electrón (el espín) y lo incluyó para formular el principio de exclusión.

Sin embargo el espín no únicamente se le asocia al electrón si no que se le asocia a todas las partículas que forman la materia. En un nivel más básico, las partículas que forman la materia son de dos tipos: partículas cuyo espín tienen valores semi-entero, $1/2, 3/2, 5/2$; ellas obedecen las leyes estadísticas de Fermi-Dirac, y son llamados fermiones; y partículas cuyos espines son entero, $0, 1, 2$; estas partículas obedecen las leyes estadísticas de Bose-Einstein, y se les llama bosones. Las leyes estadísticas llevan el nombre de los científicos responsables de su descubrimiento: Enrico Fermi y Albert Einstein de los

Estados Unidos, Paul A. M. Dirac de Inglaterra, y el teórico indio Satyendranath Bose. Ejemplos de fermiones de espín semi-entero son los electrones, protones y neutrones. Un cuanto de luz, llamada fotón, así como el deuterón, tienen un espín igual a uno, por lo que son bosones.

Una diferencia fundamental entre fermiones y bosones es la manera como se distribuyen entre los posibles niveles de energía cuando varía la temperatura. Describiremos esto para el caso simple en el cual hay 12 partículas ocupando 13 niveles de energía igualmente espaciados. A temperaturas altas ambos tipos de partículas se comportan de manera similar distribuyéndose al azar en todos los niveles de energía pero los niveles más ocupados son los de baja energía, como se muestra en las Fig. 1. A la temperatura extrema cercana al cero absoluto, los dos tipos de partículas se acomodan en su configuración de más baja energía de una manera totalmente diferente. Los fermiones obedecen el principio de exclusión de Pauli, por lo que dos o más fermiones no pueden estar en un mismo estado de energía. Por esto es que en el cero absoluto, cada nivel desde el más bajo hasta la energía de Fermi E_F es ocupado por dos fermiones, uno con espín hacia arriba y otro con espín hacia abajo, como se muestra en la Fig. 2. Todos los niveles de energía por arriba de la energía de Fermi están vacíos en el cero absoluto. En contraste con los fermiones, los bosones no tienen principio de exclusión, por lo que en el cero absoluto todos se encuentran en el nivel de más baja energía, como se muestra en el lado derecho de la Fig. 2. Un sistema de fermiones y bosones sin interacción en su estado de más baja energía son fluidos cuánticos cuyas propiedades son explicadas por la mecánica cuántica basándose en sus estadísticas.

¿Ocurren las propiedades especiales en la naturaleza a muy baja temperatura?. Para responder a esta pregunta damos tres ejemplos donde intervienen fermiones. Los elec-

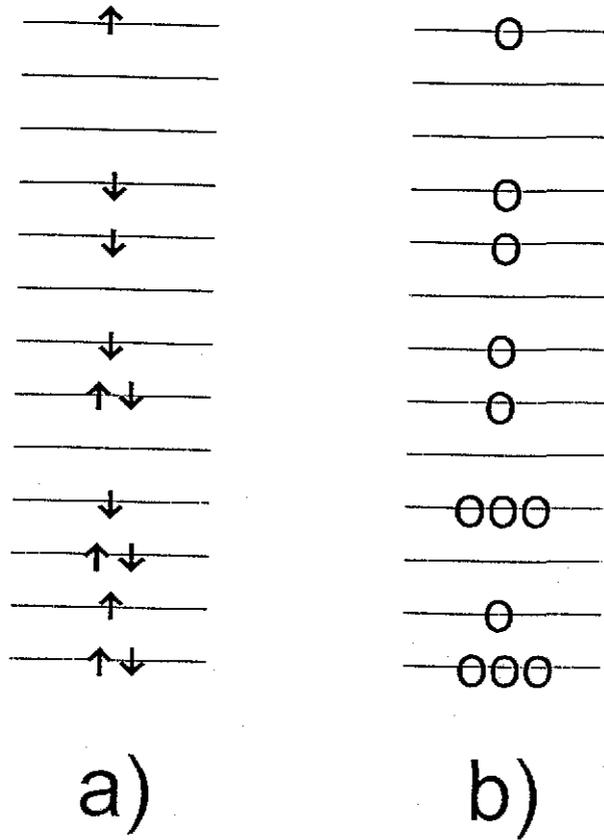


Figura 1. Ocupación de los niveles de energía a temperatura diferente de cero; a) fermiones, b) bosones.

tronos de conducción en un metal ordinario a bajas temperaturas tienen un comportamiento parecido a los fermiones en el cero absoluto, y se dice que constituyen un gas de Fermi. También se cree que los neutrones en una estrella de neutrones son una buena aproximación de un gas de Fermi en su estado de energía más baja. El isótopo más ligero de helio, el helio tres (^3He), con peso atómico 3 tiene en su núcleo dos protones apareados, con espines semi-enteros de igual magnitud ($1/2$) y dirección opuesta, y un neutrón de espín $1/2$ por lo que el espín total del ^3He es $1/2$. Bajo la temperatura extremadamente baja de 0.0026K , un gas de ^3He es transformado a un estado que recuerda al estado de

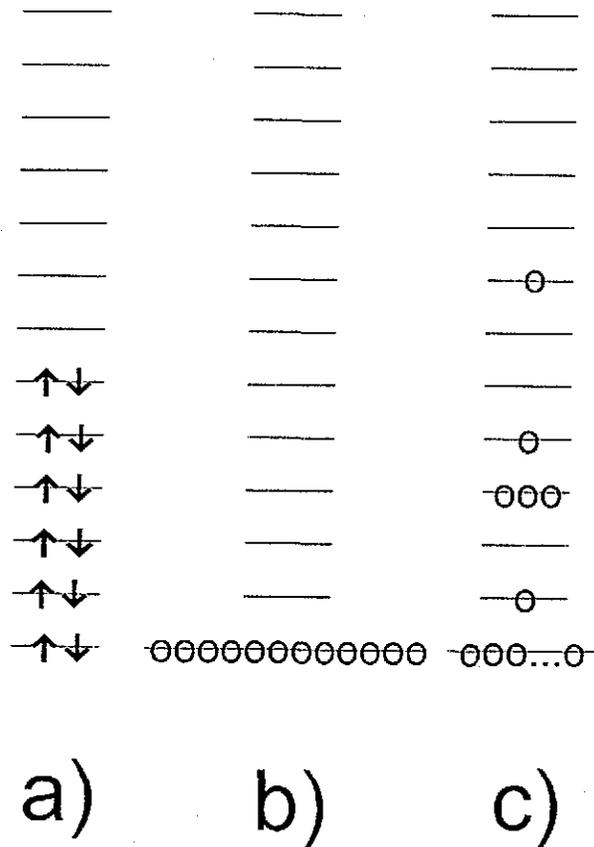


Figura 2. Ocupación de los niveles de energía a $T = 0$; a) fermiones, b) bosones. En c) mostramos la ocupación por bosones de los niveles de energía a una temperatura $T \leq T_c$ donde la ocupación del estado base es macroscópica.

superfluidez (ver Pag. 54 de Ref. [2]), sin embargo, muchas de las propiedades del ^3He por debajo de esta temperatura de transición son diferentes de las propiedades mostradas por un gas de átomos de helio cuatro (^4He), que es un bosón (es decir tiene espín entero), en su estado de superfluidez. La disparidad entre las propiedades de estos isótopos de helio en estados de bajas temperaturas es una dramática demostración de la importancia del rol que juegan las estadísticas de Fermi-Dirac y la de Bose-Einstein.

En superconductividad la teoría que nos proporciona una base teórica para el en-

tendimiento cuantitativo de este fenómeno es la propuesta por John Bardeen, Leon Cooper y J. Robert Schrieffer en 1957 (ver Ref. [3]). El ingrediente central de esta teoría es la formación de pares de electrones conocidos como pares de Cooper. Este apareamiento puede ser pensado de la siguiente manera: un electrón pasa a través de la red de iones positivos los cuales son atraídos por dicho electrón, causando una distorsión respecto a su posición original. Un segundo electrón que siente la distorsión es atraído por los iones desplazados. Así, tenemos una atracción neta entre los dos electrones después de absorber o emitir un fonón cuya energía máxima es la energía de Debye, $\hbar\omega_D$. Los dos electrones del par de Cooper tienen cada uno espín semi-entero de igual magnitud, pero para que se forme el par se requiere que sus espines sean iguales y de sentido opuesto, por lo que se cancelan uno al otro. Así, el espín total del par es cero, en otras palabras, el par de Cooper es un bosón. El estado superconductor puede ser considerado un estado de pares de Cooper en el cual un gran número de éstos están en el estado de menor energía. Esto ayuda a explicar por que los pares de Cooper tienden a actuar al unísono. Los átomos de ^4He , con un peso atómico de 4, tienen dos protones con espines directamente opuestos y dos neutrones también con espines directamente opuestos. Tanto los protones como los neutrones cancelan entre sí su espín; ésto implica que el espín del ^4He es cero, por lo que se comportan como bosones. Muchas de las propiedades del helio superfluido (^4He) pueden ser explicadas en términos de las propiedades de un gas ideal de Bose, es decir, un gas de bosones sin interacción. Así, en ambos casos, en la superconductividad y en la superfluidez, se puede pensar que hay un gran número de bosones en el nivel de más baja energía, a ésto se le llama condensación de Bose-Einstein; éste es un estado que exhibe propiedades muy inusuales, se ilustra en el inciso c) de la Fig. 2 y adelante se define con más detalle.

Desde la década de los setentas los físicos han enfriado gases de un gran número de átomos a temperaturas bajas tratando de encontrar la condensación de Bose-Einstein. El 5 de junio de 1995, como reportó Eric A. Cornell [4], el equipo de investigadores que involucra miembros del “National Institute of Standards and Technology” y de la Universidad de Colorado lograron una condensación de Bose-Einstein con nubes de isótopos de átomos de rubidio, ^{87}Rb ; dos semanas más tarde esto fue corroborado independientemente por el equipo de investigadores de Randall G. Hulet [5] de la universidad de Rice en Houston usando átomos de litio, ^7Li . Ambos grupos usaron campos magnéticos y láseres para confinar a los átomos y enfriarlos. Desde la experiencia del equipo de Cornell muchos grupos alrededor del mundo han obtenido la CBE y en la Tabla 1 mostramos algunos datos de gases que se han estado condensando.

Tabla 1. Gases condensados a la Bose-Einstein.

FECHA	REF.	ÁTOMO	$\approx \#$ de ÁTOMOS*	$\approx T_c^*$ (nK)
5/6/95	[4]	^{87}Rb	2×10^3	10^2
6/95	[5]	^7Li	10^3	2
25/1/98	[6]	^{23}Na	5×10^5	10^3
12/6/98	[6]	^1H	10^8	4×10^4
20/2/01	[7]	$^4\text{He}^{**}$	8×10^6	4.5×10^3

*El $\#$ de átomos y la T_c son valores aproximados; **en el ^4He estamos tratando con interacciones fuertes.

La observación experimental en 1995 de la condensación de Bose-Einstein (CBE) en nubes frías de unos miles de átomos es quizás el experimento más impactante realizado recientemente que ha sacudido el ambiente profesional de los físicos, pues representa

la evidencia real de lo que durante 70 años se consideró como meras interpretaciones académicas de modelos teóricos de átomos y de partículas.

Para entrar en materia debemos definir a detalle lo que se entiende por condensación de Bose-Einstein. Consideremos un gas cuántico ideal de bosones permanentes (es decir, se conserva el número de éstos) con una relación de dispersión general en d dimensiones. Definamos T_c como la temperatura crítica la cual divide los estados de la materia: condensado y normal (no condensado). Entendemos por estado condensado aquél en el que existe un número de partículas, comparable al total de éstas, que se encuentran en el mismo estado de mínima energía, es decir, en el estado base $k = 0$, como se muestra en la Fig. 2 c). Aquí $\hbar k$ es el momento de las partículas de masa m y que se relaciona con su energía (ϵ_k) a través de

$$\epsilon_k = \frac{\hbar^2 k^2}{2m}. \quad (1.1)$$

Se ha demostrado que para la relación de dispersión cuadrática (1.1) un número macroscópico de bosones existen en el estado base cuántico por abajo de la temperatura crítica, T_c , solamente si la dimensión espacial es estrictamente mayor que dos, $d > 2$ [8].

La distribución de Bose-Einstein sumada sobre todos los estados nos da el número total de bosones N . Propongamos N_0 como el número de partículas en el estado más bajo ($\epsilon_k = 0$ en el límite termodinámico). Explícitamente

$$N = N_0(T) + \sum_{k \neq 0} \frac{1}{e^{\beta(\epsilon_k - \mu_B)} - 1}, \quad (1.2)$$

donde $\beta \equiv 1/k_B T$ y μ_B es el potencial químico de los bosones. Es común escribir N como

$$N = N_0(T) + \sum_{k \neq 0} \frac{1}{z^{-1} e^{\beta \epsilon_k} - 1}, \quad (1.3)$$

donde

$$z \equiv e^{\beta \mu_B} \quad (1.4)$$

es la fugacidad. Para $T > T_c$, $N_0(T)$ es despreciable comparado con N ; para $T < T_c$, llega a ser comparable con N , $N_0/N \simeq 1$. Justamente en $T = T_c$, $N_0(T_c)/N \simeq 0$, mientras que en $T = 0$ la suma en la Ec. (1.3) se va a cero haciendo que $N = N_0$, es decir, no tenemos partículas en los estados excitados.

El objetivo de esta tesis es ilustrar teóricamente que un gas ideal de bosones también se condensa en el espacio real, es decir, adquiere un volumen real nulo al condensarse en el espacio de los momentos. En el Capítulo 2 resumimos los argumentos que dan algunos autores a favor y en contra de la condensación en el espacio real. También en este capítulo analizamos el gas ideal de Bose con el fin de hacer la demostración de la existencia de su condensación en el espacio real de coordenadas. En el Capítulo 3 analizamos el gas de van der Waals con el propósito de poder hallar semejanzas con el gas ideal de Bose y poder reforzar la idea del volumen nulo en la CBE. En el Capítulo 4 discutimos dichas analogías. Enseguida, en el Capítulo 5, damos nuestras conclusiones. En el Apéndice A exponemos la regla de los signos de Descartes para aplicarla a la ecuación cúbica de van der Waals. Finalmente, en el Apéndice B encontramos las condiciones bajo las cuales existen tres raíces reales para el volumen en la ecuación cúbica de van der Waals.

Capítulo 2

Condensación de Bose-Einstein (CBE) en el espacio real

Algunos autores aseveran que la condensación Bose-Einstein (CBE) en el gas ideal (es decir, sin interacciones) de bosones es una condensación sólo en el espacio de momentos y no en el espacio real o de coordenadas como sería, por ejemplo, la condensación a un líquido de un vapor. A continuación citamos esas aseveraciones:

- **F. London** dice que *“...one may say that there is actually a condensation, but only in momentum space, and not in ordinary space, ... In ordinary space, however, no separation of phases is to be noticed.”* [10]. También el mismo autor habla de los bosones que *“...settle in some kind of order in momentum space even at the expense of order in ordinary space.”* [11].
- **Landau & Lifshitz** dicen: *“The effect of concentrating the particles in the state $\epsilon = 0$ is often called ‘Bose-Einstein condensation’. We must emphasise that at best one might perhaps talk about ‘condensation in momentum space’. Actual condensation certainly does not take place in the gas.”* [12].
- **T. L. Hill** que *“...As it is usually stated, the condensation occurs in momentum space rather than in coordinate space: the condensed phase consists of molecules with zero energy and momentum, and macroscopic de Broglie wavelength.”* [13].
- **Fetter & Walecka** dicen: *“...Below T_0 the occupation number n_0^0 of the lowest single-particle state is of order N , rather than of order 1. The assembly is ordered*

in momentum space and not in coordinate space; this phenomenon is called Bose-Einstein condensation." [14].

- **B. Maraviglia** *"...La superfluidité découle du fait que les atomes d'hélium 4 qui obéissent à la statistique de Bose-Einstein peuvent se "condenser" non pas dans l'espace des positions mais dans celui des vitesses..."* [15].

En contraste, otros autores argumentan que la condensación toma lugar tanto en el espacio real como en el espacio de momentos:

- **R. Becker** *"...daß wir der kondensierten Phase, d. h. den $N^{(0)}$ -Atomen, kein bestimmtes Volumen zuschreiben können..."* ("...el número de átomos dentro de su fase condensada, $N^{(0)}$, muestra volumen nulo...") [16].
- **D. ter Haar** *"...one can also consider Einstein condensation to be a condensation in coordinate space."*[17]
- **K. Huang** *"...If we examine the equation of state alone, we discern no difference between the Bose-Einstein condensation and an ordinary gas-liquid condensation..."*[18]
- **D. L. Goodstein** *"...condensation takes place in real as well as momentum space..."* [19].
- **D. A. McQuarrie** *"...Therefore the Bose-Einstein condensation is a first-order process. This is a very unusual first-order transition, however, since the condensed phase has no volume, and the system therefore has a uniform macroscopic density rather than the two different densities that are usually associated with first-order phase transitions."* [20].

En esta sección primero argumentamos que la condensación Bose-Einstein es una transición de fase de primer orden y luego que dicha condensación también se da en el espacio real.

Es importante mencionar que para que haya CBE en el espacio de coordenadas es necesario que el gas de bosones esté en su fase condensada en el espacio de momentos, es decir que el número total de bosones $N = N_0$, con N_0 el número de bosones en el estado de más baja energía del sistema. De lo contrario no podríamos tener todo el gas en un solo punto si los bosones se mueven en distintas direcciones a velocidades distintas entre sí. Lo que queremos demostrar es que si $N \neq N_0$ sólo la fracción condensada tendrá volumen cero. Por lo anterior, a $T = 0$, donde todos los bosones están condensados, el volumen total del gas de Bose es igual a cero, ésto quiere decir que todos los bosones se encuentran en un sólo punto espacial, están condensados en el espacio real.

2.1 Transición de fase

Antes de empezar a definir el orden de una transición de fase veamos lo que es un potencial de Gibbs, $G(T, P, N)$, y un potencial de Helmholtz, $F(T, V, N)$. El potencial de Gibbs es la transformada de Legendre de la energía interna, $U(S, V, N)$, que simultáneamente reemplaza a la entropía por la temperatura y al volumen por la presión como variables independientes. Como $T = \partial U / \partial S$ y $P = \partial U / \partial V$, entonces, la relación $G(T, P, N)$ se obtiene con

$$G = U - TS + PV. \quad (2.1)$$

De la relación de Euler $U = TS - PV + \sum_i \mu_i N_i$ (donde i denota las diferentes moléculas en el sistema) encontramos que $G = \sum_i \mu_i N_i$. Por lo que para un gas monomolecular:

$$\frac{G}{N} = \mu, \quad (2.2)$$

es decir, el potencial de Gibbs por partícula es el potencial químico siempre y cuando se trate de un gas monomolecular. Cuando el gas no es monomolecular sólo podemos decir que el potencial de Gibbs asociado a las moléculas del tipo i , G_i , dividido entre el número total de moléculas i , N_i , es el potencial químico asociado a las moléculas de dicho tipo, μ_i . Como

$$d(U - TS + PV) = -SdT + VdP + \mu dN, \quad (2.3)$$

la forma diferencial de G es

$$dG = -SdT + VdP + \mu dN. \quad (2.4)$$

Existen otras transformadas de Legendre de la energía interna, una de ellas es el potencial de Helmholtz, $F(T, V, N)$, que reemplaza sólo a la entropía por la temperatura como variable independiente,

$$F = U - TS. \quad (2.5)$$

Si $T = cte$, es decir, si el sistema en cuestión está en contacto con un baño térmico, entonces, dF se puede expresar como

$$dF = dU - TdS. \quad (2.6)$$

De la primera ley de la termodinámica vemos que el trabajo liberado en un proceso reversible, por un sistema en contacto con un baño térmico, es igual al decremento en el potencial de Helmholtz del sistema.

Ahora definamos el orden de una transición de fase. Consideremos un sistema físico el cual puede aparecer en dos fases, A y B . La transición de la fase A a la B es de primer orden si en el punto (T_c, P_c) el potencial de Gibbs, $G(T, P)$, de ambas fases satisface la siguiente igualdad [19]

$$G_A(T_c, P_c) = G_B(T_c, P_c) \quad (2.7)$$

y al menos una de las dos siguientes desigualdades

$$\left[\frac{\partial G_A(T, P)}{\partial T} \right]_{(T_c, P_c)} \neq \left[\frac{\partial G_B(T, P)}{\partial T} \right]_{(T_c, P_c)}, \quad \text{i.e.} \quad S_A(T_c, P_c) \neq S_B(T_c, P_c) \quad (2.8)$$

$$\left[\frac{\partial G_A(T, P)}{\partial P} \right]_{(T_c, P_c)} \neq \left[\frac{\partial G_B(T, P)}{\partial P} \right]_{(T_c, P_c)} \quad \text{i.e.} \quad (V_c)_A \neq (V_c)_B. \quad (2.9)$$

Cuando $(V_c)_A \neq (V_c)_B$ en el potencial de Helmholtz también tenemos la misma desigualdad en el punto (T_c, V_c)

$$F_A(T_c, (V_c)_A) \neq F_B(T_c, (V_c)_B), \quad (2.10)$$

lo mismo para la derivada parcial de F respecto a T [19]. F cambia discontinuamente en la transición pero tiene el mismo valor de $\partial F/\partial V$ en ambos lados de la discontinuidad, cabe señalar que $P = -(\partial F/\partial V)_{N,T}$. Únicamente $\partial F/\partial T$ cambia si $\partial G/\partial T$ cambia.

Derivadas parciales de la energía de orden mayor que uno también son discontinuas, en particular la discontinuidad de $(\partial^2 F/\partial T^2)_V$ y $(\partial^2 G/\partial T^2)_P$ implican discontinuidades para C_v y C_P .

Dos fases de la materia separadas por una transición de primer orden pueden coexistir en equilibrio termodinámico para un conjunto de parejas de las variables termodinámicas presión P y temperatura absoluta T , las cuales forman una curva en el plano $P - T$ conocida como la curva de coexistencia de fases. Ambas fases tienen la misma temperatura y presión pero difieren en entropía y/o en densidad.

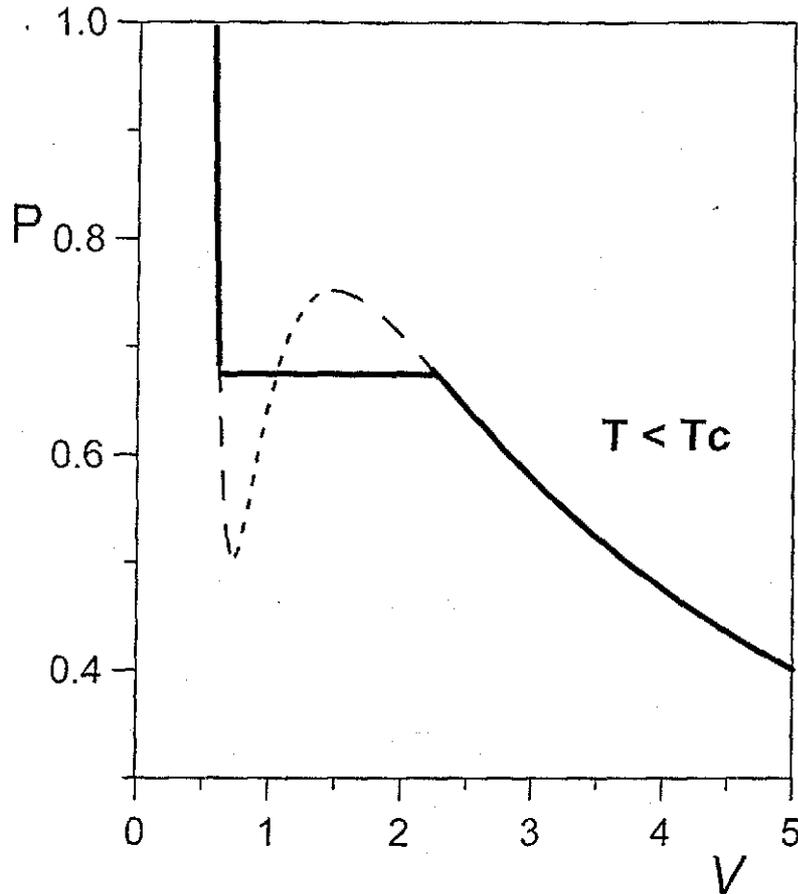


Figura 3. Isotherma de van der Waals para un fluido clásico a $T < T_c$ donde la meseta horizontal refleja la construcción de Maxwell.

Por otro lado, se puede demostrar [19] que el calor específico a presión constante C_P , y el calor específico a volumen constante C_V , están relacionados de la forma siguiente

$$C_P - C_V = TV K_T \left[\left(\frac{\partial P}{\partial T} \right)_V \right]^2. \quad (2.11)$$

Una discontinuidad finita en V a P y T constantes la podemos ver gráficamente como una isoterma horizontal en el plano $P - V$. Esto es lo que ocurre al pasar de una fase A a una fase B en la transición de fase de primer orden, según (2.9). Así, si un sistema puede sufrir una transición de fase de primer orden, entonces, sus isothermas en la región donde las fases coexisten son horizontales. En la Fig. 3 aparece una isoterma donde se da

una transición de primer orden, en particular se grafica una isoterma de van der Waals, que como veremos en el Capítulo 3 la transición del gas de van der Waals a líquido es de primer orden. La meseta horizontal refleja la región de equilibrio entre las dos fases (fase condensada coexistiendo con la fase normal) según la construcción de Maxwell. Un cambio en la temperatura T a volumen constante da como resultado cambios en la presión P tal que $(\partial P/\partial T)_V$ es finito. Sin embargo, la compresibilidad K_T , definida por

$$K_T = -\frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial P} \right)_T, \quad (2.12)$$

es infinita en la región de las dos fases. Esto es porque en la región de las dos fases, las isotermas en el plano $P - V$ son horizontales (ver Fig. 3). Así, según la ecuación (2.11), C_P es infinito cuando las fases coexisten ya que C_V es finito. Es decir, en la región de las dos fases al absorberse calor a presión constante no hay cambios de temperatura, tenemos un calor latente. Por lo anterior podemos decir que un calor latente es característico de una transición de fase de primer orden. Si en dicha transición se cumple la condición (2.8), el calor latente (L) saldrá de la diferencia en entropía (ΔS) entre la fase A y la fase B: $L = T\Delta S$; si se cumple la condición (2.9), entonces: $L = -PdV$.

Una transición de la fase A a la fase B es de segundo orden en el punto (T_c, P_c) si se cumple que:

$$G_A(T_c, P_c) = G_B(T_c, P_c); \quad (2.13)$$

la igualdad de todas las derivadas parciales de primer orden de G_A y de G_B en el punto (T_c, P_c) , lo que implica que

$$S_A(T_c, P_c) = S_B(T_c, P_c) \quad y \quad (V_c)_A = (V_c)_B; \quad (2.14)$$

además, al menos una de las siguientes desigualdades para las segundas derivadas parciales

de G_A y G_B en el punto (T_c, P_c)

$$\frac{\partial^2 G_A}{\partial T^2} \neq \frac{\partial^2 G_B}{\partial T^2}, \quad \text{i.e.} \quad \frac{\partial S_A}{\partial T} \neq \frac{\partial S_B}{\partial T} \quad (2.15)$$

$$\frac{\partial^2 G_A}{\partial T \partial P} \neq \frac{\partial^2 G_B}{\partial T \partial P} \quad \text{i.e.} \quad \frac{\partial V_A}{\partial T} \neq \frac{\partial V_B}{\partial T} \quad (2.16)$$

$$\frac{\partial^2 G_A}{\partial P^2} \neq \frac{\partial^2 G_B}{\partial P^2}, \quad \text{i.e.} \quad \frac{\partial V_A}{\partial P} \neq \frac{\partial V_B}{\partial P}. \quad (2.17)$$

Como una consecuencia de la continuidad de V , $F(T, V)$ también es continua, así como su primera derivada. Por otro lado, todas o al menos algunas de las segundas derivadas de F son discontinuas.

Generalizando, una transición de fase en el punto (T_c, P_c) se dice que es de n -ésimo orden [19] cuando

$$G_A(T_c, P_c) = G_B(T_c, P_c) \quad (2.18)$$

y todas sus derivadas parciales de un orden menor que n también cumplen con una igualdad equivalente a la anterior, es decir, son continuas al pasar por el punto (T_c, P_c) . Cabe mencionar que $F_A = F_B$ (con la importante excepción de la transformación de fase de primer orden, donde $F_A \neq F_B$) y todas sus derivadas parciales de un orden menor que n también son iguales. Al menos una de las derivadas parciales de G y F de orden n debe ser discontinua al pasar por el punto (T_c, P_c) .

2.2 La CBE como una transición de fase de primer orden

Hasta aquí hemos analizado bajo que condiciones tenemos una transición de fase de primer orden. Lo que haremos en adelante es ver si el gas de Bose sufre una transición de fase de primer orden al pasar del estado excitado al estado condensado y viceversa. Para esto utilizaremos lo que hasta ahora hemos discutido.

Para demostrar que en un gas de Bose en realidad la isoterma del plano $P - V$ es horizontal en la región de las dos fases necesitamos conocer su ecuación de estado $P(T, V)$ en esta región y así poder juzgar el orden de la transición al estado condensado de Bose. Recordemos que para un gas ideal en tres dimensiones $PV = \frac{2}{3}U$, donde U es la energía interna. Si las partículas tienen una relación energía-momento (de dispersión) cuadrática. La energía interna de un sistema ideal de bosones, donde cada uno tiene una energía de excitación ϵ_k , está modulada por la distribución de Bose-Einstein, $[e^{\beta(\epsilon_k - \mu_B)} - 1]^{-1}$. Si $U(V, T)$ representa la energía interna, entonces,

$$U(V, T) = \sum_{\mathbf{k}} \frac{\epsilon_k}{e^{\beta(\epsilon_k - \mu)} - 1}. \quad (2.19)$$

Incluyendo la densidad de estados para cambiar la suma por una integral en [8] se demuestra que la energía interna se reduce a la siguiente forma

$$\frac{U(L^d, T)}{Nk_B T} = \frac{d}{s} \frac{g_{d/s+1}(z)}{g_{d/s}(1)} \left(\frac{T}{T_c}\right)^{d/s}, \quad (2.20)$$

donde d representa la dimensión y s el orden de la relación de dispersión. Para $T < T_c$ el potencial químico $\mu = G/N$, ver Eq. (2.2), es cero y por tanto la fugacidad $z = 1$, ver Ec. (1.4). Por tanto para $T < T_c$ la energía interna se vuelve

$$\frac{U(L^3, T)}{Nk_B T} = \frac{3}{2} \frac{g_{3/2+1}(1)}{g_{3/2}(1)} \left(\frac{T}{T_c}\right)^{3/2}, \quad (2.21)$$

ya que para nuestro problema $d = 3$ y $s = 2$. La función $g_{d/s}(z)$ es la función de Bose y tiene la forma

$$g_{d/s}(z) = \sum_{l=1}^{\infty} \frac{z^l}{l^{d/s}}. \quad (2.22)$$

Se puede demostrar que

$$g_{d/s}(1) = \sum_{l=1}^{\infty} \frac{1}{l^{d/s}} \rightarrow \infty \text{ cuando } d/s \leq 1$$

y que para $d/s > 1$, $g_{d/s}(1)$ es igual a la función Zeta de Riemann, $\zeta(d/s)$,

$$\zeta(d/s) = \sum_{i=1}^{\infty} \frac{1}{i^{d/s}}, \quad (d/s > 1).$$

Este resultado se utilizará para el cálculo de P .

De esta manera,

$$P = \frac{2U}{3V} = \frac{g_{3/2+1}(1) N k_B T}{g_{3/2}(1) V} \left(\frac{T}{T_c} \right)^{3/2}. \quad (2.23)$$

Por otro lado, consideremos la relación de dispersión en forma de ley de potencia

$$\epsilon_k = c_s k^s, \quad \text{con } s > 0. \quad (2.24)$$

Para bosones ordinarios de masa m en el vacío, $s = 2$ y $c_s = \hbar^2/2m$, (ver pág. 184 de [21]).

Sustituyendo la forma de ϵ_k dada por la Ec. (2.24) en la distribución de Bose-Einstein (1.3) y resolviendo la integral que resulta al introducir la densidad de estados, en [8] se obtiene la siguiente expresión de la fracción del condensado

$$\frac{N_0(T)}{N_0(0)} = 1 - \frac{\Gamma(d/s) g_{d/s}(z)}{s(\beta c_s)^{d/s} 2^{d-1} \pi^{d/2} \Gamma(d/2) n_B} \quad (2.25)$$

donde $n_B \equiv N/V$. Como a $T = 0$ todos los bosones se encuentran en el estado base entonces $N = N_0(T = 0)$. Para $T \leq T_c$, caso en que $z = 1$, la fracción del condensado tiene la siguiente forma

$$\frac{N_0(T)}{N_0(0)} = 1 - \frac{\Gamma(d/s) g_{d/s}(1)}{s(\beta c_s)^{d/s} 2^{d-1} \pi^{d/2} \Gamma(d/2) n_B}. \quad (2.26)$$

Utilizando el hecho de que $N_0(T)$ es despreciable comparado con N en el intervalo de temperaturas $T \geq T_c$ podemos llegar a la fórmula general de T_c a partir de (2.26). Así, evaluando (2.26) en T_c tenemos

$$1 = \frac{\Gamma(d/s) g_{d/s}(1)}{s(\beta_c c_s)^{d/s} 2^{d-1} \pi^{d/2} \Gamma(d/2) n_B}; \quad (2.27)$$

por último, despejando T_c

$$T_c = \frac{c_s}{k_B} \left[\frac{s\Gamma(d/2)2^{d-1}\pi^{d/2}n_B}{\Gamma(d/s)g_{d/s}(1)} \right]^{s/d} \quad (2.28)$$

Para el caso de bosones ordinarios para los cuales $s = 2$ y $c_s = \hbar^2/2m_B$ cuando $d = 3$ la ecuación (2.28) resulta

$$T_c = \frac{3.31\hbar^2(N/V)^{2/3}}{m_B k_B} \quad (2.29)$$

Sustituyendo esta expresión de T_c en (2.23) llegamos a

$$P = \frac{\zeta(5/2)}{\zeta(3/2)(3.31)^{3/2}} \frac{m_B^{3/2}}{\hbar^3} (k_B T)^{5/2} = 0.0852 \frac{m_B^{3/2}}{\hbar^3} (k_B T)^{5/2}, \quad \text{para } T \leq T_c, \quad (2.30)$$

ya que $\zeta(5/2) = 1.341$ y $\zeta(3/2) = 2.612$. O sea, a temperatura constante, si cambiamos el volumen, la presión permanece constante. Es decir tenemos una meseta horizontal en la isoterma del plano $P - V$ cuando el gas de Bose cambia de fase. *Este es el signo que indica que la condensación de Bose-Einstein es una transición de fase de primer orden.* La compresibilidad es infinita y por tanto, de la ecuación (2.11) C_P es infinito.

Supóngase que la condensación del gas de Bose se realiza a volumen constante. Bajo estas condiciones el calor específico es continuo pero tiene una discontinuidad en la derivada con respecto a T [21]. Sin embargo esto no significa que la transición del gas ideal de Bose es de tercer orden. Para ver el orden de la transición debemos tomar la presión (en lugar del volumen) y la temperatura como variables independientes según (2.8) y (2.9).

Podemos observar que la Ec. (2.30) nos da la curva de coexistencia de las fases condensada y excitada en el plano $P - T$ para el gas de Bose. Esta ecuación se grafica en la Fig. 4. Es importante mencionar que para un sistema bosónico la temperatura de transición, T_c , puede ser infinita, por lo que la curva de la Fig. 4 no termina.

Hagamos ahora una descripción del gas degenerado de Bose como un sistema en el cual ocurre una transición de fase de primer orden. Cuando el sistema es degenerado, $\mu = 0$,

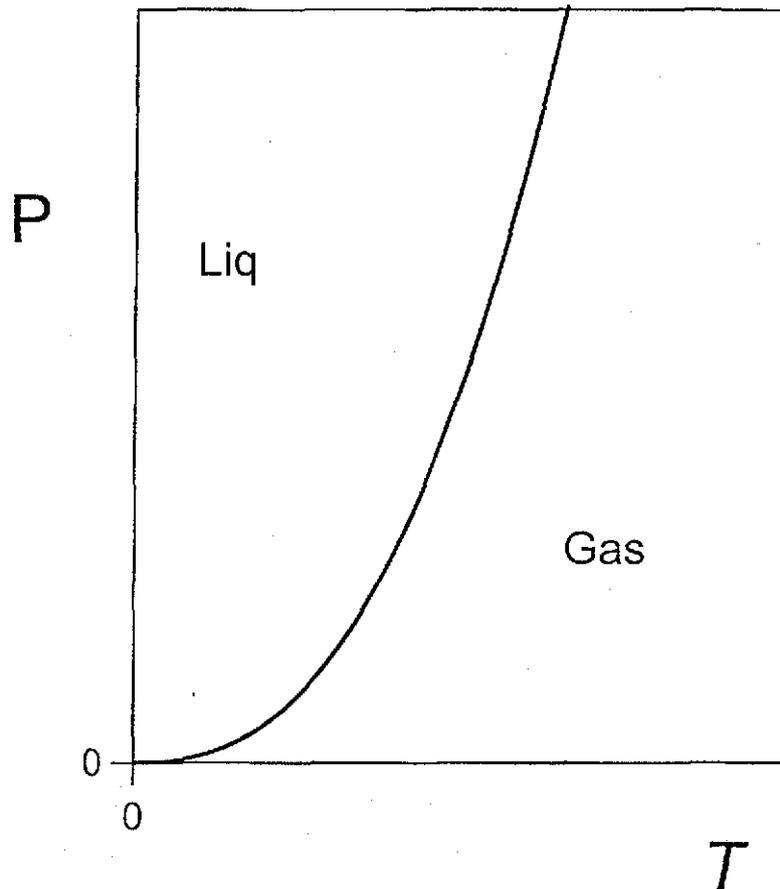


Figura 4. Curva de coexistencia de fases para un gas ideal de Bose-Einstein en el plano $P - T$, según la Ec. (2.30).

decimos que consiste de dos fases en equilibrio: el condensado, el cual está compuesto por partículas en el estado de energía cero, y la parte excitada que podemos llamar “vapor de Bose.” En un sistema clásico donde se encuentran en equilibrio el gas y el estado condensado, el gas tiene una entropía mucho más grande y ocupa un mayor volumen por partícula que el estado condensado. Pero el caso de Bose es un caso muy especial ya que el condensado tiene entropía cero y ocupa un volumen cero. El volumen cero es posible porque entre las partículas no hay interacciones repulsivas de corto alcance, lo que las hace *puntuales*. Podemos ver que el condensado ocupa volumen cero por el

siguiente argumento. Imaginemos el gas ideal de Bose en un cilindro con un pistón móvil. De acuerdo a la ecuación (2.30), si empujamos el pistón hacia adentro a temperatura constante, decrece el volumen y la presión no cambia. Esto mismo ocurriría si hacemos el mismo experimento con un sistema clásico de agua y vapor de agua, al disminuir su volumen el vapor es forzado a condensarse de tal manera que P y T permanecen constantes, como en el gas de Bose. Pero en los sistemas clásicos la transición líquido-vapor termina cuando todo el vapor se ha convertido en líquido con un volumen menor pero distinto de cero y mostrando un rápido incremento en la presión. En nuestro gas de Bose podemos hundir el pistón a presión constante hasta que desaparezca la región de las dos fases, es decir, hasta que tengamos $N_0 = N$, igual que en el sistema real clásico. Sustituyendo la Ec. (2.28) en la Ec. (2.26) vemos que la fracción del condensado tiene la forma siguiente

$$\frac{N_0(T)}{N_0(0)} = 1 - (T/T_c)^{3/2} \quad \text{para } T \leq T_c. \quad (2.31)$$

Según esta expresión para tener $N = N_0$ necesitamos $T/T_c = 0$, o bien del hecho que $T_c = \text{cte}/V^{2/3}$ (ver ecuación (2.29))

$$TV^{2/3} = 0. \quad (2.32)$$

Como estamos trabajando con isothermas a $T \neq 0$ vemos que la única solución para la ecuación anterior es $V = 0$.

En resumen, al condensar un gas de Bose por medio de un proceso isotérmico necesitamos disminuir el volumen; entre más disminuyamos el volumen la fracción condensada crece. Al preguntarnos ¿qué volumen tendrá el sistema al estar totalmente condensado, $N = N_0$?, la respuesta que obtuvimos fue: $V = 0$. Con este razonamiento podemos decir que en la región de las dos fases, como todavía aquí tenemos $V \neq 0$, el volumen es

debido solamente a la fracción de partículas en el estado excitado. Debemos observar que este proceso de condensación es diferente al proceso que se lleva a cabo disminuyendo la temperatura a volumen constante, ya que, como es conocido, dicho proceso nos pide que $T = 0$ para que el sistema se condense totalmente (ver [8]).

Podríamos decir que hemos caído en una contradicción ya que al tener $N_0 = N$ estamos hablando necesariamente de un sistema a $T = 0$ y no de un sistema en la isoterma $T \neq 0$. Sin embargo debemos notar que conforme N se vuelve N_0 a temperatura constante distinta de cero $T \neq 0$, estamos acercándonos al final de la región de las dos fases donde todas las isotermas empiezan a confundirse, en particular, la isoterma con que empezamos y la isoterma a $T = 0$. En la Fig. 5 vemos que lo que diferencia a una isoterma del gas de Bose de una isoterma del gas de van der Waals es que la primera toca el eje de la presión en $V = 0$.

Calculemos ahora el cambio en la entropía y el calor latente al realizar el experimento pensado de arriba. Sea V_c el volumen en el cual el sistema bosónico se empieza a condensar; y, como ya se discutió, el volumen final, cuando todo el sistema se ha condensado, es cero. Así, como estamos moviéndonos sobre una isoterma,

$$\Delta S = \frac{1}{T} \int_{V_c}^0 dQ, \quad (2.33)$$

y de la primera ley de la termodinámica

$$T\Delta S = \int_{V_c}^0 dU + \int_{V_c}^0 P dV. \quad (2.34)$$

Utilizando la Ec. (2.23) y sabiendo que la presión es constante en la región de las dos fases podemos llegar a

$$T\Delta S = \frac{5}{2}P \int_{V_c}^0 dV. \quad (2.35)$$

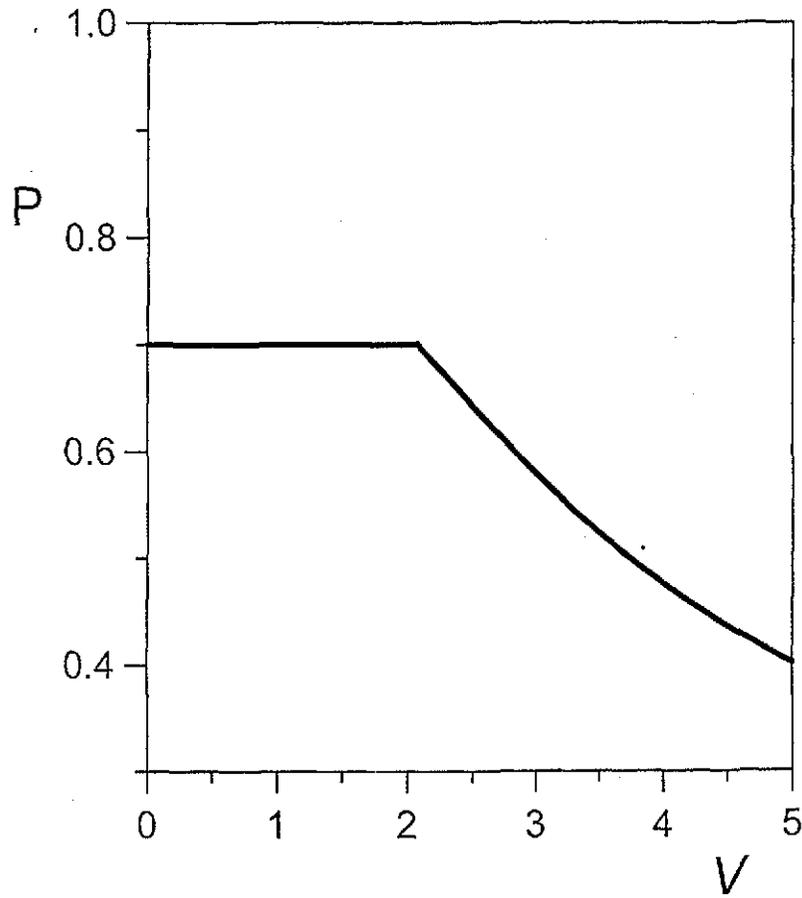


Figura 5. Isoterma en el plano $P - V$ para un gas ideal de bosones a $T < T_c$ según las Ecs. (2.30) y (2.32).

Integrando la ecuación anterior y utilizando la Ec. (2.30) podemos encontrar, finalmente el calor latente, L ,

$$L = T\Delta S = \frac{5}{2} \frac{\zeta(5/2)}{\zeta(3/2)(3.31)^{3/2}} \frac{m_B^{3/2}}{\hbar^3} (k_B T)^{5/2} V_c. \quad (2.36)$$

Ahora pongamos V_c en función de T . Si evaluamos la fracción del condensado en V_c , éste resulta cero, ya que bajo esta condición N_0 es despreciable comparado con el número total de partículas. Así, la Ec. (2.26), para $d = 3$, $s = 2$ y $c_s = \hbar^2/2m_B$, se vuelve

$$1 = \frac{\Gamma(3/2)g_{3/2}(1)}{2(\beta\hbar^2/2m_B)^{3/2}2^2\pi^{3/2}\Gamma(3/2)N/V_c} \quad (2.37)$$

Despejando V_c y después de evaluar $g_{3/2}(1) = \zeta(3/2) = 2.612$ podemos obtener

$$V_c = \frac{N}{2.612} \left(\frac{2\pi\hbar^2}{m_B k_B T} \right)^{3/2}. \quad (2.38)$$

Con este resultado la Ec. (2.36) se vuelve

$$L = T\Delta S = -\frac{5\zeta(5/2)}{2\zeta(3/2)} N k_B T; \quad (2.39)$$

nos dio un calor latente negativo ya que necesitamos sacar calor para pasar al gas de Bose-Einstein al estado condensado. Inmediatamente se obtiene el cambio en la entropía

$$\Delta S = -\frac{5\zeta(5/2)}{2\zeta(3/2)} N k_B. \quad (2.40)$$

Se puede pensar que después de todo existe una importante diferencia entre la condensación de un vapor real clásico y la condensación de un vapor de Bose. Un vapor real clásico al condensarse en líquido se localiza físicamente en el fondo del contenedor, mientras que el vapor de Bose al condensarse la función de onda del sistema tiene amplitud constante en todo lugar dentro del contenedor (igual probabilidad para encontrar las partículas en cualquier lugar del contenedor): el vapor y el condensado están completamente interpenetrados. Sin embargo, en el sistema real clásico el hecho de que el condensado esté localizado en el fondo del contenedor es un efecto de la gravedad, una perturbación que no hemos considerado en nuestro modelo cuántico. En la ausencia de la gravedad, un líquido real clásico también tendría igual probabilidad de ser encontrado en cualquier lugar del receptáculo.

Dado que las interacciones siempre están presentes en cualquier sistema real, la CBE en su forma pura nunca es observada en la naturaleza, a menos que la densidad de los bosones sea lo suficientemente baja como para poder despreciar las interacciones interbosónicas. No obstante, el comportamiento del gas degenerado de Bose puede ayudar a comprender

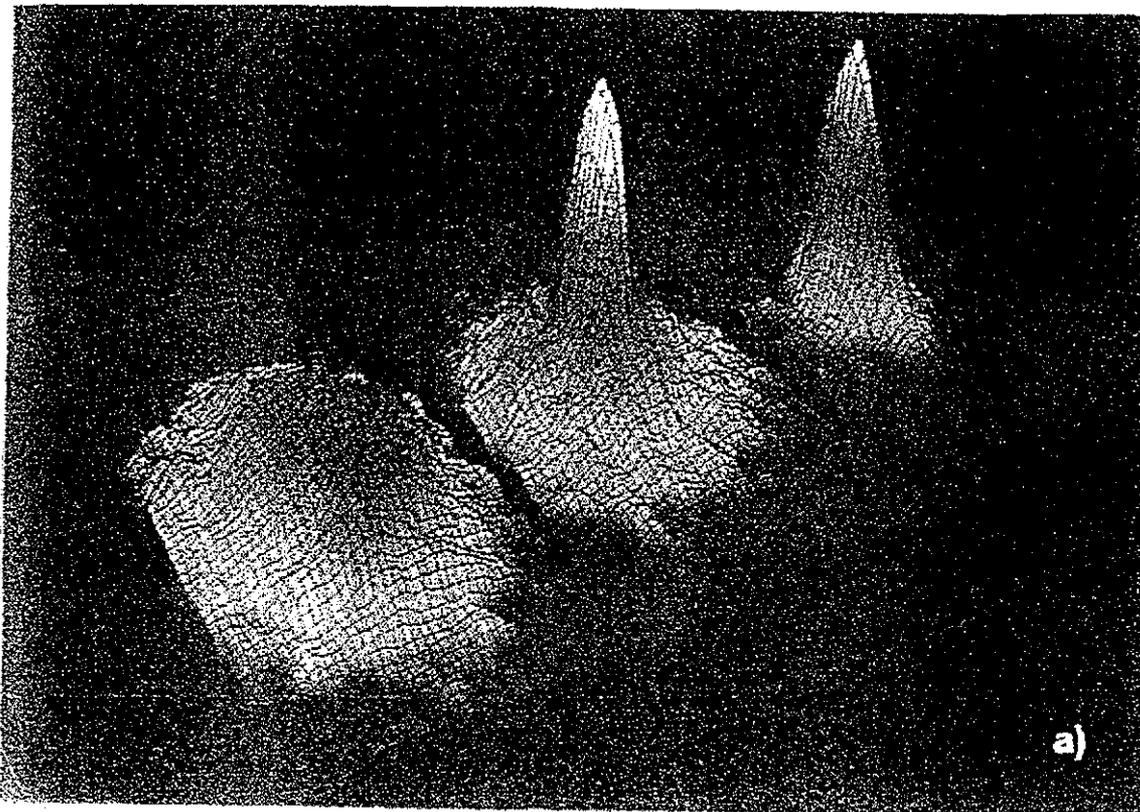


Figura 6. Tres distribuciones de velocidades para una nube de unos miles de átomos de rubidio, ^{87}Rb , que son bosones, antes de entrar a la fase condensada (izquierda), después de entrar (centro) y en el condensado puro (derecha). (Sacada de Ref. [4]).

un número de fenómenos reales, incluyendo la superconductividad y la superfluidez en sistemas de partículas neutras como el helio-3 líquido y el helio-4 líquido, ver [23].

Una evidencia de la CBE en el espacio recíproco se muestra en la Fig. 6 la cual es la imagen de la distribución de las velocidades de átomos atrapados en trampas de rayos laser. Estas trampas son usadas para enfriar a los átomos a temperaturas de alrededor de $10\ \mu\text{K}$. La distribución de la izquierda muestra la distribución de velocidades antes de aparecer la CBE; la distribución del centro es la representación del sistema después de que aparece la condensación; la distribución de la derecha representa al sistema en un

estado condensado puro. El campo mostrado en cada distribución es de $200 \mu\text{m} \times 270 \mu\text{m}$, y corresponde a la distancia que recorre un átomo en $(1/20) s$. Las áreas más oscuras representan menor número de átomos a esas velocidades que las áreas claras.

Capítulo 3

Gas de van der Waals

La ecuación de van der Waals nos da una mejor aproximación al comportamiento de los gases reales que la ecuación de estado para un gas ideal. Esto es por que la primera se deduce a partir de la hipótesis sobre propiedades moleculares, mientras que la segunda es una ecuación empírica [24].

Clausius, Pag. 37 de [25], razonó que en la descripción de un gas no debemos tomar, en la ecuación de estado, el volumen V del contenedor sino el volumen accesible para las moléculas, el cual debe ser el volumen del contenedor menos el volumen que ocupan las partículas. Imaginemos que en cierto instante todas las moléculas se mueven menos una. Supongamos que las moléculas son esferas rígidas de radio σ . Cuando una molécula móvil choca con la inmóvil, la distancia centro a centro de las dos moléculas colisionando es 2σ . Esta distancia debe ser la misma si la molécula en movimiento fuera considerada como puntual mientras que el radio de la otra fuera de 2σ . La molécula en movimiento es excluida de un volumen esférico de radio 2σ , $\frac{4}{3}\pi(2\sigma)^3$, y este volumen es llamado “la esfera de exclusión.” No obstante, únicamente el volumen del hemisferio del lado del choque,

$$b = \frac{1}{2} \frac{4}{3} \pi (2\sigma)^3 = \frac{16}{3} \pi \sigma^3, \quad (3.1)$$

es efectivo en la exclusión; de este modo, el volumen efectivo inaccesible para cualquier molécula es Nb .

El volumen accesible es $V - Nb$. Así, en vez de la ecuación del gas ideal, $PV = Nk_B T$,

tenemos ahora

$$P(V - Nb) = Nk_B T, \quad (3.2)$$

conocida como la ecuación de estado de Clausius.

3.1 Gas de van der Waals

Por otra parte van der Waals en 1873 [19], incluyó una segunda corrección en la ecuación de estado tomando en cuenta las fuerzas entre moléculas. Debemos suponer que las moléculas de un gas ejercen fuerzas de atracción entre sí, pero que estas fuerzas decrecen muy rápidamente con la distancia (por ejemplo, como $1/r^6$) tanto que son apreciables sólo entre primeros vecinos. Moléculas dentro de un gas en promedio son atraídas con igual fuerza en todas direcciones, por lo que la atracción total es cero; sin embargo, aquellas que están pegadas a la pared, como del lado de la pared no hay partículas, no sienten la misma atracción en todas direcciones. Así habrá una atracción neta distinta de cero la cual ayudará a reducir la presión.

Sea $W_i(R)$ el potencial medio sobre el i -ésimo átomo en la posición R y $u(r_{ij}) \leq 0$ el potencial de interacción entre las moléculas j e i , entonces,

$$W_i(R) = \sum_{j \neq i} u(r_{ij}) = \frac{N}{V} \int u(r) d^3r = -\frac{N}{V} W_0, \quad (3.3)$$

donde $W_0 > 0$, es decir, sólo se cuenta la interacción atractiva. Si el i -ésimo átomo está pegado a la pared, por la discusión anterior $W_i(R)$ es la mitad del potencial medio sobre una molécula de en medio

$$W_i(\text{pared}) = -\frac{N}{2V} W_0. \quad (3.4)$$

Este efecto reduce la densidad local

$$\left(\frac{N}{V}\right)_{\text{pared}} = \frac{N}{V} \exp \left[\frac{-[W_i(\text{pared}) - W_i(\text{en medio})]}{k_B T} \right] = \frac{N}{V} e^{-NW_0/2Vk_B T} \quad (3.5)$$

Sustituyendo esta densidad en la ecuación de estado para el gas ideal, $PV = Nk_B T$, y desarrollando la exponencial

$$P = k_B T \frac{N}{V} \left[1 - \frac{NW_0}{2Vk_B T} + \left(\frac{NW_0}{2!2Vk_B T}\right)^2 - \left(\frac{NW_0}{3!2Vk_B T}\right)^3 + \dots + (-)^n \left(\frac{NW_0}{n!2Vk_B T}\right)^n + \dots \right] \quad (3.6)$$

como $NW_0/2Vk_B T \ll 1$, podemos despreciar los términos de orden superior a uno y obtener

$$P = k_B T \frac{N}{V} - a \left(\frac{N}{V}\right)^2, \quad (3.7)$$

donde hemos definido

$$a \equiv \frac{W_0}{2} = -\frac{1}{2} \int u(r) d^3 r. \quad (3.8)$$

Incluyendo la corrección de Clausius, Ec. (3.2), la Ec. (3.7) se reduce a

$$\left[P + a \left(\frac{N}{V}\right)^2 \right] (V - Nb) = Nk_B T, \quad (3.9)$$

Esta ecuación se conoce como la ecuación de estado de van der Waals y en la Fig. 7 se grafica para cinco temperaturas diferentes en donde para cada isoterma señalamos una región horizontal que es la corrección de Maxwell a la presente ecuación como discutimos más adelante. En esta figura la curva punteada recibe el nombre de curva de coexistencia ya que encierra la región en el plano $P - V$ en la cual las fases líquida y sólida coexisten en equilibrio termodinámico.

Cabe mencionar que la ecuación de estado de van der Waals no es válida para $T \ll T_c$ a diferencia de la ecuación de estado para el gas de Bose-Einstein, dada por la Ec. (3.10,

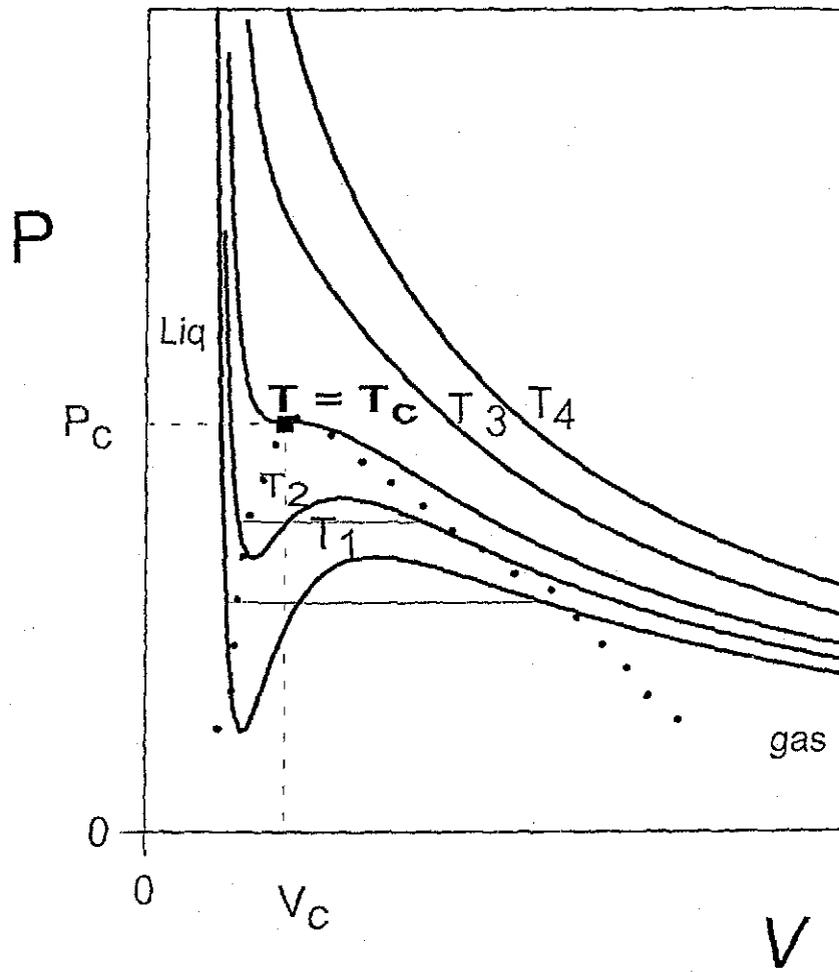


Figura 7. Cinco isothermas P vs. V a temperaturas $T_1 \approx \frac{7}{8}T_c$, $T_2 = \frac{15}{16}T_c$, $T = T_c$, $T_3 = \frac{9}{8}T_c$ y $T_4 = \frac{10}{8}T_c$. Aquí señalamos la "campana" de coexistencia con puntos y la construcción de Maxwell (líneas horizontales) de la cual hablaremos adelante en el texto. El cuadrado negro señala el punto crítico.

la cuál es válida para toda temperatura, incluyendo $T = 0$. De esta ecuación se obtiene la Ec. (2.23) haciendo $z = 1$ para restringirla a $T \leq T_c$.

$$P = \frac{2U}{3V} = \frac{g_{3/2+1}(z) Nk_B T}{g_{3/2}(1) V} \left(\frac{T}{T_c}\right)^{3/2}. \quad (3.10)$$

3.2 Constantes críticas del gas de van der Waals

La ecuación de estado de van der Waals es una ecuación de tercer grado en V . Hay un punto en el cual sus tres raíces coinciden (ver Fig. 7 y Apéndice B). El punto de coincidencia de las raíces reales de la ecuación de van der Waals es el punto crítico. En este punto la isoterma crítica no sólo tiene tangente horizontal, sino también un punto de inflexión. Esto es, en este punto;

$$\left(\frac{\partial P}{\partial V}\right)_T = \left(\frac{\partial^2 P}{\partial V^2}\right)_T = 0. \quad (3.11)$$

Pero

$$\left(\frac{\partial P}{\partial V}\right)_T = -\frac{Nk_B T}{(V - Nb)^2} + \frac{2aN^2}{V^3}$$

y

$$\left(\frac{\partial^2 P}{\partial V^2}\right)_T = \frac{2Nk_B T}{(V - Nb)^3} - \frac{6aN^2}{V^4}.$$

Cuando $T = T_c$, temperatura crítica, y $V = V_c$, volumen crítico, cada una de las expresiones anteriores es nula. Resolviendo el sistema formado por las dos ecuaciones respecto a V_c y a T_c , e introduciendo estos valores en la Ec. (3.9), obtenemos

$$P_c = \frac{a}{27b^2}; \quad (3.12)$$

$$V_c = 3Nb; \quad (3.13)$$

y

$$T_c = \frac{8a}{27K_B b}. \quad (3.14)$$

Estas ecuaciones se usan para determinar las constantes a y b de un gas dado, en función de los valores de las constantes críticas determinadas experimentalmente.

Por último, la ecuación de van der Waals puede escribirse de manera que sea aplicable a cualquier sustancia introduciendo la llamada presión, volumen y temperatura reducida, o sea las razones de la presión, volumen y temperatura a la presión, volumen y temperatura críticos, es decir,

$$p = \frac{P}{P_c}, \quad v = \frac{V}{V_c}, \quad t = \frac{T}{T_c}. \quad (3.15)$$

Combinando estas ecuaciones con la ecuación de van der Waals y sustituyendo los valores de las constantes críticas obtenemos

$$\left(p + \frac{3}{v^2}\right)(3v - 1) = 8t. \quad (3.16)$$

La ecuación anterior no contiene las constantes a y b , y, por lo tanto, se aplica a cualquier sustancia. El punto crítico tiene coordenadas $(1, 1, 1)$ en el diagrama $p-v-t$.

La ecuación (3.16) se denomina a menudo “ley de los estados correspondientes”. Dos sustancias diferentes se consideran en “estados correspondientes” si sus presiones, volúmenes y temperaturas son la misma fracción de la presión, volumen y temperatura crítica de las dos sustancias.

3.3 Criterio de Maxwell de igualdad de áreas

La ecuación de van der Waals es cúbica en V , y por tanto para cada par de valores P y T , tiene tres raíces, de las cuales una siempre es real. En la Fig. 7 se grafica un número de isotermas de acuerdo a la Ec. (3.9). Una de ellas está a una temperatura etiquetada por

T_c . Las curvas sobre T_c son monótonas, pero las que están por debajo tienen una región en la cual hay tres raíces reales positivas, para cada par de valores de P y T , en un intervalo de valores de P que se van acercando a una sola al irnos acercando a T_c (ver Apéndice B). Estas últimas isothermas incluyen una región con derivada positiva, $(\partial P/\partial V)_T > 0$. Este comportamiento es prohibido ya que no puede crecer la presión al aumentar el volumen a temperatura constante. Se dice que en esta región el sistema es inestable. Para evitar esto, el sistema debe seguir algún otro camino para ir del lado derecho al izquierdo, en vez de seguir la curva. Esto se puede hacer por medio de una discontinuidad del volumen específico que es lo que pasa en una transición de fase de primer orden. Esto es precisamente lo que pasa en la transición de fase de gas a líquido. Si nos movemos sobre una isoterma de tal manera que disminuimos el volumen del gas vamos a llegar a un punto en el que al seguir disminuyendo el volumen ya no cambia la presión. En este punto el gas se empieza a condensar. Aquí es cuando el sistema se aparta de la curva de van der Waals y se mueve horizontalmente al cruzar nuevos estados. Nuestro problema ahora es determinar a que presión vamos a trazar la trayectoria horizontal al remendar la curva de van der Waals. Maxwell sospechó que el tramo horizontal estaba en la región en la cual la ecuación de van der Waals tiene las tres raíces reales. Su razonamiento fue el siguiente: es sospechoso que en una región de la ecuación de van der Waals a tres volúmenes diferentes caigamos en la misma presión, tal pareciera ser que en dicha región tenemos P constante para un rango de V .

Como en esta región el gas y el líquido se encuentran en equilibrio termodinámico, estos deben tener la misma presión la misma temperatura y el mismo potencial químico $\mu = (\partial G(P, T, N)/\partial N)_{P, N}$. Las dos primeras condiciones ya están satisfechas, ahora sólo falta encontrar bajo que condiciones tenemos igual potencial químico en el líquido y en el

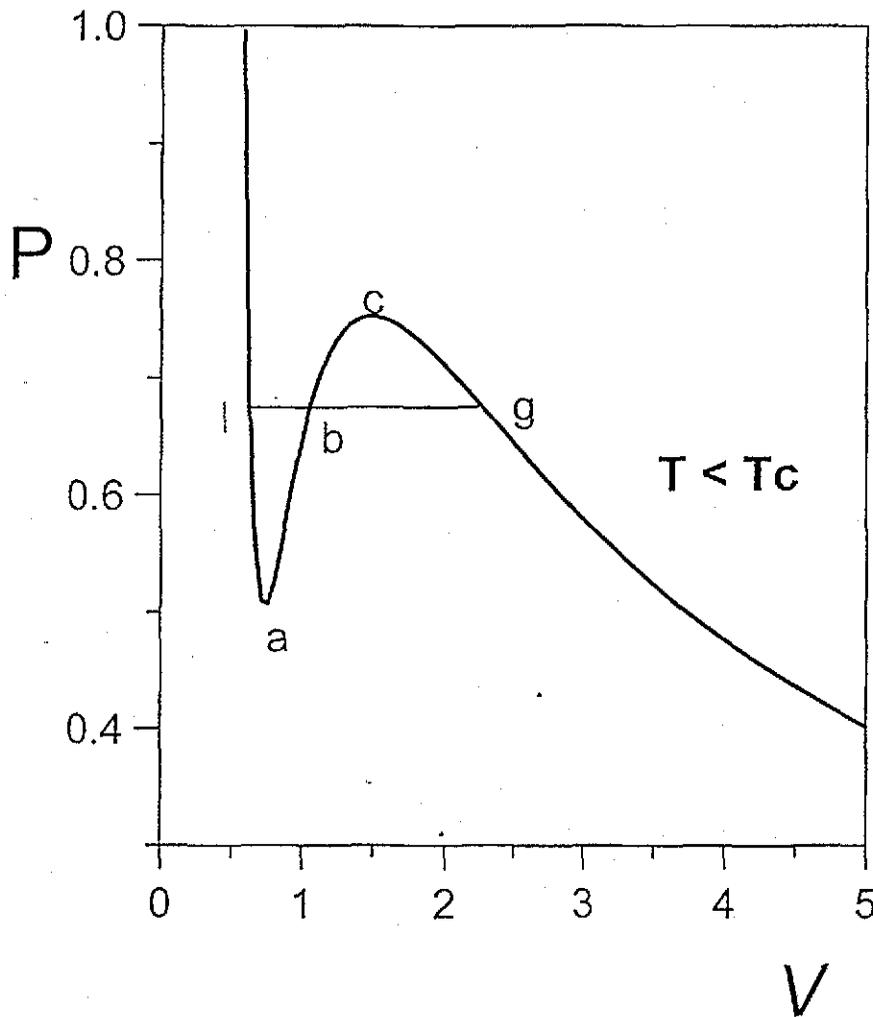


Figura 8. El criterio de Maxwell de igualdad de áreas nos convierte una parte de la isoterma P vs. V en horizontal (la meseta horizontal).

gas.

De la relación Gibbs-Duhem recalamos que

$$\nu d\mu = -SdT + VdP, \quad (3.17)$$

donde ν es el número de moles de la sustancia. Integrando a temperatura constante la ecuación anterior

$$\mu_l - \mu_g = \frac{1}{\nu} \int_l^g V(P)dP, \quad (3.18)$$

donde los límites de integración son los puntos en los cuales el líquido está saturado (límite l) y el gas está saturado (límite g). Para el equilibrio termodinámico, como $\mu_l = \mu_g$, la

ecuación anterior se reduce a

$$\int_l^g V dP = 0. \quad (3.19)$$

Refiriéndonos a la Fig. 8 nos damos cuenta que esta condición puede darnos una interpretación gráfica rompiendo la integral en varias porciones

$$\int_l^a V dP - \int_b^a V dP = \int_c^b V dP - \int_c^g V dP. \quad (3.20)$$

Esto significa que el área de la región $l - a - b$ debe ser igual al área en la región $b - c - g$ (ver Fig. 8). Por lo que podemos concluir que la desviación horizontal a la ecuación de van der Waals está dada en la presión tal que se cumple la igualdad en área de las regiones $l - a - b$ y $b - c - g$ de la Fig. 8. Esta desviación ya la mostramos en la Fig. 7.

Con la discusión anterior es evidente que cuando el gas de van der Waals pasa a ser líquido cambia su volumen. Lo que queremos hacer notar es que esta transición cumple con la condición (2.9) para una transición de fase de primer orden. Lo que haremos a continuación es encontrar el cambio en la entropía al pasar del punto g al punto l de la Fig. 8, para después encontrar el calor latente de dicha transición.

Escribamos la ecuación de van der Waals como

$$\frac{P}{T} = \frac{k_B}{v-b} - \frac{a}{v^2 T} \quad (3.21)$$

Por otro lado, como la diferencial de la entropía es una diferencial perfecta, entonces,

$$\frac{\partial^2 s}{\partial v \partial u} = \frac{\partial^2 s}{\partial u \partial v} \quad (3.22)$$

donde s , u y v es la entropía, la energía interna y el volumen, respectivamente, por partícula. De la ecuación para la entropía

$$ds = \frac{1}{T} du + \frac{P}{T} dv \quad (3.23)$$

vemos que (3.22) es lo mismo que

$$\frac{\partial}{\partial v} \left(\frac{1}{T} \right)_u = \frac{\partial}{\partial u} \left(\frac{P}{T} \right)_v. \quad (3.24)$$

Utilizando (3.21)

$$\frac{\partial}{\partial v} \left(\frac{1}{T} \right)_u = \frac{\partial}{\partial u} \left(\frac{k_B}{v-b} - \frac{a}{v^2 T} \right)_v = -\frac{a}{v^2} \frac{\partial}{\partial u} \left(\frac{1}{T} \right)_v, \quad (3.25)$$

que puede reescribirse como

$$\frac{\partial}{\partial(1/v)} \left(\frac{1}{T} \right)_u = \frac{\partial}{\partial(u/a)} \left(\frac{1}{T} \right)_v. \quad (3.26)$$

Esto es, la función $1/T$ debe depender de las variables $1/v$ y u/a de tal manera que las dos derivadas sean iguales. Una posibilidad es que la dependencia sea sobre la suma de dichas variables $(1/v + u/a)$. Recordemos que para el gas ideal $1/T = ck_B/u$, donde c es una constante; esto sugiere que (ver Pag. 76 de [24])

$$\frac{1}{T} = \frac{ck_B}{u + a/v}. \quad (3.27)$$

Sustituyendo esto en (3.21) obtenemos

$$\frac{P}{T} = \frac{K_B}{v-b} - \frac{ack_B}{uv^2 + av}. \quad (3.28)$$

Sustituyendo (3.27) y (3.28) en (3.23) y después de integrar con respecto a s , u y v obtenemos

$$\Delta s = k_B \ln[(v-b)(u + a/v)^{2c}]. \quad (3.29)$$

De (3.27) tenemos que $u + a/v = ck_B T$, por lo que (3.29) se reduce a

$$\Delta s = k_B \ln[(v-b)(ck_B T)^{2c}]. \quad (3.30)$$

Nuestro objetivo es encontrar el cambio en la entropía al pasar al gas de van der Waals a líquido sin cambiar de temperatura. Para ello llamemos v_g el volumen del gas en el punto

g de la Fig. 8 y v_l el volumen del líquido de van der Waals en el punto l de la misma figura. La diferencia en entropía entre estos dos puntos es

$$\Delta S = S(v_g) - S(v_l) = Nk_B \ln \left[\frac{V_g - Nb}{V_l - Nb} \right], \quad (3.31)$$

donde se utilizó $s = S/N$ y $v = V/N$. El calor latente (L) durante la transición es

$$L = T\Delta S = \ln \left[\frac{V_g - Nb}{V_l - Nb} \right] Nk_B T. \quad (3.32)$$

Capítulo 4

Analogías entre un gas de Bose-Einstein y un gas de van der Waals

Como ya se mencionó en la introducción, el objetivo de esta tesis es ilustrar teóricamente que un gas ideal de bosones también se condensa en el espacio real, es decir, adquiere un volumen real nulo al condensarse en el espacio de los momentos. Esto quedó demostrado analíticamente en el Capítulo 2. Para llegar a esta demostración se utilizó el hecho de que la transición que sufre un gas ideal de Bose-Einstein al pasar de su estado excitado a su estado condensado es de primer orden. Esta es la primera analogía que encontramos entre el gas de Bose-Einstein y el gas de van der Waals. Esta propiedad del gas cuántico nos dice que existe una región en el espacio $P - V - T$ en la cual las fases condensada y excitada coexisten en equilibrio termodinámico. Como esto también es lo que pasa en el gas de van der Waals, en el cual coexisten el gas y el líquido, entonces, analizamos la transición del gas de Bose a su fase condensada como analizaríamos la transición de un gas de van der Waals a su fase líquida. Es decir, si disminuimos el volumen V del gas bosónico por medio de un proceso isotérmico llegaremos a un volumen V_c tal que se empiece a condensar el sistema. A partir de este punto la presión ya no va a variar ya que la energía en forma de trabajo que le estamos dando al sistema se está utilizando para realizar el cambio de fase, es decir, al igual que la transición realizada por el gas de van der Waals, existe un calor latente L durante la transición. Como podemos observar de las Ecs. (2.39) y (3.32), tanto para el sistema de bosones como para el sistema clásico, L es proporcional a $Nk_B T$.

Si seguimos disminuyendo el volumen del contenedor del sistema bosónico más allá de V_c podremos llegar a un punto tal que todas las partículas bosónicas estén en su estado condensado, $N = N_0$. En el Capítulo 2 vimos que para llegar a este punto debemos hacer $V = 0$. Para el caso del sistema de van der Waals cuando todo el gas se ha transformado en líquido tenemos todavía $V \neq 0$. Sin embargo recordemos que a las partículas del sistema de van der Waals se les asoció un volumen efectivo b , ver Ec. (3.1), y a las partículas de nuestro sistema de Bose-Einstein las estamos considerando como puntuales.

Fijémonos en la Fig. 7, ¿qué pasaría si $V_c \rightarrow 0$? Considerando la corrección de Maxwell, todas las isothermas del gas de van der Waals a $T < T_c$ tendrían la forma de las isothermas del gas de Bose-Einstein (ver Fig. 5).

Hagamos una observación importante al comportamiento del gas de van der Waals con respecto a su parámetro b definido en la Ec. (3.1). Como ya se ha mencionado, b es el volumen efectivo inaccesible por partícula. Este es debido a que se toma en cuenta el volumen de las partículas del gas. Si no tomáramos en cuenta este volumen, como en el caso del gas de Bose, tendríamos $b = 0$. Así, de las Ecs. (3.12), (3.13) y (3.14) vemos que $P_c \rightarrow \infty$, $V_c \rightarrow 0$ y $T_c \rightarrow \infty$. Bajo estas condiciones las isothermas de van der Waals, según la Fig. 7, tendrían la forma de las isothermas de Bose-Einstein, mostradas en la Fig. 5. Es decir, el gas de van der Waals alcanza un volumen cero incluso a una temperatura distinta de cero, como lo alcanza el gas de Bose. Con esto lo que queremos decir es que es posible la condensación de Bose-Einstein en el espacio real, como en el espacio de momentos.

Debemos recordar que lo que hemos dicho hasta aquí con respecto al gas de van der Waals es válido sólo cuando $T \gg 0$ ya que la ecuación de estado del gas de van der Waals no es válida cuando $T \ll T_c$.

Capítulo 5

Conclusiones

- De la ecuación (2.30) concluimos que tenemos una discontinuidad en el volumen al pasar un gas ideal de Bose de su fase excitada a su fase condensada. Por otro lado, es sabido que la energía del gas de Bose-Einstein es continua al pasar de una fase a otra [8]. Por definición una transición de fase de primer orden es aquella en la cual, al realizarse la transición, la energía es continua y la entropía o el volumen, o ambos, son discontinuos. Así, por lo dicho anteriormente, la condensación de Bose-Einstein es una transición de fase de primer orden al igual que la transición de gas a líquido de un gas de van der Waals. Esta propiedad del gas de Bose es muy discutida y hay quienes aseguran que dicha transición es de tercer orden ya que, si mantenemos el volumen constante, el calor específico es continuo en la transición y su derivada con respecto de T es discontinua [21]. Sin embargo, las ecuaciones (2.8) y (2.9) nos dicen que para ver el orden de la transición debemos tomar a la presión y a la temperatura como variables independientes.
- Partiendo de que la transición del gas de Bose-Einstein a su fase condensada es de primer orden, podemos hacer un análisis que nos lleve a la Ec. (2.32) la cual es válida cuando todo el sistema bosónico se haya condensado. De dicha ecuación podemos asegurar que la condensación de Bose Einstein se da tanto en el espacio de las coordenadas, $V = 0$, como en el espacio de los momentos, $N = N_0$. Esta conclusión es el eje central de esta tesis inspirada en las afirmaciones que hacen

varios autores, algunos citados en el Capítulo 2, de que la CBE no se puede dar en el espacio real.

- Para reforzar la idea de la CBE en el espacio real se muestra en esta tesis que la condensación en el espacio real también está presente en el gas de van der Waals. Es decir, bajo ciertas circunstancias este gas obtiene volumen espacial cero al pasar a su estado líquido. Examinando el comportamiento del gas de van der Waals con respecto a su parámetro b (volumen efectivo inaccesible por partícula), en el capítulo 3, vimos que si las partículas fuesen puntuales, como en el caso del gas de Bose, tendríamos $b = 0$, o bien de las Ecs. (3.12), (3.13) y (3.14) tenemos que $P_c \rightarrow \infty$, $V_c \rightarrow 0$ y $T_c \rightarrow \infty$. Bajo estas condiciones las isothermas de van der Waals, según la Fig. 7, pasan a tomar la forma de la isoterma de Bose-Einstein mostrada en la Fig. 5. Es decir el líquido de van der Waals alcanza un volumen cero incluso a una temperatura distinta de cero, como lo alcanza el condensado de Bose. Con esto concluimos que es posible la condensación de Bose-Einstein en el espacio real.

Apéndice A

Regla de los signos de Descartes

René Descartes (1596-1650) filósofo y matemático, nació en Francia, vivió en varios países del norte de Europa, estableciéndose en Holanda. Fundó la geometría analítica, la cual es comúnmente llamada *geometría cartesiana*. Por esta razón Descartes es frecuentemente considerado el primer matemático moderno.

La regla de Descartes es una regla que determina una cota superior para el número de raíces positivas y/o negativas de un polinomio sin importar si éstas son reales o imaginarias. La regla dice que el número de raíces positivas de un polinomio es igual o menor al número de veces que hay cambio de signo entre los términos del polinomio cuando lo recorremos del término de grado más alto al de grado más bajo. La cantidad de raíces positivas puede ser menor a este número por un entero par. Una raíz de multiplicidad m , es decir cuando m raíces son iguales, es contada como m raíces. También, el número de raíces negativas puede ser encontrado por medio de esta regla al reemplazar X por $-X$ en el polinomio $P(X)$.

Por ejemplo, el polinomio

$$X^4 - X^3 - X^2 + X - 1$$

tiene tres variaciones en los signos y según la presente regla hay tres raíces positivas, o bien, una sola. Si reemplazamos X por $-X$ tenemos

$$X^4 + X^3 - X^2 - X - 1,$$

el cuál tiene sólo una variación de signo, por lo que podemos decir que el polinomio original tiene exactamente una raíz negativa.

Por otro lado, la ecuación de van der Waals para los estados correspondientes dada por la Ec. (3.16) se puede reescribir como la ecuación cúbica en v , es decir,

$$v^3 - \left(\frac{p+8t}{3p}\right)v^2 + \frac{3}{p}v - \frac{1}{p} = 0. \quad (\text{A.1})$$

Como (A.1) tiene tres variaciones de signo, por la regla de Descartes concluimos que (A.1) tiene tres raíces positivas o sólo una. Ahora reemplazando v por $-v$ en (A.1) obtenemos

$$-v^3 - \left(\frac{p+8t}{3p}\right)v^2 - \frac{3}{p}v - \frac{1}{p} = 0.$$

No hay variación en el signo, es decir, no tenemos raíces negativas. Lo anterior concuerda con el significado físico de v que es un volumen y que debe ser no negativo.

En el Apéndice B mostramos las condiciones para las cuales las tres raíces positivas de la ecuación de van der Waals son reales.

Apéndice B

Raíces de la ecuación cúbica de van der Waals

En el Apéndice anterior hemos mencionado que la ecuación de van der Waals es de tercer grado en v por lo que tiene 3 raíces para toda T , excepto en $T = T_c$ donde sus tres raíces se hacen una sola, es decir, su multiplicidad es tres. Para $T > T_c$ la presión P como función de v es monótona creciente. Esto implica una sola raíz real, y las restantes imaginarias, en el polinomio en v . Para $T < T_c$ las tres raíces son reales. En este Apéndice se exhibe esto.

Fijémonos en la forma (A.1) para la ecuación de van der Waals dada en el Apéndice A. Sustituyendo v por $x + [(p + 8t)/3p]/3$ la ecuación (A.1) se reduce a

$$x^3 + ax + b = 0; \quad (\text{B.1})$$

donde

$$a = \frac{3}{p} - \frac{1}{27} \left(\frac{p + 8t}{p} \right)^2 \quad (\text{B.2})$$

y

$$b = -\frac{3}{(27)^2} \left(\frac{p + 8t}{p} \right)^3 + \frac{1}{3} \frac{p + 8t}{p^2} - \frac{1}{p}. \quad (\text{B.3})$$

Las soluciones a la Ec. (B.1) son

$$x_1 = A + B, \quad (\text{B.4})$$

$$x_2 = -\frac{A + B}{2} + \frac{A - B}{2}(-3)^{1/2}, \quad (\text{B.5})$$

$$x_3 = -\frac{A + B}{2} - \frac{A - B}{2}(-3)^{1/2}. \quad (\text{B.6})$$

con

$$A = \left[-\frac{b}{2} + \left(\frac{b^2}{4} + \frac{a^3}{27} \right)^{1/2} \right]^{1/3},$$

y

$$B = - \left[+\frac{b}{2} + \left(\frac{b^2}{4} + \frac{a^3}{27} \right)^{1/2} \right]^{1/3}.$$

Nótese entonces que:

si $b^2/4 + a^3/27 > 0$, habrá una raíz real y dos complejas conjugadas;

si $b^2/4 + a^3/27 = 0$, las tres raíces tendrán el mismo valor y sera real;

si $b^2/4 + a^3/27 < 0$, habrá tres raíces reales desiguales. Escribamos el parámetro $b^2/4 + a^3/27$ en términos de p y t , es decir,

$$\frac{b^2}{4} + \frac{a^3}{27} = \frac{1}{4} \left[-\frac{2}{(27)^2} \left(\frac{p+8t}{p} \right)^3 + \frac{1}{3} \frac{p+8t}{p^2} - \frac{1}{p} \right]^2 + \frac{1}{27} \left[\frac{3}{p} - \frac{1}{27} \left(\frac{p+8t}{p} \right)^2 \right]^3. \quad (\text{B.7})$$

Para $p = t = 1$ de las Ecs. (B.2) y (B.3) es fácil ver que $a = b = 0$, es decir, $b^2/4 + a^3/27 = 0$, ésto implica que en el punto crítico las tres raíces de la ecuación de van der Waals se hace una sola. Este resultado fue platicado en la sección 3.4 pero ahora se ha demostrado. Para demostrar los otros dos casos es conveniente reescribir la Ec. (B.7) como una cúbica en t , a saber,

$$\frac{b^2}{4} + \frac{a^3}{27} = \frac{512 t^3}{27^2 p^4} + \left(\frac{192 t}{27^2 p^3} - \frac{64 t}{108 p^4} \right) t^2 + \left(\frac{24 t}{27^2 p^2} - \frac{160 t}{108 p^3} \right) t + \frac{1}{27^2 p} + \frac{8 t}{108 p^2} + \frac{1}{p^3}. \quad (\text{B.8})$$

Así nos damos cuenta que para $t = p = 1$ se satisface la siguiente igualdad

$$\frac{512 t^3}{27^2 p^4} + \frac{192 t^2}{27^2 p^3} + \frac{24 t}{27^2 p^2} + \frac{1}{27^2 p} + \frac{8 t}{108 p^2} + \frac{1}{p^3} = \frac{64 t^2}{108 p^4} + \frac{160 t}{108 p^3}. \quad (\text{B.9})$$

Para $t > 1$, como el polinomio de mayor orden crece más rápido, tenemos

$$\frac{512 t^3}{27^2 p^4} + \frac{192 t^2}{27^2 p^3} + \frac{24 t}{27^2 p^2} + \frac{1}{27^2 p} + \frac{8 t}{108 p^2} + \frac{1}{p^3} > \frac{64 t^2}{108 p^4} + \frac{160 t}{108 p^3}. \quad (\text{B.10})$$

Es decir, para $t > 1$ tenemos $b^2/4 + a^3/27 > 0$, sólo una raíz real. Análogamente para $t < 1$ tenemos $b^2/4 + a^3/27 < 0$, tres raíces reales.

Si $t \rightarrow \infty$ podemos despreciar los términos independientes de t en la Ec. (B.7) y obtener solamente

$$\frac{b^2}{4} + \frac{a^3}{27} = \frac{1}{4} \left[-\frac{2}{(27)^2} \left(\frac{p+8t}{p} \right)^3 + \frac{1}{3} \frac{p+8t}{p^2} \right]^2 + \frac{1}{27} \left[-\frac{1}{27} \left(\frac{p+8t}{p} \right)^2 \right]^3. \quad (\text{B.11})$$

Como el término cuadrático es más grande que el término cúbico (el cual es negativo) por el sumando $\frac{1}{3} \frac{p+8t}{p^2}$, entonces, $\frac{b^2}{4} + \frac{a^3}{27} > 0$. Es decir, cuando $t \rightarrow \infty$ tenemos sólo una raíz. La ecuación de van der Waals es monótona en este límite.

Para $t \rightarrow 0$ y $0 < p < 1$ podemos tener

$$\frac{b^2}{4} + \frac{a^3}{27} = \frac{1}{(27)^2} \frac{1}{p} + \frac{2}{27} \frac{1}{p^2} + \frac{1}{p^3} \quad (\text{B.12})$$

lo cual es positivo porque estamos considerando $0 < p < 1$. Es decir, también en este límite tenemos una sola raíz, aunque estamos por debajo de la temperatura crítica. Esto esta de cuerdo con la Ec. (3.16) ya que al poner $t = 0$ obtenemos una raíz real, $v = 1/3$, y dos raíces imaginarias, $v = (-3/p)^{1/2}$.

References

- [1] E. Ley Koo, *El Electrón Centenario* (Fondo de Cultura Económica, Mex., 1999) pág. 68.
- [2] F. J. Owens y Ch. P. Poole, Jr., *The New Superconductors*, (Plenum Press, NY y London, 1996).
- [3] J. W. Rohlf, *Modern Physics from α to Z^0* (John Wiley & Sons, Inc., NY, 1994) págs. 403-38.
- [4] M. H. Anderson, J. R. Ensher, M. R. Matthews, C. E. Wieman y E. A. Cornell, *Science* **269**, 198 (1995).
- [5] J. M. Gerton, D. Strekalov, I. Prodan y R. G. Hulet, *Nature* **408**, 692 (2000).
- [6] D. G. Fried, T. C. Killian, L. Willmann, D. L. Landhuis, S. C. Moss, D. Kleppner y T. J. Greytak, *Phys. Rev. Lett.* **81**, 3811 (1998).
- [7] F. Pereira, J. Léonard, J. Wang, C. J. Barrelet, F. Perales, E. Rasel, C. S. Unnikrishnan, M. Leduc y C. Cohen-Tannoudji, *Phys. Rev. Lett.* **86**, 3459 (2001).
- [8] V. C. Aguilera-Navarro, M. de Llano & M. A. Solís, *Eur. J. Phys.* **20**, 177 (1999).
- [9] M. Tinkham, *Introduction to Superconductivity*, 2a Ed. (McGraw-Hill, NY, 1996) pág. 43.
- [10] F. London, *Phys. Rev.* **54**, 947 (1938).
- [11] F. London, *Superfluids Vol. II* (Dover, NY, 1964) págs. 39, 143.

- [12] L. D. Landau & E. M. Lifshitz, *Statistical Physics* (Pergamon, London, 1958) pág. 169.
- [13] T. L. Hill, *An Introduction to Statistical Thermodynamics* (Addison-Wesley, London, 1960) pág. 452.
- [14] A. L. Fetter & J. D. Walecka, *Quantum Theory of Many Particles Systems* (McGraw-Hill, NY, 1971) pág. 44.
- [15] B. Maraviglia, *La Recherche* **2**, 142 (1971).
- [16] R. Becker, *Z. für Physik* **128**, 120 (1950).
- [17] D. ter Haar, *Elements of Statistical Mechanics* (Butterworth Heinemann, London, 1995) pág. 123.
- [18] K. Huang, *Statistical Mechanics* (John Wiley & Sons, Inc. N Y, 1963) pág. 266.
- [19] D. L. Goodstein, *States of Matter* (Prentice-Hall, N J, 1975) pág. 132.
- [20] D. A. McQuarrie, *Statistical Mechanics* (Harper Collins, N Y, 1976) pág. 176.
- [21] S. Fujita & S. Godoy, *Quantum Statistical Theory of Superconductivity* (Plenum, NY, 1996).
- [22] F. London, *Superfluids* , vol. II (Dover Publications, NY, 1964).
- [23] R. K. Pathria, *Statistical Mechanics*, 2a Ed. (Pergamon, Oxford, 1996).
- [24] H. B. Callen, *Thermodynamics and an Introduction to Thermostatistics*, segunda edición (John Wiley & Sons, N Y, 1985).
- [25] F. Lee, *Statistical Thermodynamics* (Addison-Wesley, London, 1963).