

- ii) En la colectividad microcanónica, la entropía está dada por el principio de Boltzmann, $S = k_B \ln \Gamma(E, N) \simeq k_B \ln g(E)$,

$$S(E, N) = Nk_B \left[\frac{E}{N\varepsilon} \ln 2 - \frac{E}{N\varepsilon} \ln \frac{E}{N\varepsilon} + \left(1 - \frac{E}{N\varepsilon}\right) \ln \left(1 - \frac{E}{N\varepsilon}\right) \right] \quad (2)$$

donde hemos aplicado, como de costumbre, la aproximación de Stirling para los logaritmos de las cantidades factoriales. Introduciendo la variable $x = E/N\varepsilon$, tenemos:

$$S(x, N) = Nk_B [x \ln 2 - x \ln x + (1 - x) \ln (1 - x)] \quad (3)$$

- iii) La temperatura microcanónica del sistema estará dada entonces por:

$$\frac{1}{T^*} = \left(\frac{\partial S}{\partial E} \right)_N = \left(\frac{\partial S}{\partial x} \right)_N \frac{\partial x}{\partial E} \quad (4)$$

de tal modo que:

$$\frac{1}{T^*} = \frac{k_B}{\varepsilon} \left(\ln 2 + \ln \frac{1-x}{x} \right) = \frac{k_B}{\varepsilon} \left[\ln 2 + \ln \left(\frac{N\varepsilon - E}{E} \right) \right] \quad (5)$$

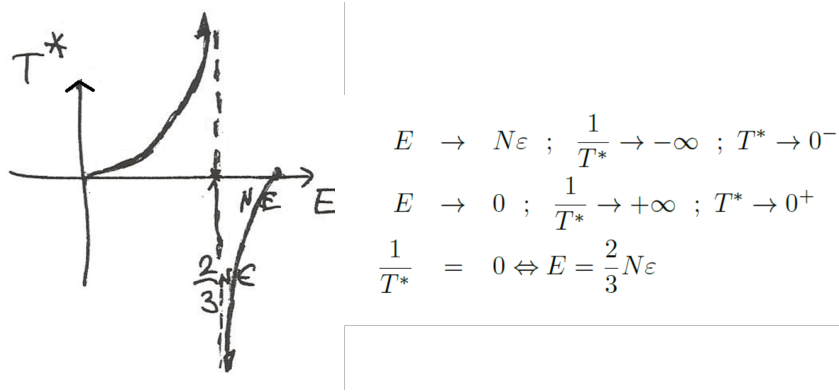


Figura 2: Temperatura microcanónica de la cadena polimérica.

- iv) Ecuación calórica del sistema. En la colectividad microcanónica esta pasa por despejar la energía en términos de la temperatura microcanónica. Así, usando la ecuación (5), tenemos:

$$e^{\beta^* \varepsilon} = \frac{2(N\varepsilon - E)}{E} \Rightarrow E = \frac{2N\varepsilon}{2 + e^{\beta^* \varepsilon}} ; \beta^* = \frac{1}{k_B T^*} \quad (6)$$

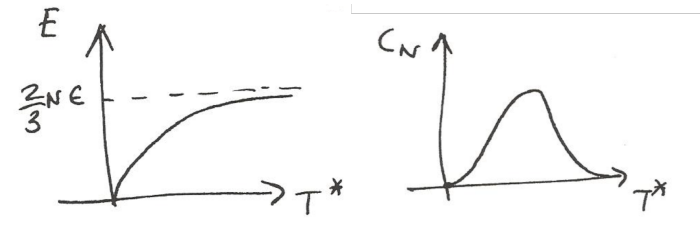


Figura 3: Energía y capacidad calorífica de la cadena polimérica.

- v) La capacidad calorífica se obtiene de la forma habitual como

$$C_N = \left(\frac{\partial E}{\partial T^*} \right) = \frac{2Nk_B x^2 e^x}{(2 + e^x)^2} , \quad x = \beta \varepsilon \quad (7)$$

- vi) Naturalmente, si la cadena se encuentra en contacto con un foco térmico a la temperatura T realizaremos los cálculos en la colectividad canónica. Teniendo en cuenta que el sistema es un conjunto de codos discernibles (idénticos pero localizados) e independientes cada uno de ellos con un espectro discreto de dos niveles de energías $\varepsilon_i = 0, \varepsilon$, estando el segundo doblemente degenerado (orientaciones izquierda y derecha), $g_1 = 1, g_2 = 2$, tendremos que la función de partición canónica del sistema será:



Figura 4: Espectro de niveles de energía de los codos de la cadena.

$$Z_N = z_1^N ; z_1 = \sum_{i(\text{estado})} e^{-\beta\varepsilon_i} = \sum_{k(\text{nivel})} g_k e^{-\beta\varepsilon_k} = 1 + 2e^{-\beta\varepsilon} \quad (8)$$

De este modo, la energía libre de Helmholtz es:

$$F(T, N) = -k_B T \ln Z_N(T, N) = -N k_B T \ln (1 + 2e^{-\beta\varepsilon}) \quad (9)$$

Por otro lado la energía interna del sistema es:

$$\langle E \rangle = - \left(\frac{\partial \ln Z_N}{\partial \beta} \right)_N = \frac{2N\varepsilon}{e^{\beta\varepsilon} + 2} \quad (10)$$

y la capacidad calorífica es, consecuentemente,

$$C_N = \left(\frac{\partial \langle E \rangle}{\partial T} \right)_N = \left(\frac{\partial \langle E \rangle}{\partial x} \right)_N \frac{\partial x}{\partial T} = 2N k_B \frac{x^2 e^x}{(e^x + 2)^2} ; x = \beta\varepsilon \quad (11)$$

recuperando, como era de esperar por la equivalencia de las colectividades, el resultado obtenido en el colectivo microcanónico.

Problema 2. Considérese un sistema de N partículas independientes y discernibles (e.g un sólido cristalino) en contacto con un termostato a la temperatura T . Supongamos además que cada partícula únicamente tiene dos niveles de energía, 0 y ε , originados, por ejemplo, por la interacción hiperfina entre los momentos magnéticos nuclear y electrónico en sustancias paramagnéticas. Calcúlese:

- i) El valor medio de la energía del sistema.
- ii) Los números de ocupación de cada nivel de energía.
- iii) La capacidad calorífica del sistema. Representar el resultado frente a T y analizar la dependencia en la zona de altas y bajas temperaturas.
- iv) Calcular la entropía del cristal y analizar los casos límite de altas y bajas temperaturas.
- v) Supongamos que sometemos el sistema a un campo magnético que genera un tercer estado de energía 5ε . ¿A qué temperatura, T_c , comienza a poblarse dicho nivel?

Solución:

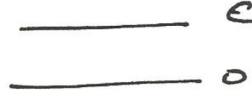


Figura 5: Espectro del sistema de dos niveles de energía.

- i) Evidentemente, al tratarse de partículas independientes y discernibles (idénticas pero localizadas) con el espectro no degenerado de la figura 5, la función de partición del sistema de N partículas está dada por

$$Z_N = z_1^N ; \quad z_1 = \sum_i e^{-\beta \epsilon_i} = 1 + e^{-\beta \epsilon} \quad (12)$$

de forma que la energía interna del sistema será:

$$\langle E \rangle = N \langle \epsilon \rangle = - \left(\frac{\partial \ln Z_N}{\partial \beta} \right)_N = \frac{N \epsilon}{e^{\beta \epsilon} + 1} \quad (13)$$

- ii) Los números de ocupación de los niveles de energía se obtienen a partir de la distribución canónica como:

$$\begin{aligned} \langle N_i \rangle &= N p_i = N \frac{e^{-\beta \epsilon_i}}{1 + e^{-\beta \epsilon}} ; \quad \epsilon_i = 0, \epsilon \\ \langle N_1 \rangle &= N p_1 = N \frac{1}{1 + e^{-\beta \epsilon}} ; \quad \langle N_2 \rangle = N p_2 = N \frac{e^{-\beta \epsilon}}{1 + e^{-\beta \epsilon}} \end{aligned} \quad (14)$$

de modo que, evidentemente, $N = \langle N_1 \rangle + \langle N_2 \rangle$. Además, salvo que $T < 0$, $\langle N_1 \rangle > \langle N_2 \rangle$.

- iii) La capacidad calorífica es, consecuentemente,

$$C_N = \left(\frac{\partial \langle E \rangle}{\partial T} \right)_N = N k_B \frac{x^2 e^x}{(e^x + 1)^2} \quad (15)$$

Como puede verse en la Fig. 6, la capacidad calorífica exhibe la denominada *anomalía de*

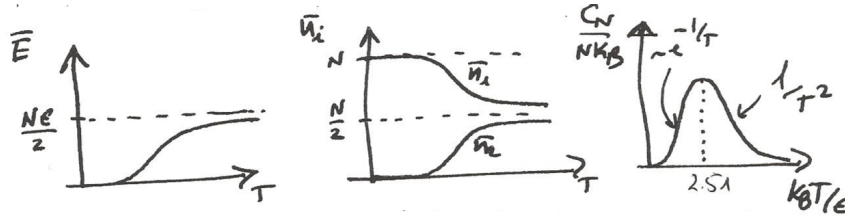


Figura 6: Energía interna, ocupación media y capacidad calorífica del sistema de dos niveles de energía.

Schottky, pues a $T \rightarrow \infty$ no se recupera la ley de Dulong y Petit ($C \propto k_B f / 2$ a alta temperatura, con f el número de grados de libertad). Esto es debido a que los sistemas con un espectro finito de niveles de energía tienen un límite máximo de absorción de energía.

- iv) La entropía en la colectividad canónica se obtiene a partir de

$$F(T, N) = \langle E \rangle - TS = -k_B T \ln Z_N(T, N) \Leftrightarrow S = k_B \ln Z + \frac{\langle E \rangle}{T} \quad (16)$$

de modo que

$$S = N k_B \ln (1 + e^{-x}) + N k_B \frac{x}{e^x + 1} \quad (17)$$

por lo que, cuando $T \rightarrow \infty$ ($x \rightarrow 0$), $S \rightarrow k_B \ln 2$, i.e., el sistema tiene dos configuraciones posibles, y ambas son accesibles para las partículas a alta temperatura. Por otro lado, cuando $T \rightarrow 0$ ($x \rightarrow \infty$), $S \rightarrow 0$, pues todas las partículas se encuentran en estado fundamental y hay una única configuración accesible.

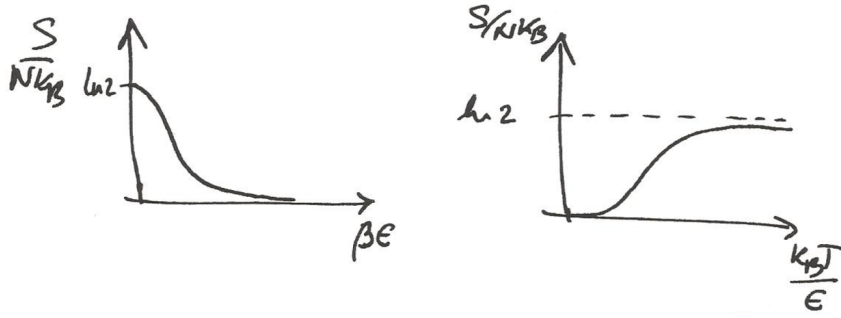


Figura 7: Entropía del sistema de dos niveles de energía.

- v) En el caso de que un campo magnético introduzca un tercer nivel de energía 5ϵ , la función de partición de partícula será:

$$z_1 = 1 + e^{-\beta\epsilon} + e^{-5\beta\epsilon} \quad (18)$$

de tal modo que el número medio de partículas en el tercer nivel es:

$$\langle N_3 \rangle = N p_3 = N \frac{e^{-5\beta\epsilon}}{z_1} \quad (19)$$

El comienzo efectivo de la población del tercer nivel de energía tendrá lugar cuando $\langle N_3 \rangle \simeq 1$.

Problema 3. Consideremos un sistema de N partículas fijas en los nodos de una red cristalina, cada una de las cuales puede encontrarse en dos estados, $|\psi_1\rangle$ y $|\psi_2\rangle$, de energías $-\epsilon$ y ϵ respectivamente. Obténgase la ecuación

$$\frac{1}{T} = \frac{k_B}{2\epsilon} \ln \left| \frac{1 - \langle \epsilon \rangle / \epsilon}{1 + \langle \epsilon \rangle / \epsilon} \right|$$

para la temperatura del sistema en función de la energía media por partícula $\langle \epsilon \rangle$. ¿Existe algún intervalo de energías medias en el que la temperatura anterior sea negativa? (Pista: Téngase en cuenta que si $\alpha = (e^x - e^{-x}) / (e^x + e^{-x})$ entonces $x = \frac{1}{2} \ln |(1 + \alpha) / (1 - \alpha)|$)

Calcúlese la ocupación media de cada uno de los niveles energéticos de partícula y analícese si el cociente es inferior o superior a 1 en el intervalo de temperaturas negativas.

Solución:

Las partículas del sistema son independientes, por lo que $H_N \simeq \sum_i H_i$, con $H_i |\psi_i\rangle = \epsilon_i |\psi_i\rangle$

($i = 1, 2$). De este modo la energía de una determinada configuración l del sistema global es $E_l \simeq \sum_i \epsilon_i$, y por tanto la función de partición del sistema factoriza en funciones de partición individuales

$$Z_N = \sum_{l \text{ estado}} e^{-\beta E_l} = \sum_{\zeta_1, \dots, \zeta_N} e^{-\beta \sum_{i=1}^N \epsilon_i} = \prod_{i=1}^N \sum_i e^{-\beta \epsilon_i} = \prod_{i=1}^N z_i \quad (20)$$

y dado que las partículas son idénticas (pero localizadas y, por tanto, discernibles), $Z_N = z_1^N$, donde

$$z_1 = \sum_{i=1} e^{-\beta \epsilon_i} = e^{-\beta\epsilon} + e^{+\beta\epsilon} = 2 \cosh(\beta\epsilon) \quad (21)$$

puesto que cada una de ellas tiene un espectro que se muestra en la figura 8. De este modo,

$$\langle E \rangle = - \left(\frac{\partial \ln Z_N}{\partial \beta} \right)_N = -N \left(\frac{\partial \ln z_1}{\partial \beta} \right) = N \langle \epsilon \rangle = -N \epsilon \tanh(\beta\epsilon) \quad (22)$$

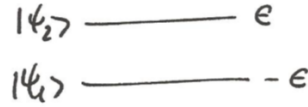


Figura 8: Espectro asociado a los grados de libertad internos.

o lo que es lo mismo, la energía media por partícula:

$$\langle \varepsilon \rangle = -\varepsilon \tanh(\beta\varepsilon) \quad (23)$$

De este modo, usando la relación del enunciado para despejar la temperatura:

$$-\beta\varepsilon = \frac{1}{2} \ln \left| \frac{1 + \frac{\langle \varepsilon \rangle}{\varepsilon}}{1 - \frac{\langle \varepsilon \rangle}{\varepsilon}} \right| \quad (24)$$

o lo que es lo mismo

$$\frac{1}{T} = \frac{k_B}{2\varepsilon} \ln \left| \frac{1 - \frac{\langle \varepsilon \rangle}{\varepsilon}}{1 + \frac{\langle \varepsilon \rangle}{\varepsilon}} \right| \quad (25)$$

Así pues, vemos que la temperatura es negativa en la región en la que

$$1 - \frac{\langle \varepsilon \rangle}{\varepsilon} < 1 + \frac{\langle \varepsilon \rangle}{\varepsilon} \Leftrightarrow \langle \varepsilon \rangle > 0 \quad (26)$$

En este régimen,

$$\langle \varepsilon \rangle = -\varepsilon \frac{e^{\beta\varepsilon} - e^{-\beta\varepsilon}}{e^{\beta\varepsilon} + e^{-\beta\varepsilon}} > 0 \Leftrightarrow e^{-\beta\varepsilon} > e^{+\beta\varepsilon} \quad (27)$$

lo que implica que

$$\langle N_1 \rangle = N \frac{e^{\beta\varepsilon}}{e^{\beta\varepsilon} + e^{-\beta\varepsilon}} < N \frac{e^{-\beta\varepsilon}}{e^{\beta\varepsilon} + e^{-\beta\varepsilon}} = \langle N_2 \rangle, \quad (28)$$

i.e., la región de temperaturas negativas es una región metaestable en la que se registra una inversión de población al estar más poblado en promedio el estado excitado que el fundamental.

Problema 4. Un modelo estadístico muy simplificado de desenrollamiento de la doble hélice de ADN, necesario para la lectura del material genético en procesos de síntesis de proteínas, es el debido a C. Kittel [Amer. J. Phys. 31, 917 (1967)], en el cual la macromolécula se considera como una cremallera formada por N eslabones, cada uno de los cuales puede encontrarse cerrado con energía 0, o abierto con energía ε . Sin embargo, para que el eslabón k -ésimo pueda encontrarse abierto es necesario que los $k - 1$ primeros eslabones de la cremallera se encuentren abiertos previamente.

a) Demostrar que la función de partición canónica de la cadena puede escribirse de la forma:

$$Z = \frac{1 - e^{-\beta(N+1)\varepsilon}}{1 - e^{-\beta\varepsilon}}$$

b) Calcúlese la entropía de la cadena en función del número de eslabones abiertos y de la temperatura a la que se encuentra sometida.

¿Qué sucedería en el caso de que permitiésemos estados degenerados?

Solución:

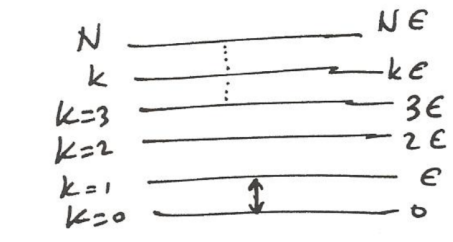


Figura 9: Configuración de la cadena de ADN y espectro energético.

- a) Un microestado de la cadena se describe mediante la variable $x = \text{“número de eslabones abiertos”}$ ($k = 0, 1, \dots, N$), de modo que para un microestado con $x = k$ la energía es $E_k = k\varepsilon$ (Fig. 9), lo que define niveles de energía de cadena no degenerados, dado que los eslabones deben abrirse consecutivamente. Sin embargo, debido a esto los eslabones son discernibles (localizados) pero no independientes, por lo que no podemos factorizar la función de partición en funciones de partición individuales. Así, la función de partición de la cadena es:

$$Z_N = \sum_{k=0}^N e^{-\beta E_k} = \sum_{k=0}^N e^{-\beta k\varepsilon} = \frac{1 - e^{-\beta(N+1)\varepsilon}}{1 - e^{-\beta\varepsilon}} \quad (29)$$

- b) Naturalmente, la entropía de la cadena en la colectividad canónica se calcula de la manera habitual como:

$$F(T, N) = \langle E \rangle - TS = -k_B T \ln Z_N(T, N) \Leftrightarrow S = k_B \ln Z + \frac{\langle E \rangle}{T} \quad (30)$$

donde la energía interna está dada por:

$$\langle E \rangle = - \left(\frac{\partial \ln Z_N}{\partial \beta} \right)_N = \frac{(N+1)\varepsilon}{e^{\beta(N+1)\varepsilon} - 1} - \frac{\varepsilon}{e^{\beta\varepsilon} - 1} \quad (31)$$

con lo cual,

$$S(E, N) = k_B \left\{ \ln \left(1 - e^{\beta(N+1)\varepsilon} \right) - \ln \left(1 - e^{\beta\varepsilon} \right) + \beta\varepsilon \left[\frac{(N+1)}{e^{\beta(N+1)\varepsilon} - 1} - \frac{1}{e^{\beta\varepsilon} - 1} \right] \right\} \quad (32)$$



Figura 10: Configuración de la cadena de ADN con eslabones abiertos no consecutivos.

En el caso de que fuesen posibles estados degenerados, estos corresponderían a diferentes configuraciones con el mismo número de eslabones abiertos, lo que implica que son posibles aperturas de eslabones aleatoriamente escogidos y no necesariamente consecutivos (Fig. 10). En este caso, el número de configuraciones con k eslabones abiertos de un total de N es, $g_k = \binom{N}{k}$, de tal modo que

$$Z_N = \sum_{k=0}^N g_k e^{-\beta E_k} = \sum_{k=0}^N \binom{N}{k} e^{-\beta k\varepsilon} = (1 + e^{-\beta\varepsilon})^N = z_1^N, \quad (33)$$

esto es, los eslabones son independientes entre si en el caso degenerado.

Problema 5. Considérese un conjunto de N osciladores armónicos tridimensionales, todos con la misma frecuencia angular ω , pero distinguibles entre sí por su localización espacial y orientación fijas, en equilibrio térmico a la temperatura T . Este sistema constituye el denominado modelo de Einstein de un sólido. Obtener la expresión para la energía media y la capacidad calorífica de ese conjunto de osciladores. Analícense los límites de altas y bajas temperaturas de ambas magnitudes.

Solución:

Dado que los osciladores están localizados podemos calcular la función de partición de N osciladores como:

$$Z_N = z_1^N \quad (34)$$

Donde z_1 es la función de partición de 1 oscilador. Para calcular esta función de partición usamos el hamiltoniano de 1 oscilador armónico. Para cada oscilador y en cada una de las direcciones del espacio tenemos el siguiente hamiltoniano:

$$H_{1D}(n) = \hbar\omega \left(n + \frac{1}{2} \right) \quad (35)$$

Dado que los números cuánticos del oscilador en cada una de las direcciones del espacio están desacoplados podemos escribir el hamiltoniano de cada uno de los osciladores tridimensionales como:

$$H(n) = \hbar\omega \left(n_x + n_y + n_z + \frac{3}{2} \right) \quad (36)$$

En este caso:

$$z_i = \sum_{n_x=0}^{\infty} \sum_{n_y=0}^{\infty} \sum_{n_z=0}^{\infty} e^{-\beta(n_x+n_y+n_z+\frac{3}{2})\hbar\omega} \quad (37)$$

$$z_i = \sum_{n_x=0}^{\infty} e^{-\beta(n_x+\frac{1}{2})\hbar\omega} \sum_{n_y=0}^{\infty} e^{-\beta(n_y+\frac{1}{2})\hbar\omega} \sum_{n_z=0}^{\infty} e^{-\beta(n_z+\frac{1}{2})\hbar\omega} z_i = z_x z_y z_z = z_{1D}^3 \quad (38)$$

Por lo tanto solo tenemos que calcular la función de partición de 1 oscilador en 1 dimensión:

$$z_{1D} = \sum_{n=0}^{\infty} e^{-\beta(n+\frac{1}{2})\hbar\omega} = \frac{e^{-\frac{1}{2}\beta\hbar\omega}}{1 - e^{-\beta\hbar\omega}} = \frac{1}{2 \sinh\left(\frac{\beta\hbar\omega}{2}\right)} \quad (39)$$

Por lo tanto la función de partición de N osciladores tridimensionales nos queda:

$$Z_N = z_i^N = z_{1D}^{3N} = \left[\frac{1}{2 \sinh\left(\frac{\beta\hbar\omega}{2}\right)} \right]^{3N} \quad (40)$$

A partir de aquí podemos calcular las magnitudes termodinámicas usando las relaciones habituales (ver representación de la energía y la capacidad calorífica en la Fig. ??):

$$\bar{E} = - \left(\frac{\partial \ln Z_N}{\partial \beta} \right)_N = \frac{3}{2} N \hbar\omega \coth\left(\frac{\beta\hbar\omega}{2}\right) \quad (41)$$

$$C_v = \left(\frac{\partial E}{\partial T} \right)_N = -k_B \beta^2 \left(\frac{\partial E}{\partial \beta} \right)_N = \frac{3}{4} N k_B (\hbar\omega\beta)^2 \frac{1}{\sinh\left(\frac{\hbar\omega\beta}{2}\right)} = \frac{3Nk_B (\hbar\omega\beta)^2}{\left(e^{\frac{\hbar\omega\beta}{2}} - e^{-\frac{\hbar\omega\beta}{2}} \right)^2} \quad (42)$$

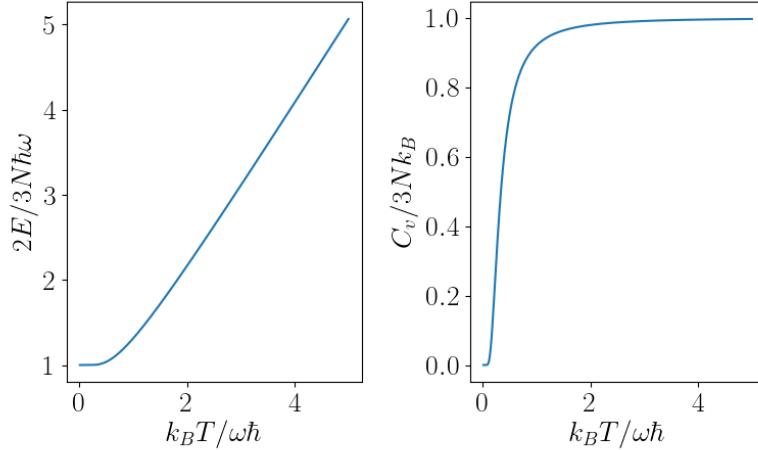


Figura 11: Representación de la energía y la capacidad calorífica para el modelo de Einstein en unidades reducidas.

Problema 6. *Modelo de paramagnetismo:* Calcular la magnetización media $\langle \vec{M} \rangle$ por unidad de volumen de un conjunto de N partículas independientes de momento angular \vec{J} . Evaluar la susceptibilidad magnética $\chi = \left(\partial \langle \vec{M} \rangle / \partial B \right)$ para un campo débil a altas temperaturas. Examinar los casos $J = 1/2$ y $J \rightarrow \infty$. (Datos: $\vec{\mu} = g\mu_B \vec{J} / \hbar$ donde g es el factor de Landé y μ_B el magnetón de Bohr: $\mu_B = e\hbar/2mc$; $g = 2$ para electrones).

Solución:

Dada una partícula en un campo magnético en la dirección z , su hamiltoniano va a venir dado por:

$$E = -\vec{\mu} \cdot \vec{B} = -\mu_z H = -\frac{g\mu_B J_z}{\hbar} H = -g\mu_B j_z H \quad (43)$$

Para una partícula con momento angular total J tenemos que existen $2J + 1$ valores distintos para j_z . Por lo tanto la energía está equiespaciada en $2J + 1$ niveles que van desde la energía $-J\epsilon$ hasta $J\epsilon$ con $\epsilon = Hg\mu_B$.

Por lo tanto podemos calcular la función de partición de cada una de las partículas magnéticas como:

$$z = \sum_{i=-J}^J e^{-\epsilon i\beta} = \sum_{i=0}^J e^{-\epsilon i\beta} + \sum_{i=0}^J e^{\epsilon i\beta} - 1 = \frac{1 - e^{-\epsilon(J+1)\beta}}{1 - e^{-\epsilon\beta}} + \frac{1 - e^{\epsilon(J+1)\beta}}{1 - e^{\epsilon\beta}} - 1 \quad (44)$$

Lo cual podemos reescribir como:

$$z = \frac{\sinh((J + 1/2)\epsilon\beta)}{\sinh(\epsilon\beta/2)} \quad (45)$$

Y dado que las partículas están localizadas, la función de partición de todo el sistema será:

$$Z = z^N = \left[\frac{\sinh((J + 1/2)\epsilon\beta)}{\sinh(\epsilon\beta/2)} \right]^N \quad (46)$$

Teniendo en cuenta que:

$$F = -k_B T \ln(Z) \quad (47)$$

Podemos calcular la magnetización como:

$$M = -\frac{\partial F}{\partial H} = \frac{1}{\beta} \frac{\partial \ln(Z)}{\partial H} = N \frac{1}{\beta} \frac{\partial \ln(z)}{\partial H} = N \frac{1}{\beta} \frac{\partial \ln(z)}{\partial \epsilon} g\mu_B \quad (48)$$

$$= N g\mu_B \left[\left(J + \frac{1}{2} \right) \coth(\beta\epsilon(J + 1/2)) - \frac{1}{2} \coth(\beta\epsilon/2) \right] \quad (49)$$

Introduciendo la variable $x = \beta\epsilon J$ obtenemos:

$$m = \frac{M}{N} = g\mu_B J \left[\frac{2J+1}{2J} \coth\left(x \frac{2J+1}{2J}\right) - \frac{1}{2J} \coth\left(\frac{x}{2J}\right) \right] \quad (50)$$

Con esto la susceptibilidad magnética queda:

$$\chi = \frac{\partial M}{\partial H} = \frac{\partial M}{\partial x} g\mu_B J \beta = \beta (g\mu_B J)^2 \left[\left(\frac{1}{2J} \right) \frac{1}{\sinh^2\left(\frac{x}{2J}\right)} - \left(\frac{2J+1}{2J} \right)^2 \frac{1}{\sinh^2\left(x \frac{2J+1}{2J}\right)} \right] \quad (51)$$

Analicemos ahora los límites $J = 1/2$ y $J \rightarrow \infty$. Para ello vamos a escribir la magnetización en función de una nueva x que no dependa de J , $x = \epsilon\beta = H g\mu_B \beta$:

$$m = g\mu_B \left\{ \left(J + \frac{1}{2} \right) \coth\left[\left(J + \frac{1}{2} \right) x\right] - \frac{1}{2} \coth\left(\frac{x}{2}\right) \right\} \quad (52)$$

y la susceptibilidad,

$$\chi = \frac{\partial M}{\partial H} = N \frac{\partial m}{\partial x} \frac{\partial x}{\partial H} = N (g\mu_B)^2 \beta \left\{ \frac{\left(J + \frac{1}{2} \right)^2}{\sinh^2\left[\left(J + \frac{1}{2} \right) x\right]} - \frac{1}{4 \sinh^2\left(\frac{x}{2}\right)} \right\} \quad (53)$$

Analicemos los casos que se nos proponen:

- $J = 1/2$: En este caso, la magnetización será:

$$m = g\mu_B \left[\coth(x) - \frac{1}{2} \coth\left(\frac{x}{2}\right) \right] \quad (54)$$

Usando ahora que:

$$\tanh\left(\frac{x}{2}\right) = \frac{\cosh(x) - 1}{\sinh(x)}, \quad (55)$$

Se obtiene:

$$m = g\mu_B \left[\frac{\cosh(x)}{\sinh(x)} - \frac{1}{2} \frac{\sinh(x)}{\cosh(x) - 1} \right] = g\mu_B \frac{2 \cosh^2(x) - 2 \cosh(x) - \sinh^2(x)}{2 \sinh(x) [\cosh(x) - 1]} \quad (56)$$

Teniendo en cuenta: $\cosh^2(x) - \sinh^2(x) = 1$,

$$m = g\mu_B \frac{\cosh^2(x) - 2 \cosh(x) + 1}{2 \sinh(x) [\cosh(x) - 1]} = g\mu_B \frac{[\cosh(x) - 1]^2}{2 \sinh(x) [\cosh(x) - 1]} = g\mu_B \frac{\cosh(x) - 1}{2 \sinh(x)} \quad (57)$$

Finalmente:

$$m = \frac{g\mu_B}{2} \tanh\left(\frac{x}{2}\right) \quad (58)$$

Y la susceptibilidad:

$$\chi = -\frac{N (g\mu_B)^2 \beta}{4 \sinh^2\left(\frac{x}{2}\right)} \quad (59)$$

Véase la representación gráfica de estas magnitudes en la Fig. 12. Se ve que la magnetización en el límite de altas temperaturas y campos bajos sigue la ley de Curie ya que la tangente hiperbólica se puede aproximar por el argumento y por tanto: $m \propto H/T$.

- $J \rightarrow \infty$: En este límite (altos números cuánticos), tenemos infinitas orientaciones posibles para los momentos magnéticos de las partículas. Esto es equivalente a tratar los vectores magnetización como vectores clásicos. En este caso tenemos que usar que la función de Brillouin en este límite, tiende a la función de Langevin:

$$\lim_{J \rightarrow \infty} B_J(x) = L(x) = \coth(x) - \frac{1}{x} \quad (60)$$

Si se aplica esto a la magnetización y además se tiene en cuenta que en este límite $g\mu_B J \rightarrow \mu$, vemos que:

$$m = \mu \left[\coth(J\beta\varepsilon) - \frac{1}{J\beta\varepsilon} \right] \quad (61)$$

Nuevamente se cumple la ley de Curie a altas temperaturas. Para la susceptibilidad:

$$\chi = N\mu^2 \left[\frac{1}{(J\beta\varepsilon)^2} - \frac{1}{\sinh^2(J\beta\varepsilon)} \right] \quad (62)$$

Estas expresiones pueden verse representadas¹ en la figura 13.

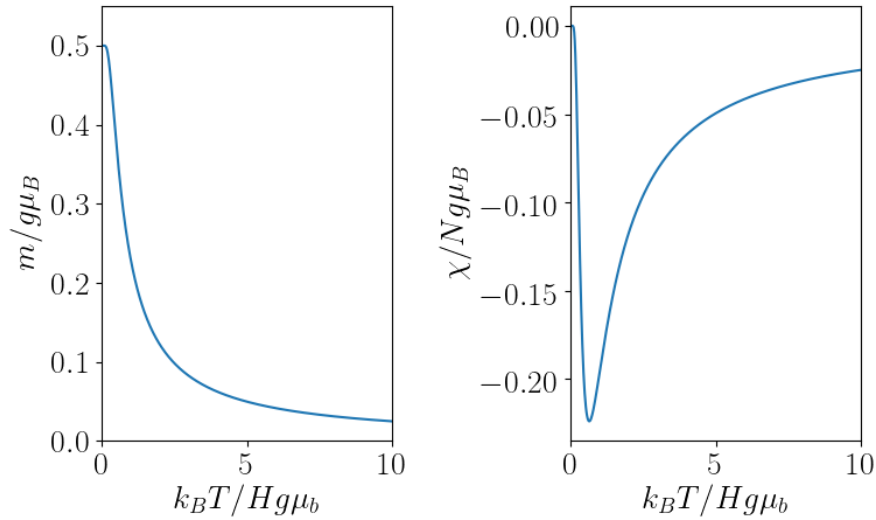


Figura 12: Representación de la magnetización y de la susceptibilidad magnética en unidades reducidas para el caso $J = 1/2$.

Problema 7. Considerar N spines iguales en interacción débil en el equilibrio térmico a la temperatura T y localizables (discernibles, asociados por ejemplo a los iones de un cristal), de energías intrínsecas ε . En este modelo, cada partícula tiene un momento magnético μ que puede ser paralelo o antiparalelo a campo magnético aplicado B . Las energías de interacción con el campo serán entonces $\varepsilon_{\pm} = \mp\mu B$. A los números de spines paralelos (+) o antiparalelos (-) los denotaremos por n_{\pm} . Este modelo es isomorfo al de la cadena unidimensional aislada, jugando la magnetización total M el papel de la longitud L . Para los casos en que el campo magnético externo aplicado sea o no nulo, calcular:

1. La función de partición de cada spin.

¹La representación de estas funciones para las dos aproximaciones se realizan en el *Jupyter Notebook* asociado a este boletín.

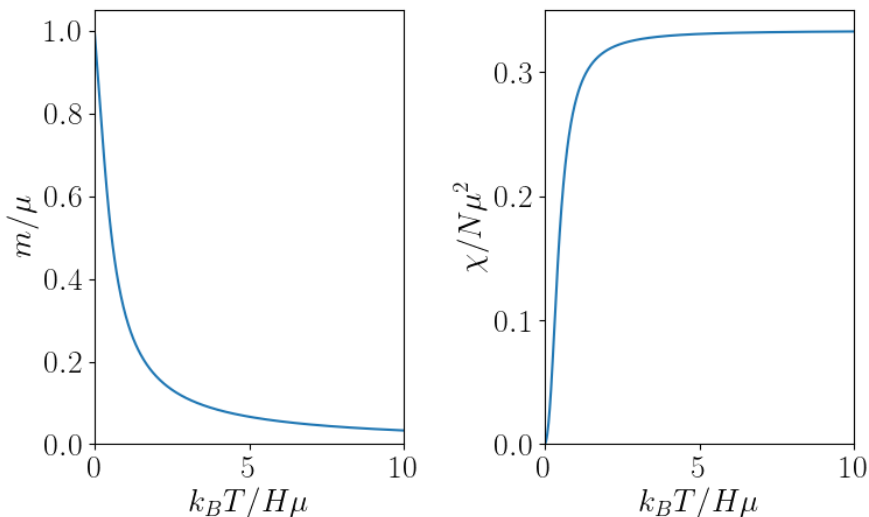


Figura 13: Representación de la magnetización y de la susceptibilidad magnética en unidades reducidas para el caso $J \rightarrow \infty$.

2. La probabilidad de cada microestado de cada spin y de la de un microestado global del sistema de spines.
3. El valor medio de la energía y de las magnetizaciones individual y colectiva del sistema.
4. Analizar las fluctuaciones de la energía y de la magnetización del sistema.
5. Repetir el ejercicio para el caso de que el sistema esté aislado y comparar ambos resultados.

Solución:

1. La función de partición de cada spin.

La función de partición será:

$$Z_N = z_i^N; \quad z_i = e^{-\beta\epsilon_+} + e^{-\beta\epsilon_-} = e^{\beta\mu B} + e^{-\beta\mu B} = 2 \cosh(\beta\mu B) \quad (63)$$

Donde las energías de las configuraciones de spin + y - son $\epsilon_{\pm} = \mp\mu B$.

Si además añadimos un energía intrínseca ϵ :

$$\epsilon_{\pm} = \epsilon \mp \mu B \quad \Rightarrow \quad 2 \cosh(\beta\mu B) e^{-\beta\epsilon} \quad (64)$$

2. La probabilidad de cada estado de cada spin y la de un microestado del sistema global de spines.
La probabilidad de un estado i de energía ϵ_i es:

$$P_i = \frac{e^{-\beta\epsilon}}{z_i} \Rightarrow P_+ = \frac{e^{\beta\mu B}}{z_i}; \quad P_- = \frac{e^{-\beta\mu B}}{z_i} \quad (65)$$

En general un estado con n_+ spines en estado + será:

$$P(n_+) = \binom{N}{n_+} P_+^{n_+} P_-^{n_-} = \binom{N}{n_+} \left(\frac{e^{\beta\mu B}}{z_i} \right)^{n_+} \left(\frac{e^{-\beta\mu B}}{z_i} \right)^{n_-} \quad (66)$$

$$= \binom{N}{n_+} \frac{1}{z_i^N} e^{-\beta\mu B N} e^{2\beta\mu B n_+} \quad (67)$$

Dado que $P_+ + P_- = 1$ la distribución que gobierna la variable “número de spines hacia arriba/abajo” (n_{\pm}) es la distribución binomial.

3. El valor medio de la energía y de las magnetizaciones individual y colectiva del sistema.

Los valores medios del sistema los podemos calcular a partir de los valores medios por partícula.

$$\langle E \rangle = N \langle \epsilon_i \rangle \quad (68)$$

El valor medio por partícula lo calculamos a partir de la función de partición:

$$\langle \epsilon_i \rangle = -\frac{\partial \ln z_i}{\partial \beta} = P_+ \epsilon_+ + P_- \epsilon_- = -\mu B \tanh(\beta \mu B) \quad (69)$$

$$\langle E \rangle = -N \mu B \tanh(\beta \mu B) \quad (70)$$

Si la energía intrínseca fuera distinta de 0 $\epsilon \neq 0$ entonces:

$$\langle E \rangle = N \epsilon - N \mu B \tanh(\beta \mu B) \quad (71)$$

De forma similar la magnetización la podemos calcular como:

$$\langle M \rangle = N \langle \mu_i \rangle \quad (72)$$

$$\langle \mu_i \rangle = \frac{1}{\beta} \frac{\partial \ln z_i}{\partial B} = P_+ \mu_+ + P_- \mu_- = \mu \frac{e^{\beta \mu B}}{2 \cosh(\beta \mu B)} - \mu \frac{e^{-\beta \mu B}}{2 \cosh(\beta \mu B)} = \mu \tanh(\beta \mu B) \quad (73)$$

Observemos que:

$$\langle E \rangle = -\langle M \rangle B \quad (74)$$

4. Fluctuaciones de la energía y la magnetización del sistema.

Dado que:

$$E = \sum_{\gamma=1}^N \epsilon_{\gamma} \Rightarrow s_E^2 = \sum_{\gamma=1}^N \left(\frac{\partial E}{\partial \epsilon_{\gamma}} \right)^2 s_{\epsilon_{\gamma}}^2 = N s_{\epsilon}^2 \quad (75)$$

$$s_{\epsilon}^2 = \langle \epsilon^2 \rangle - \langle \epsilon \rangle^2 = (\mu B)^2 - (\mu B)^2 \tanh^2(\beta \mu B) \quad (76)$$

$$\langle \epsilon^2 \rangle = P_+ \epsilon_+^2 + P_- \epsilon_-^2 = P_+ (-\mu B)^2 + P_- (\mu B)^2 = (\mu B)^2 \quad (77)$$

Luego:

$$s_E^2 = N (\mu B)^2 [1 - \tanh^2(\beta \mu B)] \quad (78)$$

Las fluctuaciones relativas son coeficientes de variación de Pearson, calculadas para el caso $\epsilon = 0$:

$$cv = \frac{s_E}{|\langle E \rangle|} = \frac{1}{\sqrt{N}} \frac{\sqrt{1 - \tanh^2(\beta \mu B)}}{\tanh(\beta \mu B)} = \frac{1}{\sqrt{N}} \frac{1}{\sinh(\beta \mu B)} \quad (79)$$

Análogamente, para $\epsilon = 0$:

$$s_M^2 = N s_{\mu}^2 = N [\mu^2 - \mu^2 \tanh^2(\beta \mu B)] = N \mu^2 [1 - \tanh^2(\beta \mu B)] \quad (80)$$

$$\langle \mu^2 \rangle = P_+ \mu_+^2 + P_- \mu_-^2 = (P_+ + P_-) \mu^2 = \mu^2 \quad (81)$$

$$cv = \frac{s_M^2}{|\langle M \rangle|} = \frac{\sqrt{N} \mu^2 [1 - \tanh^2(\beta \mu B)]^{1/2}}{N \mu \tanh(\beta \mu B)} = \frac{1}{\sqrt{N}} \frac{1}{\sinh(\beta \mu B)} \quad (82)$$

Caso aislado

1. función de partición: En este caso la función de partición coincide con el número de estados totales del sistema y es:

$$Z = \Gamma = 2^N \quad (83)$$

2. Probabilidad de cada estado de spin: Dado que en el caso aislado no hay campo externo las probabilidades de la configuración + y - serán la misma:

$$P_+ = P_- = \frac{1}{2} \quad (84)$$

Las probabilidades de una configuración global las calculamos igual que en el caso con campo:

$$P(n_+) = \binom{N}{n_+} \left(\frac{1}{2}\right)^{n_+} \left(\frac{1}{2}\right)^{n_-} = \binom{N}{n_+} \frac{1}{2^N} \quad (85)$$

3. Valores medios de la energía y la magnetización: En este caso:

$$\langle E \rangle = P_+ \epsilon_+ + P_- \epsilon_- = 0 \quad (86)$$

$$\langle M \rangle = N \langle m \rangle = 0 \quad (87)$$

4. Las fluctuaciones de la energía ($B \neq 0$)

$$s_E^2 = \bar{E}^2 - (\bar{E})^2 = N S_\epsilon^2 \quad (88)$$

$$s_E^2 = \langle \epsilon^2 \rangle - \langle \epsilon \rangle^2 = P_+ \epsilon_+^2 + P_- \epsilon_-^2 = \frac{\mu^2 B^2}{2} + \frac{\mu^2 B^2}{2} = \mu^2 B^2 \quad (89)$$

Luego: $s_E = \mu B$

De forma similar para la magnetización

$$s_M^2 = N s_m^2 \quad (90)$$

$$s_m^2 = \langle m^2 \rangle - \langle m \rangle^2 = \mu^2; \quad s_m = \mu \quad (91)$$

Fluctuaciones con $\epsilon \neq 0$, (energía intrínseca)

Al igual que en el caso sin energía intrínseca:

$$s_E^2 = N s_\epsilon^2; \quad s_M^2 = \frac{s_E^2}{B^2} \quad (92)$$

Con esto podemos calcular

$$s_\epsilon^2 = \langle \epsilon^2 \rangle - \langle \epsilon \rangle^2; \quad \langle \epsilon \rangle = \epsilon - \mu B \tanh(\beta \mu B) \quad (93)$$

$$\langle \epsilon^2 \rangle = P_+ (\epsilon - \mu B)^2 + P_- (\epsilon + \mu B)^2 = \epsilon^2 + \mu^2 B^2 - 2\epsilon \mu B (P_+ - P_-) \quad (94)$$

$$\langle \epsilon^2 \rangle = \epsilon^2 + \mu^2 B^2 - 2\epsilon \mu B \frac{e^{\beta \mu B} - e^{-(\beta \mu B)}}{2 \cosh(\beta \mu B)} = \epsilon^2 + \mu^2 B^2 - 2\epsilon \mu B \tanh(\beta \mu B) \quad (95)$$

Como vemos el segundo momento respecto al origen está afectado por el cambio en la energía intrínseca (origen de energías), como es lógico. Sin embargo:

$$s_\epsilon^2 = \epsilon^2 + \mu^2 B^2 - 2\epsilon \mu B \tanh(\beta \mu B) - [\epsilon - \mu B \tanh(\beta \mu B)]^2 \quad (96)$$

$$s_\epsilon^2 = \cancel{\epsilon^2} + \mu^2 B^2 - \cancel{2\epsilon \mu B \tanh(\beta \mu B)} - \cancel{\epsilon^2} - \mu^2 B^2 \tanh^2(\beta \mu B) + \cancel{2\epsilon \mu B \tanh(\beta \mu B)} \quad (97)$$

Consecuentemente S_E^2 no depende para nada del origen de energías:

$$s_E^2 = N\mu^2 B^2 [1 - \tanh^2(\beta\mu B)]^2 ; \quad s_M^2 = \mu^2 [1 - \tanh^2(\beta\mu B)]^2 \quad (98)$$

Problema 8.

Obtégase la varianza de la variable aleatoria magnetización de un sistema de N espines $J = 1/2$, $s_M^2 = \overline{M^2} - \overline{M}^2$, que representa las fluctuaciones de la magnetización en torno a su valor medio. Compárese el valor de esta magnitud con el obtenido para la susceptibilidad magnética del sistema:

$$\chi = \left(\frac{\partial \overline{M}}{\partial B} \right)_T$$

y demuéstrese que $k_B T \chi = s_M^2$, lo que expresa el hecho de que la respuesta macroscópica del sistema a perturbaciones exteriores está gobernada por las mismas leyes que la regresión espontánea de sus fluctuaciones microscópicas (teorema de fluctuación-disipación).

Solución:

Ya hemos probado en el ejercicio anterior que:

$$s_M^2 = N s_m^2 = N \mu^2 [1 - \tanh^2(\beta\mu B)] ; \quad \overline{M} = N \mu \tanh(\beta\mu B).$$

Por tanto la susceptibilidad del sistema es:

$$\chi = \left(\frac{\partial \overline{M}}{\partial B} \right)_T = N \mu \frac{1}{\cosh^2(\beta\mu B)} \beta \mu = \beta s_M^2,$$

como queríamos demostrar.

Problema 9. Enfriamiento por desimánación adiabática. Consideremos un sistema de N espines $S = 1/2$ ($\vec{\mu} = -g\mu_B \vec{S}/\hbar$) independientes y distinguibles (localizados), en equilibrio térmico con un termostato a la temperatura T . Calcule:

- i) La función de partición del sistema en presencia de un campo magnético externo en la dirección del eje OZ. (Nota: El hamiltoniano del sistema en presencia del campo es $H = -\vec{\mu}\vec{B}$, por lo que las energías de cada estado de espín son de la forma $E_m = -g\mu_B B m$, $m = \pm 1/2$.)
- ii) La magnetización media del sistema $\langle M \rangle = k_B T (\partial \ln Z / \partial B)_\beta$. Analice los casos límite de: a) alta temperatura y bajo campo magnético (ley de Curie), y b) baja temperatura y alto campo externo.
- iii) La entropía del sistema de espines en función de la temperatura y del campo magnético, $S(T, B)$, y demuestre que la entropía es únicamente función de la variable $x = \beta\mu B$. Estudie el comportamiento de la entropía en los casos límite $x \rightarrow 0$ y $x \rightarrow \infty$. ¿Cómo se interpretan estos resultados? Teniendo en cuenta lo obtenido, ¿qué debe suceder con el cociente B/T en un proceso adiabático reversible del sistema ($S = cte.$)? En procesos de desimánación de sales paramagnéticas (e.g. LiF) se retira adiabáticamente el campo magnético aplicado sobre el sistema provocando la desaparición de su magnetización, ¿qué sucede con la temperatura de la sal en este supuesto?

Solución:

- i) La función de partición del sistema en presencia de un campo magnético externo en la dirección del eje OZ. (Nota: El hamiltoniano del sistema en presencia del campo es $H = -\vec{\mu}\vec{B}$, por lo que las energías de cada estado de espín son de la forma $E_m = -g\mu_B Bm$, $m = \pm 1/2$).

Al tratarse de un sistema de espines independientes con dos niveles de energía, la función de partición del sistema será:

$$Z_N = z_i^N = \left(\sum_{m=\pm 1/2} e^{\beta 2\mu_B Bm} \right)^N = 2^N \cosh^N(\beta\mu_B B)$$

- ii) La magnetización media del sistema $\langle M \rangle = k_B T (\partial \ln Z / \partial B)_\beta$. Analice los casos límite de: a) alta temperatura y bajo campo magnético (ley de Curie), y b) baja temperatura y alto campo externo.

Usando el resultado del apartado anterior:

$$\langle M \rangle = k_B T \left(\frac{\partial \ln Z}{\partial B} \right)_\beta = N\mu \tanh(\beta\mu_B B)$$

Casos límite:

- a) $T \rightarrow \infty$, $\beta\mu_B B \rightarrow 0$ (Ley de Curie)

$$\langle M \rangle \approx \frac{N\mu^2}{k_B} \cdot \frac{B}{T}$$

- b) $T \rightarrow 0$, $\beta\mu_B B \rightarrow \infty$

$$\langle M \rangle \approx N\mu$$

Se alcanza la magnetización máxima (todos los espines se alinean con el campo).

- iii) La entropía del sistema de espines en función de la temperatura y del campo magnético, $S(T, B)$, y demuestre que la entropía es únicamente función de la variable $x = \beta\mu_B B$. Estudie el comportamiento de la entropía en los casos límite $x \rightarrow 0$ y $x \rightarrow \infty$. ¿Cómo se interpretan estos resultados? Teniendo en cuenta lo obtenido, ¿qué debe suceder con el cociente B/T en un proceso adiabático reversible del sistema ($S = cte.$)? En procesos de desimagnación de sales paramagnéticas (e.g. LiF) se retira adiabáticamente el campo magnético aplicado sobre el sistema provocando la desaparición de su magnetización, ¿qué sucede con la temperatura de la sal en este supuesto?

Como ya se ha visto anteriormente:

$$S(T, B) = k_B \ln Z_N + k_B \beta \bar{E}.$$

Para este sistema además sabemos que $\bar{E} = -B\bar{M}$ y por tanto:

$$S(T, B) = k_B \{ \ln 2 + \ln[\cosh(\beta\mu_B B)] - \beta\mu_B B \tanh(\beta\mu_B B) \} = k_B [\ln 2 + \ln(\cosh x) - x \tanh x]$$

Como vemos la entropía solo depende de x . Esta función aparece representada en la Fig. 14. Como vemos, si $x \rightarrow 0$ entonces $S(x) \rightarrow Nk_B \ln 2$, y si $x \rightarrow \pm\infty$ entonces $S(x) \rightarrow 0$. Por tanto, dado que hemos de trabajar con $x > 0$, $S(x)$ es una función monótona decreciente de x . Para un proceso adiabático (isoentrópico), $S = cte$ y por tanto el cociente B/T también ha de permanecer constante. De esta forma, cuando $B \rightarrow 0 \Rightarrow T \rightarrow 0$.

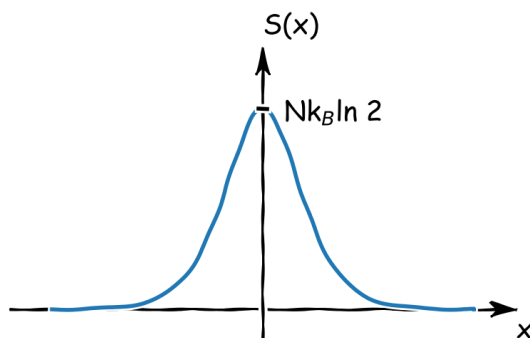


Figura 14: Representación de la entropía para un sistema de espines independientes en función de $x = \beta\mu B$

Problema 10. *Isotermas de adsorción de Langmuir y Frumkin.* Consideremos una superficie formada por M nodos equivalente y localizados cada uno de los cuales puede adsorber, de manera independiente, una partícula del adsorbato constituido por un gas ideal en contacto con la superficie a la presión P , temperatura T y potencial químico, $\mu = \mu_0(T) + k_B T \ln P$. Calcúlese la fracción de nodos, $\bar{s} = \bar{N}/M$, que se encuentra ocupada en el equilibrio (Isoterma de Langmuir). Representétese gráficamente el resultado y analícese los límites de alta y baja presión. ¿Cómo se modifica el resultado anterior en el caso de que haya un potencial químico efectivo $\mu = \mu_0 + \lambda \bar{s}$, donde $\lambda = wz$ es fruto de una interacción de una molécula con las adsorbidas en los z nodos vecinos w (Isoterma de Frumkin)?

Solución:

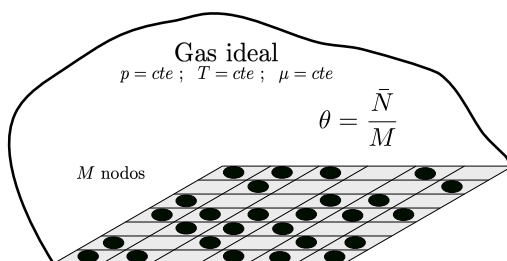


Figura 15: Esquema con el planteamiento para el cálculo de las isotermas de adsorción.

Consideremos una superficie adsorbente formada por M nodos de adsorción en contacto con un adsorbato ideal (gas ideal). Dado que la superficie es un sistema termodinámico abierto, obtendremos sus propiedades termodinámicas en la colectividad gran canónica. En esta colectividad, hemos de calcular la gran función de partición en su forma general para un sustrato con M nodos:

$$\Xi_M = \sum_l e^{-\beta(E_l - \mu N_l)} = \sum_l (e^{\beta\mu})^{N_l} e^{-\beta E_l} = \sum_l \lambda^{N_l} e^{-\beta E_l}$$

donde hemos introducido la fugacidad $\lambda = e^{\beta\mu}$. Para realizar la suma sobre los microestados accesibles al sistema hemos de preguntarnos qué valores puede tomar N . Si tenemos en cuenta que en el caso general en cada nodo hay como máximo n_{max} partículas adsorbidas, entonces: $0 \leq N \leq M n_{max}$. Recordando que para un N fijo podemos calcular la función de partición canónica asociada al sistema ($Z(T, M, N)$), tendremos:

$$\Xi_M = \sum_{N=0}^{M n_{max}} \lambda^N Z(T, M, N)$$

Si en cada nodo se pueden adsorber $0, 1, \dots, k, \dots, n_{max}$ partículas, en un microestado tendremos:

- n_0 nodos con 0 partículas adsorbidas.
- n_1 nodos con 1 partículas adsorbidas.
- ⋮
- n_k nodos con k partículas adsorbidas.
- ⋮
- $n_{n_{max}}$ nodos con n_{max} partículas adsorbidas.

Con esto, para un microestado con N partículas:

$$N = \sum_{k=0}^{n_{max}} kn_k$$

Por otro lado, la función de partición canónica asociada a un nodo con k partículas adsorbidas podemos escribirla como:

$$q_k = \sum_i e^{-\beta \varepsilon_i(k)}$$

Donde $\varepsilon_i(k)$ barrerá todos los valores posibles asociados a los niveles energéticos de las partículas en el nodo (de esto nos preocuparemos más adelante). Esta definición, junto con que los nodos de adsorción son independientes, nos servirá para factorizar la función de partición canónica del sustrato. Solo nos falta contar todos los microestados del sistema teniendo en cuenta todas las posibilidades que hay de coger n_0 nodos con 0 partículas, n_1 nodos con 1 partícula adsorbida, ...y $n_{n_{max}}$ nodos con n_{max} partículas adsorbidas de entre todos los nodos (M). Este número de combinaciones lo podemos calcular como:

$$\frac{M!}{n_0! \dots n_{n_{max}}!}$$

Con todo esto en cuenta, podemos factorizar la función de partición gran canónica del sustrato como:

$$\Xi_M = \sum_{\substack{n_0 \dots n_{n_{max}} \\ \sum_i n_i = M}} \frac{M!}{n_0! \dots n_{n_{max}}!} q_0^{n_0} q_1^{n_1} \dots q_{n_{max}}^{n_{n_{max}}} \lambda^{\sum_{k=0}^{n_{max}} kn_k}$$

Esto puede escribirse como:

$$\Xi_M = \sum_{\substack{n_0 \dots n_{n_{max}} \\ \sum_i n_i = M}} \frac{M!}{n_0! \dots n_{n_{max}}!} \prod_{k=0}^{n_{max}} (q_k \lambda^k)^{n_k}.$$

Usando ahora el teorema multinomial

$$(x_1 + x_2 + \dots + x_m)^n = \sum_{\substack{k_i \\ \sum_i k_i = n}} \binom{n}{k_1, k_2, \dots, k_m} \prod_{1 \leq j \leq m} x_j^{k_j},$$

donde el coeficiente multinomial es:

$$\binom{n}{k_1, k_2, \dots, k_m} = \frac{n!}{k_1! k_2! \dots k_m!}.$$

Podemos escribir la gran función de partición como:

$$\Xi_M = \xi^M ; \quad \xi = \sum_{j=0}^{n_{max}} q_j \lambda^j,$$

que no es sino la gran función de partición de un nodo. Evidentemente, hemos usado que los nodos son independientes (de lo contrario, $\Xi_M \neq \prod_i \xi_i$) e independientes entre sí.

Particularicemos ahora la expresión general al caso de que en cada nodo sea posible alojar, como máximo, una partícula (isoterma de Langmuir). En este supuesto:

$$\Xi_M = \xi^M ; \quad \xi = \sum_{j=0}^1 q_j \lambda^j = 1 + q_1 \lambda,$$

donde

$$q_1 = \sum_i e^{-\beta \varepsilon_i(1)} = e^{-\beta \varepsilon}.$$

Consecuentemente:

$$\Xi_M(T, M, \mu) = \left[1 + e^{-\beta(\varepsilon - \mu)} \right]^M.$$

Dado que la fracción de cobertura $\bar{s} = \bar{N}/M$ es nuestro objetivo, hemos de calcular el número medio de partículas adsorbidas en la superficie:

$$\bar{N} = - \left(\frac{\partial \psi}{\partial \mu} \right)_{T, M} = k_B T \left(\frac{\partial \ln \Xi_M}{\partial \mu} \right)_{T, M}$$

Así pues:

$$\bar{N} = \frac{M \cancel{k_B T} e^{-\beta(\varepsilon - \mu)}}{e^{-\beta(\varepsilon - \mu)} + 1} = \frac{M}{e^{\beta(\varepsilon - \mu)} + 1}$$

y por tanto²

$$\bar{s} = \frac{\bar{N}}{M} = \frac{1}{e^{\beta(\varepsilon - \mu)} + 1}.$$

Usando ahora que el adsorbato es un gas ideal y por tanto:

$$\mu = \mu_0(T) + k_B T \ln p,$$

tendremos que la isoterma de Langmuir toma la forma (ver Fig. 16):

$$\bar{s} = \frac{1}{e^{\beta(\varepsilon - \mu_0) \frac{1}{p}} + 1} = \frac{p}{p_0(T) + p}.$$

En los casos límite:

- 1) $p \rightarrow 0$: $\bar{s} \sim \frac{p}{p_0(T)}$
- 2) $p \rightarrow \infty$: $\bar{s} \rightarrow 1$

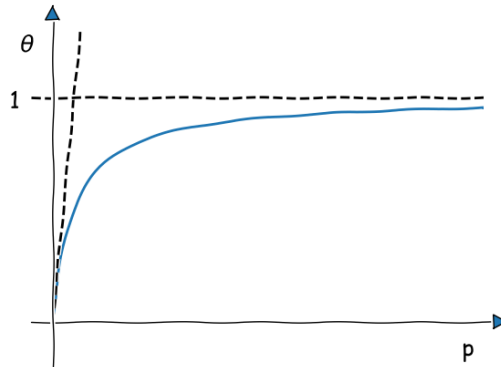


Figura 16: Representación de la isoterma de Langmuir.

²Veremos en el capítulo de gases ideales cuánticos la gran similitud de estos resultados de adsorción con las estadísticas cuánticas de Fermi-Dirac y Bose-Einstein.

En el caso de que existan interacciones entre las partículas adsorbidas, el tratamiento anterior se complica enormemente. No obstante, en la aproximación de campo medio se considera que esas interacciones se suman al campo externo (en este caso el potencial químico del adsorbato) con un campo interno, molecular o campo de Weiss que potencia el efecto del externo. En este caso, las partículas se siguen comportando como independientes pero ahora “ven” un campo efectivo

$$\mu_{id} \longrightarrow \mu_{id} + \lambda \bar{s} = \mu_{eff}.$$

De este modo, la nueva isoterma es:

$$\bar{s} = \frac{1}{e^{\beta(\varepsilon - \mu_{eff})} + 1} = \frac{1}{e^{\beta(\varepsilon - \mu_{id})} e^{-\beta\lambda\bar{s}} + 1} = \frac{p}{p_0(T) e^{-\beta\lambda\bar{s}} + p}$$

que se conoce como isoterma de Frumkin (ver Fig. 17).

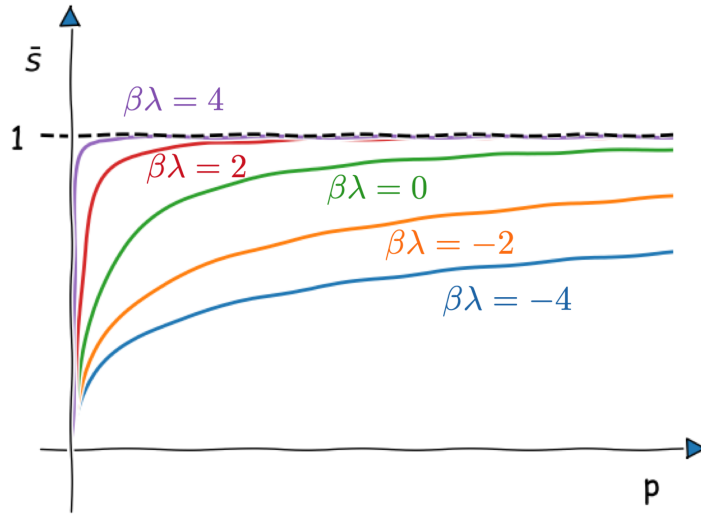


Figura 17: Representación de la isoterma de Frumkin para distintos valores de $\beta\lambda$. Se puede ver que en el caso de existir una interacción atractiva entre las partículas adsorbidas en el sustrato ($\lambda > 0$) la isoterma rápidamente satura al valor máximo. Por el contrario, si la interacción es repulsiva ($\lambda < 0$) hemos de aumentar mucho la presión para conseguir cubrir todas las vacantes. Finalmente, en ausencia de interacción, ($\lambda = 0$) se recupera la isoterma de Langmuir.

Problema 11. Supongamos que una superficie tiene M nodos de adsorción equivalentes, discernibles e independientes y sobre cada uno de ellos se puede adsorber un número ilimitado de moléculas apiladas verticalmente. Supongamos que la función de partición canónica de las moléculas de la primera capa es q_1 y la de todas las demás q_2 . Calcular la fracción de partículas adsorbidas por nodo, \bar{s} , cuando la superficie está en contacto con un gas ideal a la presión P . La isoterma de adsorción anterior se denomina isoterma BET (Brunauer, Emmet, Teller). Representar la isoterma frente a $x = q_2 e^{\beta\mu}$ e interpretar el resultado.

Solución:

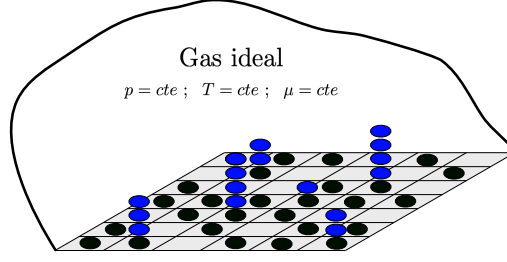


Figura 18: Esquema con el planteamiento para el cálculo de la isoterma BET. Las partículas negras tendrán asociada una función de partición canónica q_1 mientras que las azules q_2 .

Usando la expresión general del ejercicio anterior, la gran función de partición de una superficie con M nodos de adsorción localizados independientes, distinguibles y equivalentes, en cada uno de los cuales puede adsorberse un número indefinidamente grande de partículas es:

$$\Xi_M = \xi_1^M; \quad \xi_1 = \sum_{j=0}^{n_{max}} q_j \lambda^j; \quad \lambda = e^{\beta\mu}.$$

Así pues, teniendo en mente que en el caso de la isoterma de Brunauer-Emmet-Teller la primera capa adsorbida tiene una función de partición q_1 y todas las demás q_2 , tendremos:

$$q_j = \begin{cases} 1 & ; j = 0 \\ q_1 q_2^{j-1} & ; j > 0 \end{cases}$$

Consecuentemente,

$$\xi_1 = 1 + q_1 \lambda + q_1 q_2 \lambda^2 + q_1 q_2^2 \lambda^3 + \dots$$

Así pues:

$$\bar{s} = \frac{\bar{N}}{M} = k_B T \left(\frac{\partial \ln \xi_1}{\partial \mu} \right)_{T,M} = k_B T \left(\frac{\partial \ln \xi_1}{\partial \lambda} \right) \cdot \frac{\partial \lambda}{\partial \mu} = \lambda \frac{\partial \ln \xi_1}{\partial \lambda}$$

y por tanto:

$$\begin{aligned} \bar{s} &= \frac{q_1 \lambda (1 + 2q_2 \lambda + 3q_2^2 \lambda^2 + \dots)}{1 + q_1 \lambda + q_1 \lambda (1 + q_2 \lambda + q_2^2 \lambda^2 + \dots)} = \frac{q_1 \lambda (1 + 2q_2 \lambda + 3q_2^2 \lambda^2 + \dots)}{1 + q_1 \lambda (1 + q_2 \lambda + q_2^2 \lambda^2 + \dots)} \\ &= \frac{q_1 \lambda \sum_{k=0}^{\infty} (k+1) q_2^k \lambda^k}{1 + \sum_{k=0}^{\infty} q_2^k \lambda^k} = \frac{q_1 \lambda \sum_{k=0}^{\infty} (k+1) q_2^k \lambda^k}{1 + q_1 \lambda \cdot \frac{1}{1-q_2 \lambda}} = \frac{q_1 \lambda \frac{1}{q_2} \frac{d}{d\lambda} \left[\sum_{k=0}^{\infty} (q_2 \lambda)^{k+1} \right]}{1 + q_1 \lambda \cdot \frac{1}{1-q_2 \lambda}} \\ &= \frac{1}{q_2} \frac{q_1 \lambda \frac{d}{d\lambda} \left(\frac{q_2 \lambda}{1-q_2 \lambda} \right)}{\frac{1-q_2 \lambda + q_1 \lambda}{1-q_2 \lambda}} = \frac{1}{q_2} \frac{q_1 \lambda (1-q_2 \lambda) \cdot \frac{q_2 (1-q_2 \lambda) + q_2^2 \lambda}{(1-q_2 \lambda)^2}}{(1-q_2 \lambda) \cancel{1-q_2 \lambda} + q_1 \lambda} \end{aligned}$$

Consecuentemente:

$$\bar{s} = \frac{q_1 \lambda}{(1-q_2 \lambda)(1-q_2 \lambda + q_1 \lambda)}.$$

Otra forma de llegar al mismo resultado habría sido expresar de forma más compacta la gran función de partición de un nodo de la siguiente manera:

$$\xi = 1 + q_1 \lambda + q_1 q_2 \lambda^2 + q_1 q_2^2 \lambda^3 + \dots = 1 + q_1 \sum_{j=1}^{\infty} q_2^{j-1} \lambda^j = 1 + \frac{q_1}{q_2} \sum_{j=1}^{\infty} (q_2 \lambda)^j = 1 + \frac{q_1}{q_2} \left(\sum_{j=0}^{\infty} (q_2 \lambda)^j - 1 \right)$$

Haciendo la suma geométrica:

$$\xi = 1 + \frac{q_1}{q_2} \left(\frac{1}{1-q_2 \lambda} - 1 \right)$$

De esta forma, podemos calcular θ :

$$\theta = \frac{\bar{N}}{M} = \lambda \frac{\partial \ln \xi}{\partial \lambda} = \lambda \frac{\frac{q_1}{(1-q_2\lambda)^2}}{1 + \frac{q_1}{q_2} \left(\frac{1}{1-q_2\lambda} - 1 \right)} = \frac{\lambda q_1 q_2}{(1-q_2\lambda)[q_2(1-q_2\lambda) + q_1 - q_1(1-q_2\lambda)]}$$

Operando se llega a la misma expresión con el primer método:

$$\theta = \frac{\lambda q_1}{(1-q_2\lambda)[1-q_2\lambda+q_1\lambda]}$$

Usualmente, este resultado se expresa en términos de $x = q_2\lambda = q_2 e^{\beta\mu_0} p$, y $c = q_1/q_2$, como (isoterma BET):

$$\bar{s} = \frac{cx}{(1-x)(1-x+cx)}$$

Esta isoterma puede verse representada en la Fig. 19. Se puede ver que en $x = 1$ la isoterma diverge. Lo que ocurre físicamente en este punto es una condensación de líquido en la superficie adsorbente.

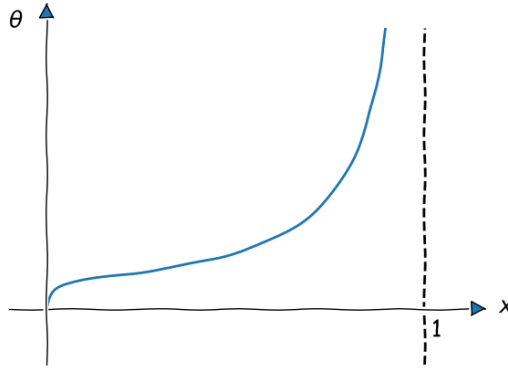


Figura 19: Representación de la isoterma BET.