

Consideremos el hamiltoniano $H(n_1, n_2) = -\varepsilon_0(n_1 + n_2) - Jn_1n_2$ donde $n_{1,2} \in \{0, 1\}$ son las ocupaciones de los dos sitios de fijación ($\varepsilon_0 > 0$ y $J > 0$).

1. Hay 4 microestados

(\circ, \circ) , con $E_\ell = 0$ y $N_\ell = 0$

(\bullet, \circ) y (\circ, \bullet) , con $E_\ell = -\varepsilon_0$ y $N_\ell = 1$

(\bullet, \bullet) , con $E_\ell = -2\varepsilon_0 - J$ y $N_\ell = 2$.

2. Deducimos

$$\Xi = 1 + 2e^{\beta(\varepsilon_0 + \mu)} + e^{2\beta(\varepsilon_0 + \mu) + \beta J}$$

Caso particular $J = 0$: $\Xi = 1 + 2e^{\beta(\varepsilon_0 + \mu)} + e^{2\beta(\varepsilon_0 + \mu)} = (1 + e^{\beta(\varepsilon_0 + \mu)})^2 = \xi_{\text{sitio}}^2$ porque los dos sitios son independientes si $J = 0$ (el hamiltoniano es separable).

3. Para simplificar los cálculos, introducimos $x = e^{\beta(\varepsilon_0 + \mu)}$ y $y = e^{\beta J}$ y escribimos $\Xi = 1 + 2x + yx^2$. Luego, podemos usar $\frac{1}{\beta} \frac{\partial}{\partial \mu} = x \frac{\partial}{\partial x}$, lo que implica

$$\bar{N}^g = \frac{1}{\beta} \frac{\partial}{\partial \mu} \ln \Xi = x \frac{\partial}{\partial x} \ln(1 + 2x + yx^2)$$

es decir

$$\bar{N}^g = 2 \frac{x(1 + xy)}{1 + 2x + yx^2}$$

4. El término $-Jn_1n_2$ de $H(n_1, n_2)$ es un término de interacción entre las dos moléculas adsorbidas. Favorece la doble ocupación (si $J > 0$) ya que disminuye la energía, en comparación con el caso de dos sitios independientes ($J = 0$).

- Si $J = 0$ (i.e. $y = 1$) tenemos

$$\bar{N}^g = 2 \frac{x}{1 + x} \in [0, 2]$$

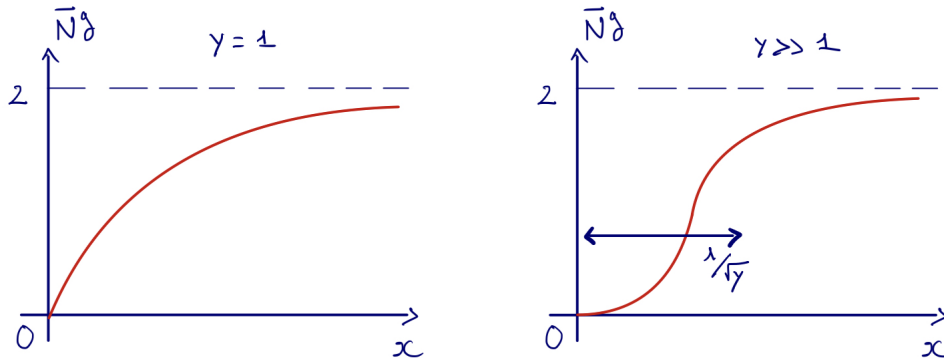
(se trata de la isoterma de Langmuir que estudiamos en ayudantía).

- Si y crece, la ocupación está aumentando (en particular, $\bar{N}^g \xrightarrow{y \rightarrow \infty} 2$ (correspondiendo a $\beta J \gg 1$)).

5. La expansión en serie para la ocupación cuando $x \rightarrow 0$ es

$$\bar{N}^g \simeq 2x + \overbrace{2(y-2)}^{=b} x^2 + \mathcal{O}(x^3)$$

El coeficiente $b = 2(y - 2)$ cambia de signo para $y > 2$. Si los sitios son independientes, la concavidad es hacia abajo ($b < 0$), la isoterma de Langmuir. A alta interacción ($y = e^{\beta J} \gg 1$), la concavidad en el origen es hacia arriba y la expresión $\bar{N}^g = 2 \frac{x + yx^2}{1 + 2x + yx^2}$ muestra que la curva tiene una anchura $\sim 1/\sqrt{y}$.



6. Se ha realizado un experimento en el que la hemoglobina está en equilibrio con el monóxido de carbono (CO), que se une a Hb (en lugar de O₂). La presión parcial de CO viene dada por P_{CO}

- (a) Describimos CO como un gas perfecto, por lo que $Z_{CO} = \frac{1}{N!} z_{molécula}^N$. Para una molécula $z_{molécula} \propto V$. También existe una función de T que proviene de los grados de libertad traslacionales $\frac{1}{h^3} \int d^3\vec{p} e^{-\beta p^2/(2m)} = 1/\lambda_T^3$, y posiblemente otros términos si hay rotación y vibración. Escribimos $z_{molécula} = V\zeta(T)$.

Usando Stirling $N! \sim N^N e^{-N}$, obtenemos $Z_{CO} \sim e^N \left(\frac{V\zeta(T)}{N} \right)^N$.

- (b) La presión canónica y el potencial químico son $p^c \stackrel{\text{def}}{=} -\frac{\partial F}{\partial V}$ (denotado aquí P_{CO}) y $\mu \stackrel{\text{def}}{=} +\frac{\partial F}{\partial N}$. Lo que implica $P_{CO} = nk_B T$ y

$$\mu(T, n) = -k_B T \ln(\zeta(T)/n) = k_B T \ln \left(\frac{P_{CO}}{k_B T \zeta(T)} \right)$$

- (c) Sea

$$x = e^{\beta(\varepsilon_0 + \mu)} = \frac{P_{CO}}{k_B T \zeta(T)} e^{\beta \varepsilon_0}$$

Tenemos $x \propto P_{CO}$. La curva muestra el comportamiento esperado para $y = e^{\beta J} > 2$ (concavidad hacia arriba para $x \rightarrow 0$). Esto demuestra un efecto de la interacción entre los dos sitios (es decir la alostería).