

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

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

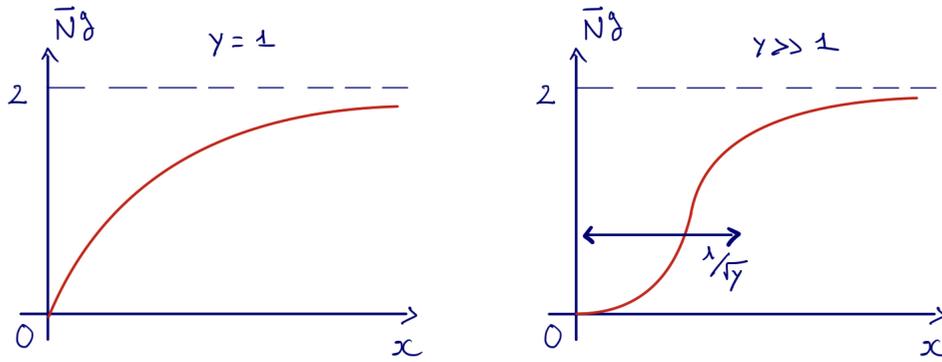
(se trata de la isoterma de Langmuir que estudiamos en ayudantía).

- 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 O<sub>2</sub>). 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).