

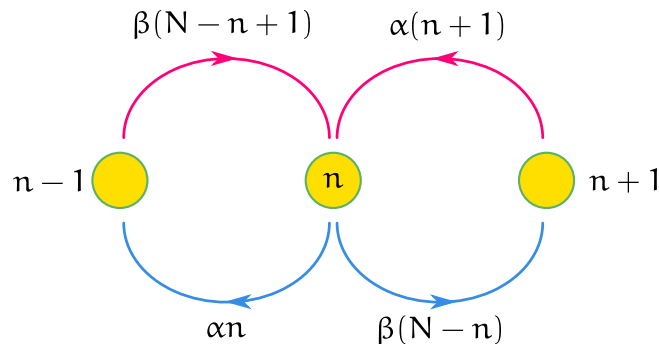
Física Teórica 3 – segundo cuatrimestre de 2024

PRIMER PARCIAL – RESUELTO*

■ **1.** Dos recipientes, A y B, forman un sistema cerrado con un total de N partículas. Los recipientes intercambian partículas. La probabilidad por unidad de tiempo de que una partícula pase del recipiente A al B es αn_A , donde n_A es el número de partículas en el recipiente A. Análogamente, la probabilidad por unidad de tiempo de que una partícula pase del recipiente B al A es βn_B . Estas son las únicas transiciones que es necesario considerar. Para simplificar la notación, se define $n = n_A$.

- a) Escriba la ecuación maestra asociada a n .
- b) Escriba y resuelva la ecuación de evolución para el valor medio de n .
- c) ¿Cuál es el valor medio del número de partículas en cada recipiente en el equilibrio?

■ **Solución.** Denotemos el estado del recipiente A por el número de partículas que contiene. La figura muestra esquemáticamente las transiciones desde y hacia el estado n .



Como sólo hay transiciones entre estados que difieren a lo sumo en una unidad, la ecuación maestra tiene una forma sencilla:

$$\frac{dp_n}{dt} = \alpha(n + 1)p_{n+1} + \beta(N + 1 - n)p_{n-1} - [\alpha n + \beta(N - n)]p_n. \quad (1)$$

Aunque las probabilidades de transición sólo están definidas si n_A y n_B son mayores o iguales que cero, veremos que la ecuación maestra puede aplicarse aun cuando n sea menor que cero. Los estados con $n < 0$ deben tener probabilidad cero. Para extender la ecuación maestra a esos estados, basta verificar que, si inicialmente $p_n = 0$ para $n < 0$, la ecuación maestra fuerza que estas probabilidades sigan siendo cero. En verdad, si $k \geq 1$,

$$\frac{dp_{-k}}{dt} = -\alpha(k - 1)p_{-(k-1)} + \beta(N + k + 1)p_{-(k+1)} - [-k\alpha + \beta(N + k)]p_{-k}. \quad (2)$$

*zanellaj@df.uba.ar

Salvo para $k = 1$, esta ecuación no acopla las probabilidades para $n < 0$ con las probabilidades para $n \geq 0$. La única probabilidad p_{-k} que podría estar acoplada a las probabilidades con $n \geq 0$ es la que corresponde a $k = 1$. Pero, en tal caso, vemos que el coeficiente que multiplica a p_0 en la ecuación maestra es cero. No necesitamos redefinir de manera especial las probabilidades de transición para los estados físicamente imposibles. La ecuación maestra puede extenderse a esos estados.

Para obtener la ecuación de evolución del número medio \bar{n} de partículas en el recipiente A, multipliquemos por n la ecuación maestra y sumemos sobre todos los enteros,

$$\begin{aligned} \frac{d\bar{n}}{dt} &= \alpha \sum_n n(n+1)p_{n+1} + \beta \sum_n n(N+1-n)p_{n-1} - \alpha \sum_n n^2 p_n - \beta \sum_n n(N-n)p_n \\ &= \sum_n \left[\alpha(n-1)n + \beta(n+1)(N-n)p_n - \alpha n^2 - \beta n(N-n) \right] p_n. \end{aligned} \quad (3)$$

Porque extendimos la ecuación maestra a todos los enteros, pudimos desplazar los índices de las sumatorias sin tener que preocuparnos por transformar sus límites. Muchos términos se cancelan, especialmente aquellos que contienen a n^2 , con el siguiente resultado:

$$\frac{d\bar{n}}{dt} = \sum_n \left[-n\alpha + \beta(N-n) \right] p_n = -(\alpha + \beta)\bar{n} + \beta N. \quad (4)$$

La ecuación para \bar{n} es autónoma. La solución es

$$\bar{n}(t) = \frac{\beta}{\alpha + \beta} N + \left[\bar{n}(0) - \frac{\beta}{\alpha + \beta} N \right] e^{-(\alpha + \beta)t}. \quad (5)$$

Algunas verificaciones elementales: si $\beta = 0$ y $\alpha > 0$, el recipiente A se vacía. Si $\alpha = 0$ y $\beta > 0$, todas las partículas van a parar al recipiente A. En general, en el equilibrio,

$$\bar{n}_{\text{eq}} = \frac{\beta}{\alpha + \beta} N, \quad (6)$$

y, por complementariedad,

$$\bar{n}_{\text{Beq}} = N - \bar{n}_{\text{eq}} = \frac{\alpha}{\alpha + \beta} N. \quad (7)$$

Este problema es una versión continua en el tiempo de la urna de los Ehrenfest y es posible resolver la ecuación maestra mediante el método de la función generatriz. En la versión final del parcial suprimimos una pregunta: se les pedía que encontraran la dependencia de α y β con los volúmenes de cada recipiente. En principio, como no está dicho cuál es el proceso mediante el que los recipientes intercambian partículas, una respuesta admisible era decir que no tiene por qué haber una relación entre las constantes α y β y los volúmenes de los recipientes. Pero también podía argumentarse que $\alpha = cV_A^{-1}$ y $\beta = cV_B^{-1}$. Les dejamos eso para que lo mediten.

■ **2.** Se trata del problema de los defectos de Frenkel. Un cristal está formado por N partículas. Este número es fijo. A temperatura cero, las N partículas ocupan los N sitios regulares de la red cristalina. A temperatura finita, las partículas también pueden ocupar sitios intersticiales. El número de sitios intersticiales es N . Si hay n partículas en sitios intersticiales, el número de defectos es n y la fracción de defectos es $x = n/N$. La energía necesaria para formar un defecto es $W > 0$. El cristal está en contacto con un reservorio térmico a temperatura T . Las condiciones son tales que $\langle n \rangle \gg 1$ y $N - \langle n \rangle \gg 1$.

- Calcule la fracción media de defectos \bar{x} en función de la temperatura.
- La variancia de la fracción de defectos es $\sigma_x^2 = \langle (x - \bar{x})^2 \rangle$. Calcule $N\sigma_x^2$. El resultado debe quedar escrito únicamente en términos de \bar{x} .
- Considere una región del cristal que contiene m sitios de la red y m sitios intersticiales, con m lo suficientemente pequeño como para que el resto del cristal pueda tratarse como un reservorio de partículas. La variancia de la fracción de defectos en esta región del cristal es $\sigma_x'^2(m)$. Calcule $m\sigma_x'^2(m)$. El resultado debe quedar escrito únicamente en términos de \bar{x} . Si el resultado es el mismo que el del ítem anterior, explique por qué es el mismo; si es distinto, explique por qué es distinto.

■ **Solución.** En la primera parte del problema, estamos interesados en calcular fluctuaciones en el número de defectos de todo el cristal. Es importante, entonces, elegir el ensamble que represente más fielmente el sistema. Como el cristal es un sistema cerrado respecto al número de partículas y está en contacto con un reservorio de energía, debemos usar el ensamble canónico.

Supongamos que haya n defectos. Eso quiere decir que hay n sitios de la red desocupados y n sitios intersticiales ocupados. Hay $\binom{N}{n}$ maneras de elegir los n sitios desocupados y $\binom{N}{n}$ maneras de elegir los n sitios intersticiales ocupados. En total, la multiplicidad del macroestado con n defectos es

$$\Omega(n) = \binom{N}{n}^2. \quad (8)$$

Puesto que la energía es $E(n) = Wn$, la función de partición en el ensamble canónico es

$$Z = \sum_n \Omega(n) e^{-\beta E(n)} = \sum_x \Omega(xN) e^{-\beta E(xN)} = \sum_x \sigma(x), \quad (9)$$

donde

$$\sigma(x) = \binom{N}{xN}^2 e^{-\beta WxN}. \quad (10)$$

La variable x toma los valores $0, \frac{1}{N}, \frac{2}{N}, \dots, 1$. Para $N \gg 1$, estos valores se distribuyen densamente en el intervalo $[0, 1]$, de modo que la función poligonal que interpola a $\sigma(x)$ para esos valores de x tenderá a la función continua $\sigma(x)$, definida en todo el intervalo.

Para evaluar la función de partición, vamos a usar el método del término máximo,

$$\log Z \simeq \text{máx} \log \sigma(x). \quad (11)$$

Si aplicamos la aproximación de Stirling, considerándola con carácter de igualdad,

$$\log \sigma(x) = Ng(x), \quad (12)$$

donde

$$g(x) = -\left[2x \log x + 2(1-x) \log(1-x) + \beta Wx\right]. \quad (13)$$

Buscaremos el máximo de $g(x)$ tal como si x fuera una variable continua, aunque, en realidad, tome valores discretos. En primer lugar,

$$g'(x) = 2 \log\left(\frac{1-x}{x}\right) - \beta W. \quad (14)$$

La solución de la ecuación $g'(x) = 0$ es

$$x^* = \frac{1}{1 + e^{\beta W/2}}. \quad (15)$$

Comparado con el problema de la guía, en donde el número de sitios intersticiales no era de por sí igual al número de sitios de la red, los cálculos se simplifican de manera notable.

Finalmente, bajo estas aproximaciones, el logaritmo de la función de partición es

$$\log Z(\beta) = Ng(x^*(\beta), \beta). \quad (16)$$

Aquí es importante escribir todas las dependencias con β . Como la derivada parcial de g respecto de x evaluada en x^* es cero,

$$\langle E \rangle = -\frac{\log Z(\beta)}{\partial \beta} = -N \frac{\partial g}{\partial \beta}(x^*(\beta), \beta) = NWx^*(\beta). \quad (17)$$

Bajo estas aproximaciones, la energía media coincide con el valor más probable. Debido a que la energía y número de defectos son proporcionales, la fracción media de defectos es

$$\bar{x} = x^*. \quad (18)$$

Para estudiar las fluctuaciones en el número de defectos, notemos que, como el número de defectos es proporcional a la energía,

$$\sigma_x^2 = \frac{1}{N^2} \left(\langle n^2 \rangle - \langle n \rangle^2 \right) = \frac{1}{N^2 W^2} \left(\langle E^2 \rangle - \langle E \rangle^2 \right) = \frac{\sigma_E^2}{N^2 W^2}. \quad (19)$$

A su vez,

$$\sigma_E^2 = -\frac{\partial \langle E \rangle}{\partial \beta} = -NW \frac{\partial x^*}{\partial \beta}. \quad (20)$$

En definitiva,

$$\sigma_x^2 = -\frac{1}{NW} \frac{\partial x^*}{\partial \beta}. \quad (21)$$

Ahora bien, de acuerdo a la Ec. (15),

$$N\sigma_x^2 = \frac{1}{2}x^{*2}e^{\beta W/2} = \frac{1}{2}\bar{x}(1 - \bar{x}). \quad (22)$$

Esta es la relación buscada. Notemos que la variancia decrece como $N^{-1/2}$, lo que es típico de las fluctuaciones en sistemas extensivos.

Para la segunda parte del problema, consideremos una pequeña región del cristal, con m sitios de la red y m sitios intersticiales. Este es un sistema abierto. El resto del cristal actuará como reservorio de partículas. Debido a que, en última instancia, queremos calcular las fluctuaciones en el número de defectos, debemos usar el ensamble gran canónico.

Conviene usar una notación distinta para referirnos a las variables de la región delimitada del cristal. Llamemos n_i al número de defectos y n_r al número de partículas en los sitios regulares de la red. Los sitios de la red y los sitios intersticiales puede ser tratados como dos sistemas en equilibrio térmico y químico. Las funciones de partición gran canónicas de los sitios de la red y de los sitios intersticiales en esta región del cristal son, respectivamente,

$$\begin{aligned} \mathcal{Z}_r &= (1 + z)^m, \\ \mathcal{Z}_i &= (1 + yz)^m, \end{aligned} \quad (23)$$

donde

$$y = e^{-\beta W}. \quad (24)$$

El número medio de partículas en esta región del cristal será

$$\langle M \rangle = \langle n_r \rangle + \langle n_i \rangle = z \frac{\partial \log \mathcal{Z}_r}{\partial z} + z \frac{\partial \log \mathcal{Z}_i}{\partial z} = m \left(\frac{z}{1 + z} + \frac{yz}{1 + yz} \right). \quad (25)$$

Puesto que, en promedio, hay una partícula por cada sitio de la red, debe ser $\langle M \rangle = m$. Entonces,

$$\frac{z}{1 + z} + \frac{yz}{1 + yz} = 1. \quad (26)$$

O bien,

$$\frac{1}{1 + (yz)^{-1}} = \frac{1}{1 + z} \Rightarrow yz^2 = 1. \quad (27)$$

Explícitamente,

$$z = \frac{1}{\sqrt{y}} = e^{\beta W/2}. \quad (28)$$

Para diferenciarla de la fracción calculada en la primera parte del problema, definamos

$$x' = \frac{n_i}{m}. \quad (29)$$

La fracción media de defectos es

$$\bar{x}' = \frac{\langle n_i \rangle}{m} = \frac{yz}{1+yz} = \frac{1}{1+e^{\beta W/2}} = \bar{x}. \quad (30)$$

Era esperable que el valor medio de la fracción de defectos no dependiera del tamaño de la muestra considerada, ni del ensamble que se utilice para modelar al sistema. La termodinámica, si el número de partículas es macroscópico, es la misma. Donde puede haber diferencias es en las fluctuaciones, y ese es el asunto central del problema.

La variancia de x' , puede calcularse a partir de la variancia de n_i ,

$$\sigma_x'^2 = \frac{1}{m^2} \sigma_{n_i}^2. \quad (31)$$

Para calcular $\sigma_{n_i}^2$ podemos usar la relación

$$\sigma_{n_i}^2 = z \frac{\partial \langle n_i \rangle}{\partial z} = m \left[\frac{yz}{1+yz} - \frac{y^2 z^2}{(1+yz)^2} \right] = m\bar{x}(1-\bar{x}). \quad (32)$$

Alternativamente, debido a que la energía y el número de defectos son proporcionales,

$$\sigma_{n_i}^2 = \frac{1}{W^2} \sigma_E^2 = -\frac{1}{W^2} \frac{\partial \langle E \rangle}{\partial \beta} = -\frac{1}{W} \frac{\partial \langle n_i \rangle}{\partial \beta} = y \frac{\partial \langle n_i \rangle}{\partial y} = m\bar{x}(1-\bar{x}). \quad (33)$$

Este resultado también puede obtenerse a través de la distribución de probabilidad de n_i . La probabilidad de que un sitio intersticial determinado esté ocupado es

$$p = \frac{yz}{1+yz} = \frac{1}{1+e^{\beta W/2}} = \bar{x}. \quad (34)$$

Como los sitios son independientes, la probabilidad de que n sitios estén ocupados es

$$p_n = \binom{m}{n} \bar{x}^n (1-\bar{x})^{m-n}. \quad (35)$$

La variancia de la distribución binomial es

$$\sigma_n'^2 = m\bar{x}(1-\bar{x}). \quad (36)$$

Aun hay otra forma de deducir este resultado. La variancia en la ocupación de un sitio es

$$0^2 \times (1-p) + 1^2 \times p - [0 \times (1-p) + 1 \times p]^2 = p(1-p) = \bar{x}(1-\bar{x}). \quad (37)$$

La variancia de la suma de m variables aleatorias independientes idénticamente distribuidas es igual a m veces la variancia de cada una. De aquí se sigue el resultado (36).

Como quiera que fuese, la expresión buscada es

$$m\sigma_x'^2(m) = \frac{1}{m}\sigma_{n_i}^2 = \bar{x}(1 - \bar{x}). \quad (38)$$

La relación anterior, obtenida para la fracción delimitada del cristal, debe compararse con la expresión (22),

$$N\sigma_x^2 = \frac{1}{2}\bar{x}(1 - \bar{x}), \quad (39)$$

obtenida para el cristal como un todo. El factor $\frac{1}{2}$ puede parecer paradójico. El resultado (38) no depende de m . Si duplicamos m , el valor de $2m\sigma_x'^2(2m)$ sigue siendo $\bar{x}(1 - \bar{x})$. Ahora bien, m podría ser igual a N/k . Entonces, si tomásemos una fracción del cristal k veces más grande, debería ser $N\sigma_x'^2(N) = N\sigma_x^2 = \bar{x}(1 - \bar{x})$, sin el factor $\frac{1}{2}$. La razón de esta aparente contradicción debe buscarse en lo siguiente. Cuando se considera la región delimitada del cristal, existen dos clases de fluctuaciones: el intercambio de partículas con el resto del cristal y el intercambio de partículas dentro de la propia región. Para el cristal completo, no hay intercambio de partículas con ningún otro sistema.

Hay otro punto de vista desde el cual el factor $\frac{1}{2}$ puede resultar aún más paradójico. La probabilidad de que un sitio intersticial de la región delimitada del cristal esté ocupado es \bar{x} . Existe la misma probabilidad de que un sitio intersticial del cristal considerado en su conjunto esté ocupado (ver aparte †). Para la región delimitada del cristal, antes argumentamos que la distribución de defectos debía a ser una binomial, gobernada por la probabilidad de ocupación \bar{x} . Mediante esa lógica obtuvimos la Ec. (36) que, a su vez, nos condujo al resultado (38). ¿Por qué no podemos aplicar el mismo argumento a todo el cristal y obtener la Ec. (39), pero sin el factor $\frac{1}{2}$? La razón es que los sitios intersticiales de la región delimitada del cristal, considerados en el ensamble gran canónico, son independientes. La probabilidad de que un sitio intersticial esté ocupado no afecta la probabilidad de que otro sitio intersticial esté ocupado. En cambio, cuando consideramos al cristal como un todo, esto deja de ser cierto. El número de partículas es limitado, de manera que el hecho de que un sitio esté ocupado afecta las probabilidades de ocupación del resto de los sitios. Para la región delimitada del cristal, el resto del sistema constituye, en la práctica, un reservorio de partículas ilimitado y las probabilidades de ocupación de los sitios son independientes. Entonces, la distribución de probabilidad del número de defectos es una binomial. Tal independencia no es cierta para el cristal como un todo.

Debería ser posible resolver el siguiente problema: considerar, como antes, una pequeña región del cristal e ir aumentando su tamaño gradualmente. Al principio, el ensamble gran canónico será una buena descripción de la región delimitada del cristal, pero llegará un momento en que no podremos considerar al resto del cristal como un reservorio infinito de partículas. Entonces, será necesario introducir una descripción probabilística más detallada. Uno debería ver que, al aumentar el tamaño de la región del cristal considerada, las fluctuaciones pasan de obedecer la Ec. (38) a obedecer la Ec. (39).

† Probabilidades de ocupación

Primero hemos considerado al cristal como un sistema cerrado. Luego analizamos una pequeña parte del cristal como un sistema abierto. En el primer caso, usamos el ensamble canónico; en el segundo, el gran canónico. Las probabilidades de ocupación de un sitio intersticial calculadas en cada caso no tendrían por qué coincidir, puesto que son sistemas diferentes en diferentes ensambles. Sería natural que coincidieran y, de hecho, así lo hacen, pero no es algo que deba ocurrir necesariamente. De manera que aquí está la demostración.

El formalismo del ensamble gran canónico nos permitió calcular la probabilidad de ocupación de un sitio intersticial en la región delimitada del cristal. El resultado es la Ec. (34), $p = \bar{x}$. Ahora quisiéramos calcular la probabilidad de ocupación de un sitio intersticial del cristal completo, a través del formalismo del ensamble canónico.

Cuando consideramos al cristal como un todo, la probabilidad de ocupación de un sitio puede obtenerse inmediatamente a partir del hecho de que las variables aleatorias consideradas sólo toman los valores 0 y 1. En efecto, consideremos un sitio intersticial cualquiera. El valor medio de la ocupación del sitio se calcula como

$$\langle n_1 \rangle = 0 \times p_0 + 1 \times p_1 = p_1, \quad (40)$$

donde p_0 es la probabilidad de que el sitio esté desocupado y p_1 la probabilidad de que esté ocupado. El número medio de sitios intersticiales ocupados es igual a la suma de los valores medios de los números de ocupación de cada sitio que, como acabamos de demostrar, son iguales a p_1 . De aquí se desprende que

$$\langle n \rangle = Np_1, \quad (41)$$

o bien,

$$\bar{x} = p_1, \quad (42)$$

que era lo que queríamos demostrar: la probabilidad de ocupación de un sitio intersticial en el cristal considerado como un sistema cerrado es la misma que la de un sitio intersticial de una fracción del cristal considerada como un sistema abierto. Esta demostración depende principalmente del carácter binario del estado de los sitios y de la linealidad del valor de expectación.

Podríamos haber llegado al mismo resultado marginalizando la probabilidad conjunta de todo el cristal. La probabilidad de que un sitio determinado esté ocupado es igual a la suma de las probabilidades de todas las configuraciones en donde ese sitio está ocupado. Si el sitio está ocupado y hay n defectos, sólo podemos distribuir las $n - 1$ partículas restantes entre los $N - 1$ intersticios libres. La probabilidad buscada es

$$p_1 = \frac{1}{Z} \sum_{n=0}^N \binom{N}{n} \binom{N-1}{n-1} e^{-\beta W_n} = \frac{1}{Z} \sum_{n=0}^N \frac{n}{N} \binom{N}{n}^2 e^{-\beta W_n} = \bar{x}. \quad (43)$$

■ 3. Dos dipolos magnéticos están fijos, pero pueden orientarse de manera arbitraria. Los momentos magnéticos de cada dipolo son, respectivamente, $\boldsymbol{\mu}_1 = \mu_0 \mathbf{n}_1$ y $\boldsymbol{\mu}_2 = \mu_0 \mathbf{n}_2$, donde $|\mathbf{n}_i| = 1$. La energía de interacción entre los dipolos es

$$E(\boldsymbol{\mu}_1, \boldsymbol{\mu}_2) = -J \mathbf{n}_1 \cdot \mathbf{n}_2. \quad (44)$$

El sistema está a temperatura T y se define $K = \beta J$. El campo externo es nulo. Calcule:

- La función de partición en el ensamble canónico.
- La energía media como función de la temperatura.
- La susceptibilidad como función de la temperatura.

Analice la susceptibilidad en los límites $K \rightarrow -\infty$, $K \rightarrow 0$ y $K \rightarrow \infty$. Interprete físicamente sus resultados comparándolos con la susceptibilidad de un solo dipolo.

■ **Solución.** La función de partición es

$$Z = \int d\Omega_1 \int d\Omega_2 e^{-\beta E(\boldsymbol{\mu}_1, \boldsymbol{\mu}_2)} = \int d\Omega_1 \int d\Omega_2 e^{K \mathbf{n}_1 \cdot \mathbf{n}_2}. \quad (45)$$

Resolvamos primero la integral en $d\Omega_2$,

$$I(\mathbf{n}_1) = \int d\Omega_2 e^{K \mathbf{n}_1 \cdot \mathbf{n}_2}. \quad (46)$$

Podemos orientar los ejes de modo que $\mathbf{n}_1 = \hat{z}$ y hacer la integral en coordenadas esféricas,

$$I(\mathbf{n}_1) = \int_0^{2\pi} d\varphi \int_{-1}^1 d(\cos \theta) e^{K \cos \theta} = 4\pi f(K), \quad (47)$$

donde

$$f(K) = \frac{\sinh K}{K}. \quad (48)$$

La integral en $d\Omega_1$ es trivial,

$$Z = \int d\Omega_1 I(\mathbf{n}_1) = (4\pi)^2 f(K). \quad (49)$$

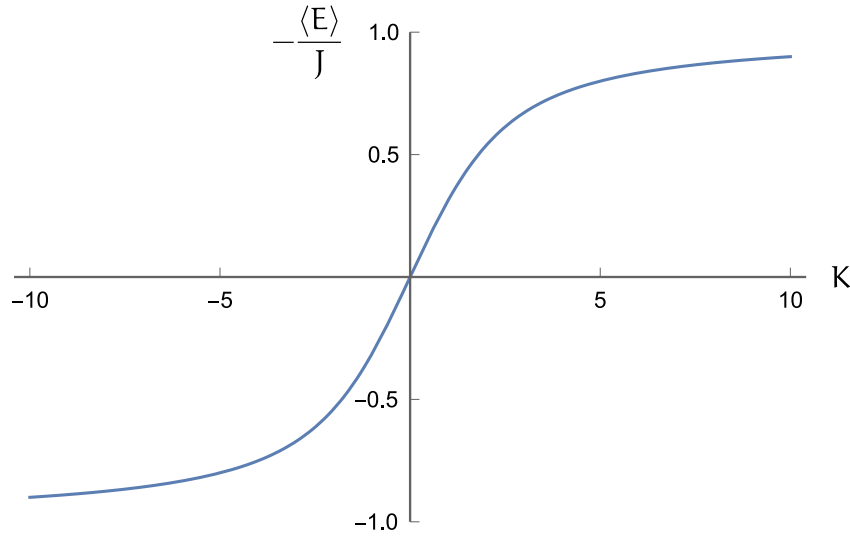
Para calcular la energía media, notemos que

$$\langle E \rangle = -\frac{\partial \log Z}{\partial \beta} = -J \frac{\partial \log Z}{\partial K}. \quad (50)$$

Así,

$$\langle E \rangle = -J \frac{d \log f(K)}{dK} = -J \left(\coth K - \frac{1}{K} \right). \quad (51)$$

El gráfico de la energía en función de K es típico de esta clase de sistemas.



En lo que respecta a la susceptibilidad, si se recuerda el resultado

$$\chi_{ij} = \beta \left[\langle m_i m_j \rangle - \langle m_i \rangle \langle m_j \rangle \right] \Big|_{\mathbf{B}=0}, \quad (52)$$

se puede aplicar directamente, teniendo en cuenta que, en el problema de los dos dipolos,

$$\mathbf{m} = \mu_0 (\boldsymbol{\mu}_1 + \boldsymbol{\mu}_2). \quad (53)$$

Pero si no se tiene el resultado (52) a la vista, lo que hay que recordar es que la susceptibilidad puede calcularse tomando ciertos promedios cuando el campo externo es nulo. La cuestión es encontrar cuáles son esos promedios. Para eso, el método usual consiste en agregar un término de interacción con un campo externo,

$$E(\boldsymbol{\mu}_1, \boldsymbol{\mu}_2) = -J \mathbf{n}_1 \cdot \mathbf{n}_2 - \mu_0 \mathbf{B} \cdot (\mathbf{n}_1 + \mathbf{n}_2). \quad (54)$$

Debemos estudiar el valor medio de $\mathbf{n}_1 + \mathbf{n}_2$ cuando la magnitud del campo externo tiende a cero. La magnetización media es

$$\langle \mathbf{m} \rangle = \mu_0 \langle \mathbf{n}_1 + \mathbf{n}_2 \rangle = \mu_0 \frac{\int d\Omega_1 \int d\Omega_2 (\mathbf{n}_1 + \mathbf{n}_2) e^{K\mathbf{n}_1 \cdot \mathbf{n}_2} e^{\mathbf{b} \cdot (\mathbf{n}_1 + \mathbf{n}_2)}}{\int d\Omega_1 \int d\Omega_2 e^{K\mathbf{n}_1 \cdot \mathbf{n}_2} e^{\mathbf{b} \cdot (\mathbf{n}_1 + \mathbf{n}_2)}}, \quad (55)$$

donde hemos definido

$$\mathbf{b} = \beta \mu_0 \mathbf{B}. \quad (56)$$

La magnetización media puede escribirse en términos del gradiente de $\log Z$ respecto de \mathbf{b} ,

$$\langle \mathbf{m} \rangle = \mu_0 \frac{\partial \log Z}{\partial \mathbf{b}}. \quad (57)$$

Si el campo externo es cero, la magnetización es cero. Hasta orden lineal en \mathbf{B} ,

$$\langle \mathbf{m} \rangle = \chi \cdot \mathbf{B} + \dots \quad (58)$$

La susceptibilidad es el tensor que opera sobre \mathbf{B} en este desarrollo. En componentes,

$$\chi_{ij} = \left. \frac{\partial \langle m_i \rangle}{\partial B_j} \right|_{\mathbf{B}=0} = \beta \mu_0 \left. \frac{\partial \langle m_i \rangle}{\partial b_j} \right|_{\mathbf{b}=0}. \quad (59)$$

Con la Ec. (57) a la vista,

$$\chi_{ij} = \beta \mu_0^2 \left. \frac{\partial}{\partial b_j} \left(\frac{\partial \log Z}{\partial b_i} \right) \right|_{\mathbf{b}=0}. \quad (60)$$

Queremos evitar calcular Z para campos no nulos. Eso es posible porque lo que importa en el cálculo de la susceptibilidad es el comportamiento para $\mathbf{B} \rightarrow 0$. Desarrollando las derivadas en la expresión anterior,

$$\chi_{ij} = \beta \mu_0^2 \left. \left(\frac{1}{Z} \frac{\partial^2 Z}{\partial b_i \partial b_j} - \frac{1}{Z^2} \frac{\partial Z}{\partial b_i} \frac{\partial Z}{\partial b_j} \right) \right|_{\mathbf{b}=0}. \quad (61)$$

Las derivadas de Z generan valores medios del producto de las componentes de la magnetización,

$$\chi_{ij} = \beta \mu_0^2 \left. \left[\langle (\mathbf{n}_1 + \mathbf{n}_2)_i (\mathbf{n}_1 + \mathbf{n}_2)_j \rangle - \langle (\mathbf{n}_1 + \mathbf{n}_2)_i \rangle \langle (\mathbf{n}_1 + \mathbf{n}_2)_j \rangle \right] \right|_{\mathbf{b}=0}. \quad (62)$$

Es fácil ver que este resultado se deduce directamente de las Ecs. (52) y (53).

La cuestión ahora es evaluar la expresión (62). Cuando el campo es nulo, por simetría el valor medio de $\mathbf{n}_1 + \mathbf{n}_2$ debe ser nulo. Así,

$$\begin{aligned} \chi_{ij} &= \beta \mu_0^2 \left. \langle (\mathbf{n}_1 + \mathbf{n}_2)_i (\mathbf{n}_1 + \mathbf{n}_2)_j \rangle \right|_{\mathbf{b}=0} \\ &= \frac{\beta \mu_0^2}{Z_0} \int d\Omega_1 \int d\Omega_2 (\mathbf{n}_1 + \mathbf{n}_2)_i (\mathbf{n}_1 + \mathbf{n}_2)_j e^{K \mathbf{n}_1 \cdot \mathbf{n}_2}, \end{aligned} \quad (63)$$

donde Z_0 es la función de partición a campo cero, dada por la expresión (49). La simetría que existe entre los dos dipolos implica

$$\chi_{ij} = \frac{2\beta \mu_0^2}{Z_0} \int d\Omega_1 \int d\Omega_2 (n_{1i} n_{2j} + n_{1i} n_{1j}) e^{K \mathbf{n}_1 \cdot \mathbf{n}_2}. \quad (64)$$

Tenemos que analizar estas dos integrales:

$$\begin{aligned} I_{ij} &= \int d\Omega_1 \int d\Omega_2 n_{1i} n_{2j} e^{K \mathbf{n}_1 \cdot \mathbf{n}_2}, \\ J_{ij} &= \int d\Omega_1 \int d\Omega_2 n_{1i} n_{1j} e^{K \mathbf{n}_1 \cdot \mathbf{n}_2}. \end{aligned} \quad (65)$$

En términos de estas integrales, y recordando que $Z_0 = (4\pi)^2 f(K)$,

$$\chi_{ij} = \frac{2\beta\mu_0^2}{(4\pi)^2 f(K)} (I_{ij} + J_{ij}). \quad (66)$$

Definiendo el vector $\mathbf{K} = K\mathbf{n}_1$, la primera integral puede escribirse como

$$\begin{aligned} I_{ij} &= \int d\Omega_1 n_{1i} \frac{\partial}{\partial K_j} \left(\int d\Omega_2 e^{\mathbf{K} \cdot \mathbf{n}_2} \right) = 4\pi \int d\Omega_1 n_{1i} \frac{\partial f(K)}{\partial K_j} \\ &= 4\pi f'(K) \int d\Omega_1 n_{1i} n_{1j} = \frac{(4\pi)^2}{3} f'(K) \delta_{ij}. \end{aligned} \quad (67)$$

Por otro lado,

$$J_{ij} = 4\pi \int d\Omega_1 n_{1i} n_{1j} f(K) = \frac{(4\pi)^2}{3} f(K) \delta_{ij}. \quad (68)$$

Finalmente,

$$I_{ij} + J_{ij} = \frac{(4\pi)^2}{3} [f'(K) + f(K)] \delta_{ij}. \quad (69)$$

Volviendo a la Ec. (66),

$$\chi_{ij} = \chi \delta_{ij}. \quad (70)$$

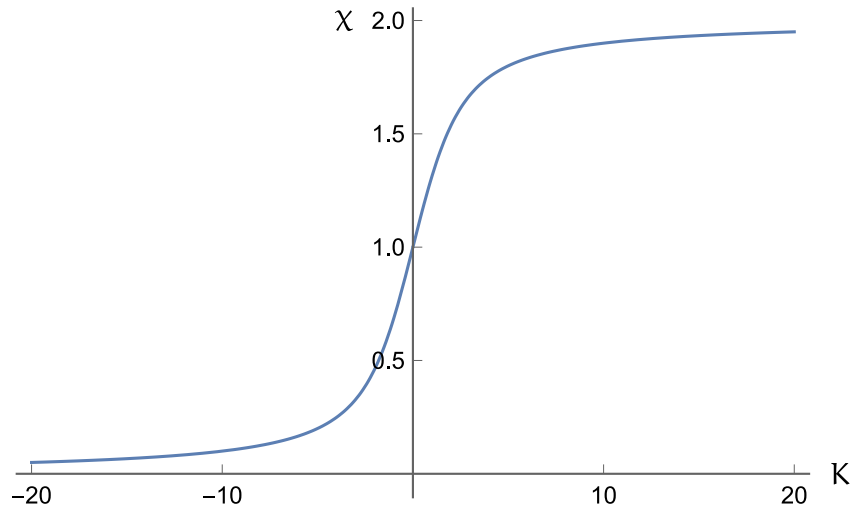
donde

$$\chi = \frac{2\beta\mu_0^2}{3} \left[\frac{f'(K)}{f(K)} + 1 \right]. \quad (71)$$

Explícitamente,

$$\chi = \frac{2\beta\mu_0^2}{3} \left(1 + \coth K - \frac{1}{K} \right). \quad (72)$$

Esta función es fácil de graficar, teniendo en cuenta que $\coth K = 1/K + \dots$



Otro camino para evaluar la expresión (62), que requiere un poco más de inspiración, es el siguiente:

$$\begin{aligned} \int d\Omega_1 d\Omega_2 (\mathbf{n}_1 + \mathbf{n}_2)_i (\mathbf{n}_1 + \mathbf{n}_2)_j e^{K\mathbf{n}_1 \cdot \mathbf{n}_2} &= \frac{\delta_{ij}}{3} \int d\Omega_1 d\Omega_2 |\mathbf{n}_1 + \mathbf{n}_2|^2 e^{K\mathbf{n}_1 \cdot \mathbf{n}_2} \\ &= \frac{2}{3} \delta_{ij} \int d\Omega_1 d\Omega_2 (1 + \mathbf{n}_1 \cdot \mathbf{n}_2) e^{K\mathbf{n}_1 \cdot \mathbf{n}_2} = \frac{2}{3} \delta_{ij} (4\pi)^2 [f(K) + f'(K)]. \end{aligned} \quad (73)$$

A partir de aquí, es fácil seguir.

Para analizar los límites pedidos, recordemos que la susceptibilidad de un único dipolo con momento dipolar $\boldsymbol{\mu} = \mu_0 \mathbf{n}$ está dada por

$$\chi_{ij}^{(1)} = \frac{1}{4\pi} \beta \mu_0^2 \int d\Omega n_i n_j = \frac{1}{3} \beta \mu_0^2 \delta_{ij}, \quad (74)$$

es decir,

$$\chi^{(1)} = \frac{1}{3} \beta \mu_0^2. \quad (75)$$

Cuando $K = 0$, la expresión (72) debería reducirse a la susceptibilidad de dos dipolos desacoplados. De hecho, eso es lo que ocurre, porque

$$\coth K = \frac{1}{K} + \dots, \quad (76)$$

entonces

$$\lim_{K \rightarrow 0} \chi = \frac{2}{3} \beta \mu_0^2 = 2\chi^{(1)}. \quad (77)$$

Para K negativo y muy grande en valor absoluto, la tendencia de los dipolos a orientarse de manera antiparalela debería cancelar cualquier magnetización inducida por el campo externo. En efecto,

$$\lim_{K \rightarrow -\infty} \chi = 0. \quad (78)$$

Recíprocamente, si K es positiva y muy grande en valor absoluto, los dipolos siempre deberían estar alineados y actuar como un sólo dipolo de momento $2\mu_0$. En verdad,

$$\lim_{K \rightarrow \infty} \chi = \frac{4}{3} \beta \mu_0^2 = 4\chi^{(1)}. \quad (79)$$

Notar que hay una diferencia esencial entre dos dipolos desacoplados, en cuyo caso la susceptibilidad es el doble que la de un solo dipolo, y dos dipolos fuertemente acoplados, en cuyo caso la susceptibilidad es cuatro veces la de un solo dipolo. Eso ocurre porque el módulo de los dos dipolos alineados es $2\mu_0$ y porque la magnetización media de un dipolo es proporcional a su módulo al cuadrado.

Cuando veamos sistemas con N dipolos, lo más usual será definir la susceptibilidad como

$$\chi = \frac{1}{N} \left. \frac{\partial \mathbf{m}}{\partial \mathbf{B}} \right|_{\mathbf{B}=0}. \quad (80)$$

Así, la susceptibilidad será una cantidad específica y, por lo tanto, más adecuada para describir las propiedades de un sistema extenso. Por ejemplo, en el caso de N dipolos desacoplados, esta definición de la susceptibilidad da un valor para χ que es independiente del número de dipolos.