

Mecánica Estadística. Clase 8. Ensamble canónico y gran canónico. Aplicaciones.

Prof. Juan Mauricio Matera

07/04/2025

La clase pasada introdujimos la noción de ensamble, como una manera de definir una distribución de probabilidades para los estados de un sistema, en términos de la *frecuencia relativa* en la que se espera encontrar a un sistema dentro un conjunto de sistemas estadísticamente equivalentes, sin hacer referencia explícita a un *promedio ergódico*. Suponiendo que el sistema considerado es *cerrado*, vimos que la condición de la conservación de la energía y el número de partículas, junto con el principio de máxima entropía implican que la distribución de probabilidades en equilibrio puede asumirse *uniforme* dentro de una región del espacio de fases correspondiente a un cierto *intervalo* de energías, y nula fuera de dicha región. Calculando la entropía estadística para esta distribución encontramos que resulta formalmente equivalente a la entropía termodinámica, a menos de una constante relacionada con la discretización utilizada. Por otro lado, el ancho del intervalo de energías considerado no tiene un impacto en las propiedades termodinámicas, afectando solamente a las propiedades estadísticas en sistemas de pocas partículas.

Calculamos luego las entropías estadísticas para los casos de una colección de *sistemas de dos niveles* no interactuantes, para un sistema de partículas no interactuantes confinadas en un volumen (gas ideal) y para un sistema de osciladores. Para el caso del gas ideal, debimos tener en cuenta los efectos de indistinguibilidad.

En la práctica, el cálculo del número de microestados para energía fija se vuelve impráctico, debido a la dificultad de parametrizar las correspondientes regiones en el espacio de fases. Por otro lado, en general interesa determinar la distribución de probabilidades para sistemas que no son cerrados, sino que se encuentran en contacto térmico con reservorios. Para construir la correspondiente distribución de probabilidades, asumimos que el sistema de interés es pequeño frente al reservorio, y que junto a este constituyen un sistema cerrado.

El ensamble canónico

Supongamos que consideramos un sistema cerrado, en equilibrio termodinámico/estadístico, y nos interesa describir la distribución de probabilidades para los estados de un subsistema A , que puede intercambiar energía con el resto, pero cuyo número de partículas N_A se encuentra fijo.

En este caso, la condición de extremo para la entropía implica que ante intercambios de energía, la derivada de la entropía total del sistema frente a un intercambio de energía ΔE_A entre A y el resto del sistema (reservorio) satisface

$$\frac{\partial S}{\partial E_A} = \frac{\partial S_A}{\partial E_A} - \frac{\partial S_R}{\partial E_R} = 0$$

con S_R la entropía del reservorio, y $E_R = E - E_A$ su energía. Esta relación implica la igualdad de las temperaturas

$$T_A = T_R$$

Por otro lado, con la misma lógica con la que construimos la distribución de probabilidades para el microcanónico, la probabilidad de encontrar al sistema A con energía E_A cuando el sistema completo tiene energía E_0 es proporcional al correspondiente número de microestados:

$$p(E_A) \propto \mathcal{W}_A(E_A)\mathcal{W}_R(E_0 - E_A) = \mathcal{W}_A(E_A)e^{S_R(E_0 - E_A)/k}$$

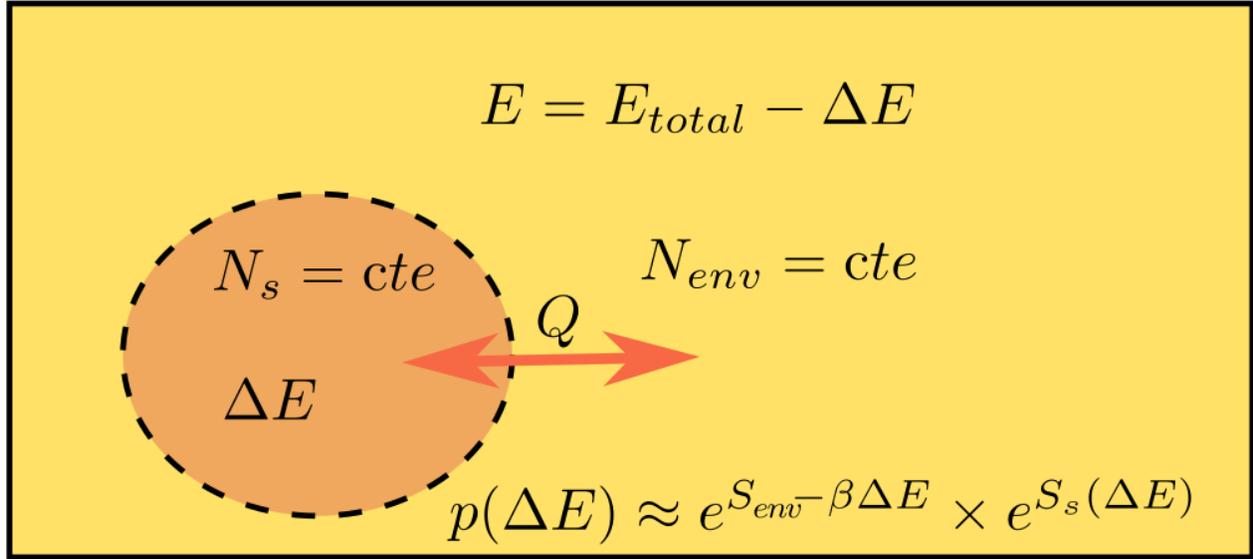


Figure 1: Relación entre el ensamble microcanónico y canónico. En un sistema cerrado, con N partículas y energía E_0 , se delimita un subsistema S con N_s partículas, que puede intercambiar calor con el resto del sistema. La probabilidad de que el sistema tenga una energía ΔE , en el estado de equilibrio, se expresa en términos de la temperatura común $T = k/\beta$

Como la energía del reservorio se asume mucho más grande que la del sistema, tiene sentido expresar a su entropía como serie de potencias en torno a E_0 . Luego,

$$p(E_A) \propto \mathcal{W}_A(E_A) e^{S_R(E_0)/k - \frac{E_A}{kT}}$$

El factor $e^{S_R(E_0)}$ que depende de los detalles del reservorio queda absorbido en la normalización de la distribución local, mientras que los estados con la misma energía resultan equiprobables, por lo que para cada elemento del espacio de fases,

$$p(\xi) = \frac{e^{-\frac{H(\xi)}{kT}}}{Z(T)}$$

La constante de normalización $Z(T)$ es la llamada *función de partición canónica*

$$Z(T) = \int e^{-\frac{H(\xi)}{kT}} \frac{d^{2N} \xi}{h^N}$$

La entropía correspondiente a la distribución de probabilidades resulta

$$S(T) = \sum_{\xi} -k \ln(e^{-\frac{E_{\xi}}{kT}}/Z) \frac{e^{-\frac{E_{\xi}}{kT}}}{Z} = k \ln(Z) + k \sum_{\xi} \frac{E_{\xi}}{kT} \frac{e^{-\frac{E_{\xi}}{kT}}}{Z} = k \ln(Z) + \frac{\langle E \rangle}{T}$$

Despejando $\ln(Z)$ obtenemos

$$\ln(Z) = \frac{S(T)}{k} - \frac{E}{kT} = -\frac{F}{kT}$$

esto es, el logaritmo de la función de partición resulta ser proporcional (menos) el cociente entre la energía libre y la temperatura, lo que nos permite la identificación

$$F = -kT \ln Z$$

Función de partición y derivadas de la energía libre

Dada la función de partición, podemos expresar el valor medio (momento) de cualquier potencia de la energía como derivadas de F respecto a T . Para eso, conviene trabajar con la variable $\beta = \frac{1}{kT}$, de manera que

$$\langle E \rangle = -\frac{\partial}{\partial \beta}(\beta F) = -\frac{\partial}{\partial \beta} \ln \left(\sum_{\xi} e^{-\beta E_{\xi}} \right) = \frac{\sum_{\xi} E_{\xi} e^{-\beta E_{\xi}}}{\sum_{\xi} e^{-\beta E_{\xi}}}$$

Observamos que en términos de la temperatura,

$$\langle E \rangle = -\frac{\partial T}{\partial \beta} \frac{\partial F}{\partial T} \frac{1}{kT} = T \frac{\partial F}{\partial T} + F = TS + F$$

como es de esperarse para la energía libre.

Si ahora derivamos dos veces respecto a β ,

$$\frac{\partial^2}{\partial \beta^2}(\beta F) = \frac{\sum_{\xi} E_{\xi}^2 e^{-\beta E_{\xi}}}{\sum_{\xi} e^{-\beta E_{\xi}}} - \left(\frac{\sum_{\xi} E_{\xi} e^{-\beta E_{\xi}}}{\sum_{\xi} e^{-\beta E_{\xi}}} \right)^2 = \langle E^2 \rangle - \langle E \rangle^2$$

obtenemos la varianza para la energía. Es interesante expresar esta cantidad en términos de la energía libre:

$$\frac{\partial^2}{\partial \beta^2}(\beta F) = kT^2 \frac{\partial}{\partial T} kT^2 \frac{\partial F}{\partial T} \frac{1}{kT} = kT^2 \frac{\partial}{\partial T} \left(T \frac{\partial F}{\partial T} - F \right) \quad (1)$$

$$= kT^2 \left(T \frac{\partial^2 F}{\partial T^2} + \frac{\partial F}{\partial T} - \frac{\partial F}{\partial T} \right) \quad (2)$$

$$= kT^3 \frac{\partial^2 F}{\partial T^2} \quad (3)$$

$$= T^2 k N c_v \quad (4)$$

Lo que permite relacionar la varianza de la energía con el calor específico:

$$\langle \Delta E \rangle^2 = T^2 k^2 N \frac{c_v}{k}$$

Notamos que a diferencia de lo que ocurría en la formulación microcanónica, en el ensamble canónico la energía tiene una varianza que crece linealmente con el tamaño del sistema. Esto significa que la dispersión en la energía crece como \sqrt{N} , volviéndose despreciable frente a la energía en el límite termodinámico:

$$\lim_{N \rightarrow \infty} \frac{\Delta E}{E} \rightarrow 0$$

En ese límite, los resultados obtenidos para el ensamble canónico y microcanónico coinciden.

El ensamble gran canónico

De manera semejante a lo que ocurre con la energía, en muchos casos interesa describir sistemas que pueden intercambiar partículas con un entorno. Procediendo de la misma manera que lo hicimos para ensamble canónico, se propone que el sistema de interés A se encuentra en equilibrio con un reservorio R , de manera que ambos constituyen un sistema cerrado $A + R$ con energía total E_0 y número de partículas N_0 . La probabilidad de encontrar al sistema A en un estado con N_A partículas y energía E_A será proporcional al número de microestados en el reservorio:

$$p_A(E_A, N_A) \propto e^{S_R(E_0 - E_A, N_0 - N_A)/k}$$

o, desarrollando en torno a E_0 , N_0 y normalizando

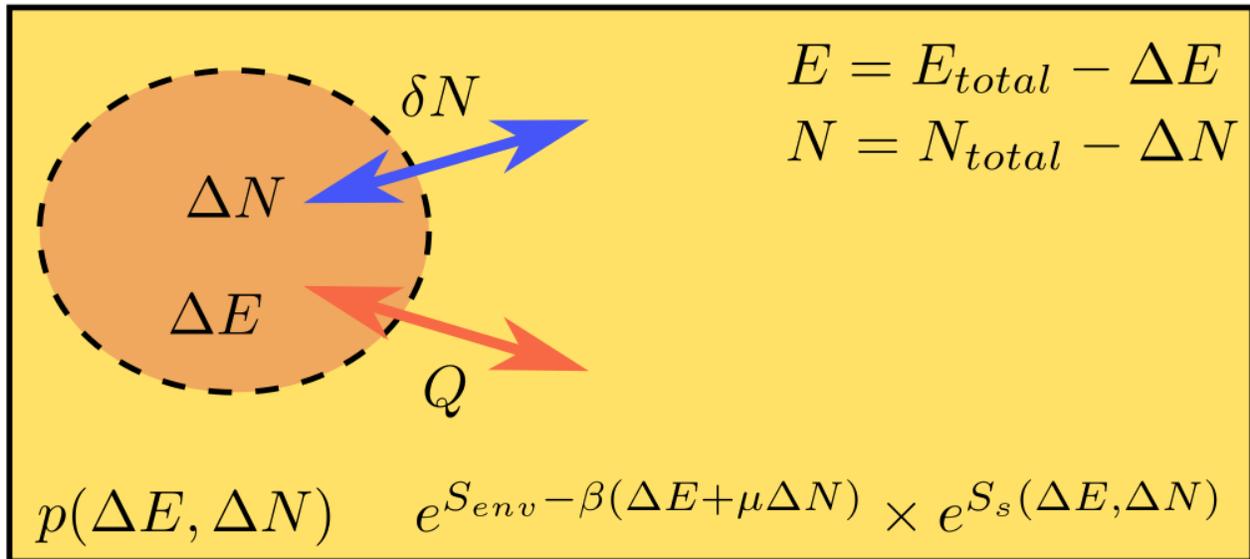


Figure 2: Relación entre el ensemble microcanónico y gran canónico. En este caso, el sistema delimitado puede intercambiar no sólo calor sino también partículas. La condición de equilibrio implica la igualdad de las temperaturas y los potenciales químicos.

$$p_A(E_A, N_A) = \frac{e^{-\frac{E_A}{kT} - \frac{\mu}{kT}N}}{\mathcal{Z}(T, \mu)}$$

con

$$\mathcal{Z}(T, \mu) = \sum_N \sum_{\xi} e^{-\frac{E_A}{kT} - \frac{\mu}{kT}N}$$

la *gran función de partición*. Como N es un número entero, podemos expresar también esta cantidad como

$$\mathcal{Z}(T, \mu) = \sum_N \sum_{\xi} e^{-\frac{E_A(T, N)}{kT}} z^N$$

con $z = \exp(-\frac{\mu}{kT})$ la *fugacidad*. Podemos considerar entonces a la gran función de partición como una serie de potencias en la fugacidad z .

También de manera análoga al caso del ensemble canónico,

$$\Omega(T, \mu) = -kT \ln \mathcal{Z}$$

coincide con el *gran potencial termodinámico*:

$$\Omega(T, \mu) = F(T, \langle N \rangle) - \mu \langle N \rangle$$

Ensamblés canónico y gran canónico vía el principio Max-Ent

Una formulación alternativa para construir los ensambles canónico y gran canónico se basa en el llamado *principio Max-Ent*. Según este principio, la distribución de probabilidades de un sistema será aquella que maximice la entropía estadística, sujeta a restricciones sobre los valores medios de ciertos observables.

En el caso del ensamble canónico, la distribución de probabilidades maximiza la entropía entre las distribuciones de probabilidad que tienen un determinado valor medio de la energía:

$$U = \langle E \rangle = \sum_{\xi} p_{\xi} E_{\xi}$$

Por otro lado, la condición de normalización impone que

$$\sum_x p_{\xi} = 1$$

Luego, el problema de maximizar la entropía sujeto a las restricciones lineales anteriores se puede formular en términos de los multiplicadores indeterminados de Lagrange

$$\frac{\partial S}{\partial p_{\xi}} - \beta \frac{\partial}{\partial p_{\xi}} \langle E \rangle - \zeta \frac{\partial}{\partial p_{\xi}} \sum_x p_{\xi} = 0$$

que resulta en

$$-(\log(p_{\xi}) + 1) - \beta E_{\xi} - \zeta = 0$$

y por lo tanto,

$$p_{\xi} = e^{-\beta E_{\xi} - (1 + \zeta)} = \frac{e^{-\beta E_{\xi}}}{Z(\beta)}$$

El valor de β debe ser ajustado luego para fijar el valor medio de la energía. Calculando la entropía,

$$S(U) = k \sum_{\xi} \beta E_{\xi} p_{\xi} + \log(Z(\beta)) = k\beta U + \log(Z(\beta))$$

y derivando respecto a U vemos que

$$\frac{\partial S}{\partial U} = k\beta + k \frac{\partial \beta}{\partial U} \left(U + \frac{\partial \ln Z}{\partial \beta} \right) = \frac{1}{T}$$

de donde identificamos $\beta \equiv \frac{1}{kT}$. y

De manera semejante, podemos construir el Gran Potencia Termodinámico Ω maximizando la entropía respecto a las restricciones anteriores y

$$\sum_n \sum_{\xi} p_{\xi, N} N = \langle N \rangle$$

Luego, implementando la restricción vía un nuevo multiplicador de Lagrange ζ ,

$$p_{\xi, N} = \frac{\exp(-\beta E(\xi) - \zeta N)}{\mathcal{Z}(T, \zeta)}$$

con

$$\mathcal{Z}(T, \zeta) = \sum_n \sum_{\xi} p_{\xi, N}$$

la *Gran función de partición*. La entropía correspondiente se expresa como

$$S(U, N) = \beta \langle E \rangle + \zeta \langle N \rangle + k \ln(\mathcal{Z})$$

y, de la misma manera que antes, podemos identificar

$$\Omega = -kT \ln(\mathcal{Z}) \quad (5)$$

$$\zeta = \frac{\mu}{kT} \text{ y} \quad (6)$$

$$\beta = \frac{1}{kT} \quad (7)$$

Con estas prescripciones podemos usar la mecánica estadística para construir los potenciales termodinámicos en sistemas para los que seamos capaces de calcular la suma de microestados en alguno de estos los ensambles. Veamos ahora algunos ejemplos:

Aplicaciones

Sistemas no interactuantes

En lo que sigue, vamos a analizar el resultado de aplicar el formalismo anterior a algunos sistemas paradigmáticos. En la mayoría de estos, se asume que el sistema está compuesto por un conjunto de partes no interactuantes. En tal caso, la energía es una suma de términos que dependen de las coordenadas generalizadas de cada una de las partes por separado. Si asumimos que los sistemas son distinguibles,

$$Z = \sum_{\xi} e^{-\frac{E(\xi)}{kT}} = \sum_{\xi_1, \xi_2, \dots} e^{-\sum_i \frac{E_i(\xi_i)}{kT}} = \left(\sum_{\xi_1} e^{-\sum_i \frac{E_i(\xi_1)}{kT}} \right) \times \left(\sum_{\xi_2} e^{-\sum_i \frac{E_i(\xi_2)}{kT}} \right) \times \dots = Z_1 Z_2 \dots$$

con lo que la función de partición se *factoriza* como el producto de las funciones de partición Z_1, Z_2, \dots de cada componente. Si los sistemas son distinguibles, pero iguales entre sí

$$Z = Z_1^N$$

con z_1 la *función de partición* de una partícula. Si las partes del sistema son indistinguibles, debemos dividir esta expresión por la multiplicidad de configuraciones equivalentes:

$$Z = \frac{Z_1^N}{N!}$$

De manera análoga, la gran función de partición se expresa

$$\mathcal{Z} = \sum_N Z z^N = \sum_N \frac{Z_1^N z^N}{N!} = e^{z Z_1}$$

con $z = e^{-\frac{\mu}{kT}}$ la *fugacidad* del sistema. El gran potencial termodinámico resulta entonces

$$\Omega = -kT z Z_1$$

Por otro, si cada una de las partes posee a su vez grados de libertad traslacionales y grados de libertad internos (vibraciones, rotaciones, polarización, etc)

$$Z_1 = Z_{1,trasl} \times Z_{1,int}$$

con lo que

$$Z = \frac{Z_{1,trasl}^N}{N!} Z_{1,int}^N$$

La energía libre se expresa entonces como

$$F = F_{trasl} + F_{int}$$

donde el término de indistinguibilidad $-kT \log(N!)$ afecta sólo al término traslacional. Cantidades como la energía libre o el calor específico resultan entonces la suma de las contribuciones de los grados de libertad traslacionales y la de los grados de libertad internos.

Sistema de dos niveles

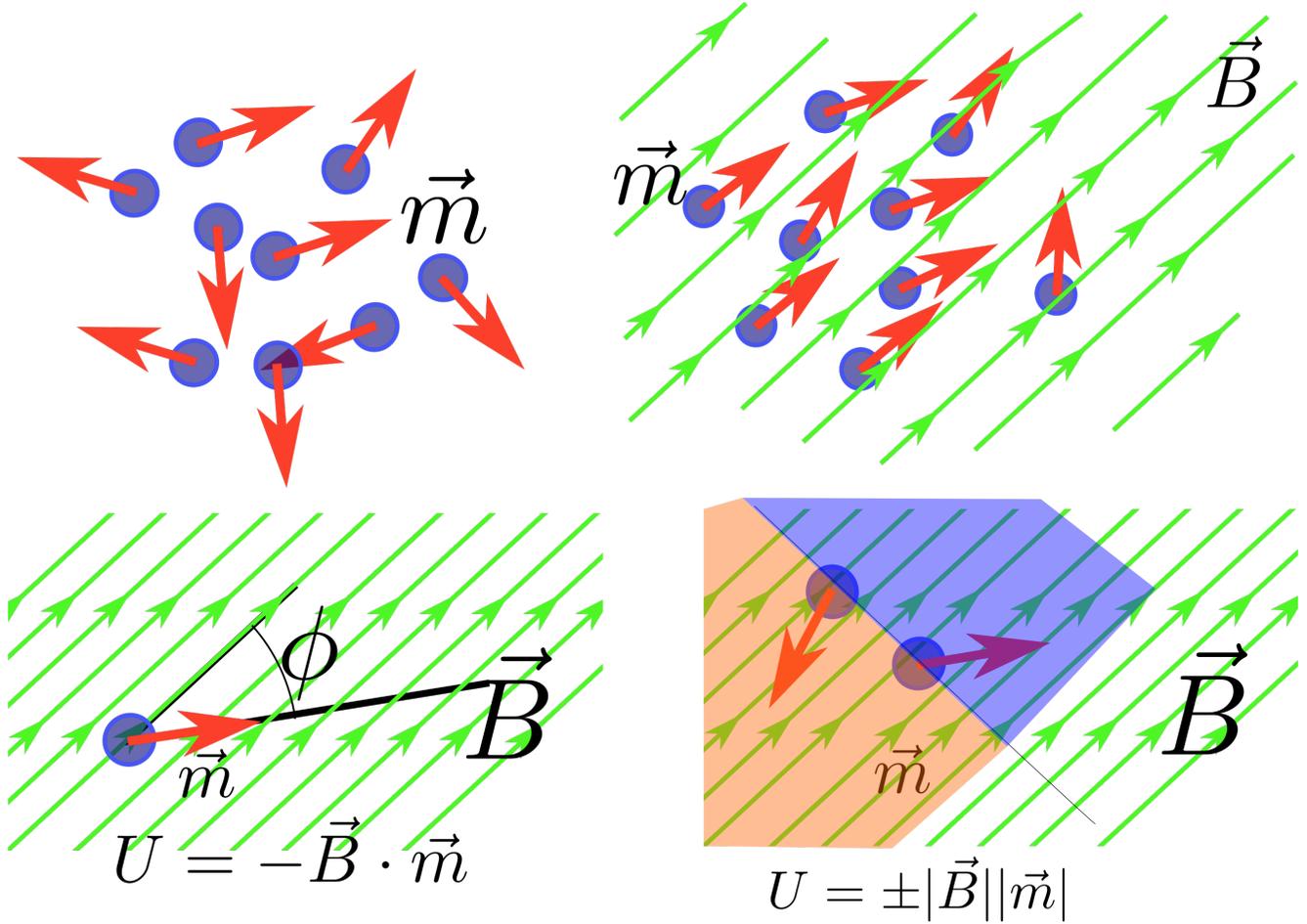


Figure 3: Momentos acoplados a un campo externo. En ausencia de campo, los momentos se orientan al azar (arriba, izquierda). En el seno de un campo eléctrico, los momentos se acoplan a un campo externo con una energía proporcional al campo y al $-\cos(\phi)$ respecto a la orientación del campo externo (abajo, izquierda). En presencia de un campo, los momentos se alinean con este y el sistema se *polariza* (arriba, derecha). Modelo simplificado de dos niveles (abajo, derecha).

Una primer aplicación del formalismo canónico es la descripción de un sistema de dos niveles. En este caso, podemos expresar la función de partición como

$$Z = \sum_n (N_n) \exp\left(-\frac{E_0(N-n)}{kT} - \frac{E_1 n}{kT}\right) = \exp\left(-N \frac{E_0 + E_1}{2kT}\right) \left(\sum e^{\frac{\Delta}{2kT}} + e^{\frac{-\Delta}{2kT}}\right)^N$$

con $\Delta = E_1 - E_0$, y donde usamos la estructura binomial de los términos de la suma original. La energía libre del sistema se expresa entonces

$$F = -kT \ln(Z) = N \times \left(\frac{E_0 + E_1}{2} - kT \ln \left(2 \cosh \left(\frac{\Delta}{2kT} \right) \right) \right)$$

Derivando respecto a T dos veces podemos calcular el calor específico, que resulta

$$c_V = -\frac{T}{N} \frac{\partial^2 F}{\partial T^2} \quad (8)$$

$$= kT \frac{\partial}{\partial T} \left(\ln(2 \cosh(\frac{\Delta}{2kT})) - \frac{\Delta}{2kT} \tanh(\frac{\Delta}{2kT}) \right) \quad (9)$$

$$= -\frac{\Delta}{2T} \left(\tanh(\frac{\Delta}{2kT}) - \tanh(\frac{\Delta}{2kT}) - \frac{\Delta}{2kT} \cosh^{-2}(\frac{\Delta}{2kT}) \right) \quad (10)$$

$$= \frac{\Delta^2}{4kT^2} \cosh^{-2}(\frac{\Delta}{2kT}) = \frac{\Delta^2}{4kT^2} \left(1 - \tanh^2 \left(\frac{\Delta}{2kT} \right) \right) \quad (11)$$

Observamos que el calor específico de este tipo de sistemas se anula en los límites $T \rightarrow 0$ y $T \rightarrow \infty$, presentando un pico para

$$T_{max} = \frac{\Delta}{2kx_0}$$

con x_0 la solución de la ecuación $x_0 \tanh(x_0) = 1$. Este tipo de comportamiento se conoce como *joboba de Schottky*, y es típica de sistemas cuya energía se encuentra acotada tanto inferior como superiormente.

Calculemos ahora la entropía:

$$S = -\frac{\partial F}{\partial T} = kN \left(\ln 2 + \ln \left(\cosh(\frac{\Delta}{2kT}) \right) - \frac{\Delta}{2kT} \tanh \left(\frac{\Delta}{2kT} \right) \right)$$

con lo que la energía toma la forma

$$U = F + TS = N \left(\frac{E_0 + E_1}{2} - \frac{\Delta}{2} \tanh \left(\frac{\Delta}{2kT} \right) \right)$$

Invirtiendo esta relación, podemos obtener la expresión para la temperatura en términos de la energía media:

$$T = \frac{\Delta}{2k \operatorname{arctanh} \left(\frac{2U/N - (E_0 + E_1)}{\Delta} \right)}$$

Introduciendo la variable $u = \frac{2U/N - E_0 - E_1}{\Delta} = \tanh \left(\frac{\Delta}{2kT} \right)$ y usando la identidad $\cosh(x)^{-2} = 1 - \tanh(x)^2$,

$$S = kN \times \left(\ln 2 - \frac{1}{2} \ln(1 - u^2) - \operatorname{arctanh}(u)u \right)$$

Finalmente, expresando la $\operatorname{arctanh}(x)$ en forma logarítmica

$$\operatorname{arctanh}(x) = -\frac{1}{2} \ln \frac{1-x}{1+x}$$

$$S = kN \times \left(\ln 2 - \frac{1}{2} \ln(1 - u^2) + \frac{1}{2} \ln \left(\frac{1-u}{1+u} \right) u \right) \quad (12)$$

$$= kN \times \left(\frac{u+1}{2} \ln \left(\frac{1-u}{1+u} \right) - \ln \left(\frac{1-u}{2} \right) \right) \quad (13)$$

que es equivalente al límite $N \rightarrow \infty$ para la expresión que obtuvimos la clase pasada para la entropía en el ensamble microcanónico.

Paramagnetismo

Un tipo de sistemas que admite una descripción elemental en términos de sistemas de dos niveles son los sistemas paramagnéticos. Un sistema paramagnético está formado por partículas que poseen un momento dipolar permanente \vec{m} , de manera que en presencia de un campo externo \vec{B} tienen una energía

$$U = -\vec{m} \cdot \vec{B} = -mB \cos(\theta)$$

con θ el ángulo entre el momento magnético y el campo externo, y m y B las magnitudes respectivas de estos vectores.

Para sistemas atómicos, el valor típico de la magnitud del momento magnético es del orden del *magnetón de Bohr*

$$m \approx \mu_B = \frac{e\hbar}{2m_e} = 9.27 \times 10^{-24} \text{J/T}$$

En la tabla se enumeran algunos valores típicos para m en diferentes sistemas paramagnéticos:

Substancia	m/μ_B
Oxígeno (O_2)	2.828
Hidrógeno ionizado (H_2^+)	1.73
Hierro +2 ($Fe(II)$)	5.1-5.7
Hierro +3 ($Fe(III)$)	5.7-6.0
Cobre ($Cu(II)$)	1.7-2.2
Níquel ($Ni(II)$)	2.9-3.3

Una simplificación de este modelo consiste en asumir que \vec{m} que admite dos configuraciones: alineada o anti-alineada con un campo externo \vec{B} . De esta manera, θ toma dos posibles valores $\theta_0 = 0$ y $\theta_1 = \pi$, que corresponden a energías $E_0 = -Bm$ y $E_1 = Bm$.

Utilizando los resultados de la sección anterior, y notando que $E_0 + E_1 = 0$ y $\Delta = 2Bm$, encontramos para la energía libre del sistema

$$F = -NkT \ln \left(2 \cosh \left(\frac{mB}{kT} \right) \right)$$

Derivando esta expresión respecto a B , obtenemos

$$\frac{\partial F}{\partial B} = -Nm \tanh \left(\frac{mB}{kT} \right) = -M(B, T)$$

que es (menos) el momento magnético neto del sistema. A temperatura fija, la magnetización total del sistema se orienta con el campo externo, y crece en magnitud desde 0 (en ausencia de campo externo) hasta la magnetización de saturación $|\vec{M}| = M_s = Nm$.

Por otro lado, para temperaturas altas ($kT \gg mB$), el sistema presenta el comportamiento esperable de acuerdo a la Ley de Curie:

$$M \approx \frac{Nm^2 B}{kT} = \frac{C_c B}{T}$$

con $C_c = Nm^2/k$ la *constante de Curie* para el sistema.

En general, podemos expresar la *susceptibilidad magnética* $\chi_M = \frac{\partial M}{\partial B}$ como

$$\chi_M = -\frac{\partial^2 F}{\partial B^2} = \frac{Nm^2}{kT \cosh^2(mB/(kT))}$$

o, utilizando la relación $\cosh^{-2}(x) = 1 - \tanh^2(x)$,

$$\chi_M = \frac{Nm^2}{kT} (1 - \tanh^2(mB/(kT))) = \frac{Nm^2}{kT} - \frac{m}{kT} M = \frac{m}{kT} (M_s - M)$$

El modelo de Langevin



Paul Langevin
1872-1946

El resultado del límite continuo del modelo de paramagneto es el llamado *paramagnetismo de Langevin*. Para construir la función de partición, debemos dividir el espacio de configuraciones (en este caso, las posibles orientaciones espaciales) en elementos de ángulo sólido $\Delta\Omega$. La probabilidad de que un momento magnético esté orientado en la dirección de uno de estos elementos viene dada por

$$p(\vec{m}) = \frac{\exp(\frac{\vec{m} \cdot \vec{B}}{kT}) \Delta\Omega}{Z}$$

con Z la función de partición para un momento individual:

$$Z_1 = \sum \exp(\frac{\vec{m} \cdot \vec{B}}{kT}) \Delta\Omega \rightarrow \int e^{\cos(\theta) \frac{mB}{kT}} d^2\Omega$$

Integrando en coordenadas esféricas, usando la dirección de \vec{B} como dirección polar,

$$Z_1 = 2\pi \int_0^\pi \exp(\frac{mB}{kT} \cos(\theta)) \sin(\theta) d\theta = 2\pi \int_{-1}^1 \exp(\frac{mB}{kT} u) du = 4\pi \frac{\sinh(\frac{mB}{kT})}{\frac{mB}{kT}}$$

Notamos que Z tiende al valor finito 4π en el límite de $mB \ll kT$ pero diverge para $T \rightarrow 0$. Naturalmente, al fijar $\Delta\Omega$ el valor máximo que puede tomar Z es $\frac{4\pi}{\Delta\Omega}$.

A partir de Z_1 , podemos construir la energía libre para un sistema de N momentos

$$F = -NkT \ln(Z) = -NkT \ln\left(4\pi \frac{\sinh(\frac{mB}{kT})}{\frac{mB}{kT}}\right)$$

El momento magnético del sistema se expresa como

$$M = -\frac{\partial F}{\partial B} = \frac{Nm}{kT} L\left(\frac{mB}{kT}\right)$$

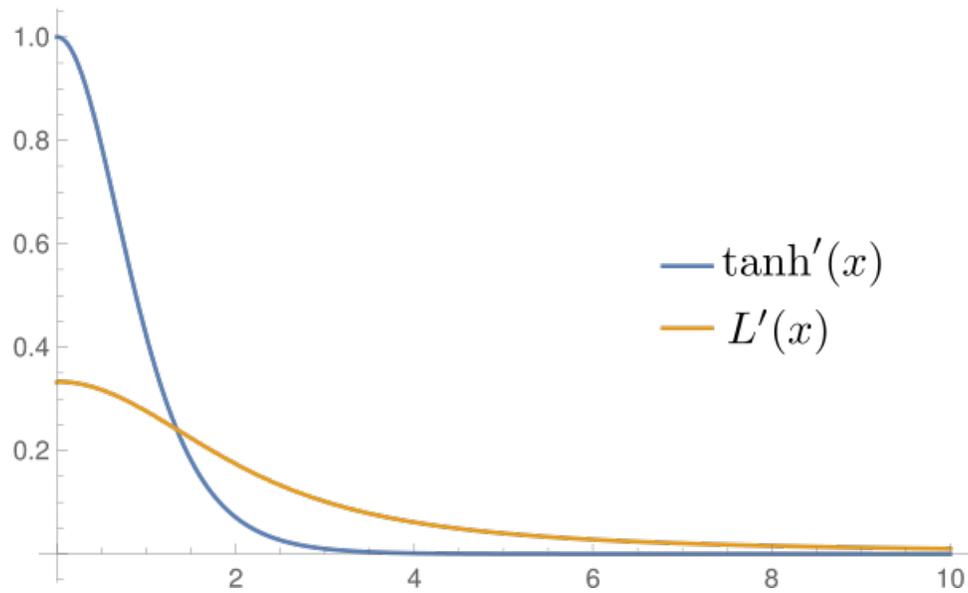
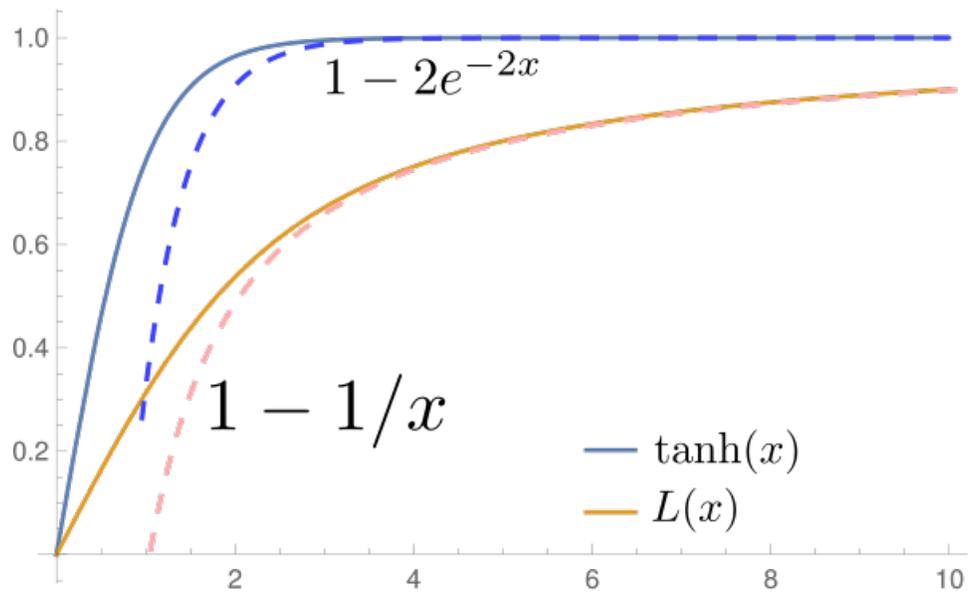


Figure 4: Comparación entre la $\tanh(x)$ y la función de Langevin $L(x)$, y sus respectivas derivadas. Observamos que el comportamiento global es semejante, con una dependencia lineal para altas temperaturas (consistente con la ley de Curie), y saturación en el límite de bajas temperaturas. La diferencia sustancial se encuentra en el comportamiento asintótico a bajas temperaturas: para el sistema de dos niveles, la convergencia es exponencial, mientras que para la Langevin va como T^2 .

con

$$L(x) = \coth(x) - \frac{1}{x}$$

la *Función de Langevin*. Observamos que la función de Langevin tiene un comportamiento muy semejante a la $\tanh(x)$: Es lineal en x para valores pequeños, mientras que para $x \gg 1$, $L(x) \approx \tanh(x) \rightarrow 1$. La diferencia es que la pendiente inicial de $L(x)$ es $1/3$, y que en general es una función que crece más lentamente.

De manera análoga, también podemos calcular la susceptibilidad magnética como

$$\chi_M = \frac{Nm^2}{k^2T^2} L'\left(\frac{mB}{kT}\right)$$

que a campo $B = 0$ resulta ser $1/3$ de la susceptibilidad predicha por el modelo de dos niveles.

Por otro lado, el calor específico resulta ser

$$c_V = -\frac{T}{N} \frac{\partial^2}{\partial T^2} F \quad (14)$$

$$= T \frac{\partial}{\partial T} \left(-k \ln\left(\frac{\sinh(mB/(2kT))}{mB/(2kT)}\right) + \frac{mB}{2kT} kL(mB/(2kT)) \right) \quad (15)$$

$$= \frac{m^2 B^2}{4kT^2} L'\left(\frac{mB}{kT}\right) \quad (16)$$

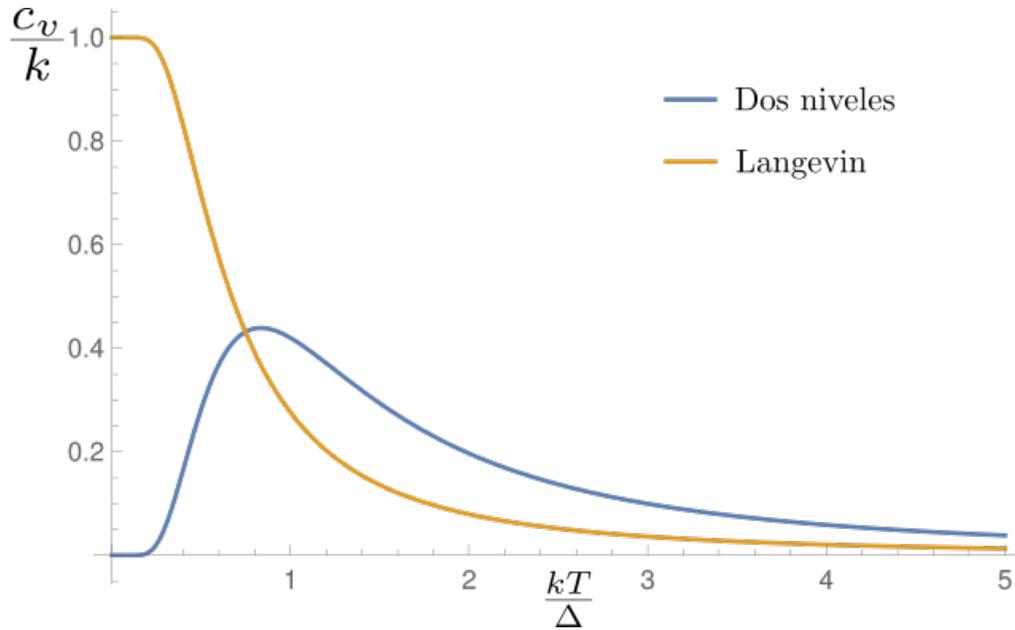


Figure 5: Comparación del comportamiento del calor específico en ambos modelos. En el modelo continuo, a bajas temperaturas el calor específico tiende a un valor finito, mientras que en el caso discreto se anula. Para altas temperaturas, el comportamiento es cuadrático en ambos casos, con diferente curvatura.