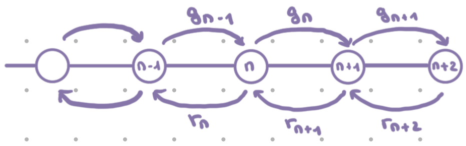
CONTROL 1 (2022)

PROCESOS ONE-STEP

Os procesos one-step, tamén chamados de xeración-recombinación ou nacemento-morte, son procesos en tempo continuo que toman valores enteiros, n, e só están permitidos saltos entre estados adxacentes.



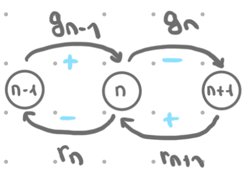
Neste esquema xeral encaixan procesos como o tunneling de electróns, procesos de morte-nacemento, crecemento superficial de capas atómicas, desintegración nuclear, etc., e poden ser divididos en lineais, non lineais ou camiños aleatorios dependendo de si as probabilidades de transición g_n e r_n son funcións lineais, non lineais ou constantes de n, respectivamente.

1) Escríbase a ecuación maestra de evolución da probabilidade do estado n, $\dot{p}_n(t)$, para o proceso xeral da figura.

$$\dot{P}_n(t) = \frac{dp_n(t)}{dt} = \sum_m (\underbrace{\omega_{mn} P_m}_{\dot{P}_n^+(t)} - \underbrace{\omega_{nm} P_n}_{\dot{P}_n^-(t)})$$

Vexamos os termos que aumentan a probabilidade e os que a diminúen.

Para o estado n, por exemplo, os procesos que aumentan a probabilidade son g_{n-1} e r_{n+1}, e os que a diminúen g_n e r_n:



- $\dot{P}_n^+(t) = g_{n-1} P_{n-1} + r_{n+1} P_{n+1}$

- $\dot{P}_n^-(t) = g_n P_n + r_n P_n$

Polo que a ecuación maestra será: $\dot{P}_n(t) = g_{n-1} P_{n-1} + r_{n+1} P_{n+1} - g_n P_n - r_n P_n$

$$\dot{P}_n(t) = g_{n-1} P_{n-1} + r_{n+1} P_{n+1} - (g_n + r_n) P_n$$

2) Escríbase a ecuación maestra para o caso dun proceso de Poisson ($g_n = \lambda$, $r_n = 0$), e

demóstrese que a solución é da forma:

$$P_n(t) = \frac{(\lambda t)^n}{n!} e^{-\lambda t}$$

Que $r_n = 0$ indicamos que todas as transicións a estados de n menor son nulas, polo que só se aumenta de maneira igual ($g_n = \lambda = cte.$) para todos os estados.

Temos que comprobar daquela que o $P_n(t)$ proposto no enunciado é solución da ecuación maestra, que neste caso sería:

$$\dot{P}_n(t) = \lambda P_{n-1} - \lambda P_n = \lambda (P_{n-1} - P_n)$$

Imos derivar daquela a ecuación de Poisson $P_n(t) = \frac{(\lambda t)^n}{n!} e^{-\lambda t}$

$$\frac{dP_n(t)}{dt} = \frac{\lambda^n n t^{n-1}}{n!} e^{-\lambda t} + \frac{(\lambda t)^n}{n!}(-\lambda) e^{-\lambda t} = \lambda \underbrace{\frac{(\lambda t)^{n-1}}{(n-1)!} e^{-\lambda t}}_{P_{n-1}} - \lambda \underbrace{\frac{(\lambda t)^n}{n!} e^{-\lambda t}}_{P_n}$$

E polo tanto: $\boxed{\frac{dP_n(t)}{dt} = \lambda (P_{n-1} + P_n)}$

3) Un proceso de desintegración nuclear con probabilidade de transición por unidade de tempo γ pode describirse a partir de probabilidades de transición $g_n = 0$, $r_n = \gamma n$. Escríbase a ecuación maestra para este caso. A partir deste resultado, obtéñase e resólvase a evolución temporal do número medio de núcleos na mostra:

$$\langle N(t) \rangle = \sum_{n=0}^{\infty} n P_n(t)$$

Ecuación maestra: $\dot{P}_n(t) = \gamma(n+1) P_{n+1} - \gamma n P_n$

$$\frac{d\langle N(t)\rangle}{dt} = \sum_{n=0}^{\infty} n \frac{dP_n(t)}{dt} = \sum_{n=0}^{\infty} n \left[\gamma(n+1) P_{n+1} - \gamma n P_n\right] = \gamma \sum_{n=0}^{\infty} n(n+1) P_{n+1} - \gamma \sum_{n=0}^{\infty} n^2 P_n$$

Facendo un cambio $n' = n+1$:

$$\frac{d\langle N(t)\rangle}{dt} = \gamma \underbrace{\sum_{n'=1}^{\infty} (n'-1) n' P_{n'}}_{\text{Como para } n=0 \text{ isto vale cero, podemos empezar en } n=0} - \gamma \sum_{n=0}^{\infty} n^2 P_n = \gamma \sum_{n'=0}^{\infty} (n'-1) n' P_{n'} - \gamma \sum_{n=0}^{\infty} n^2 P_n$$

$$\frac{d\langle N(t)\rangle}{dt} = \gamma \sum_{n=0}^{\infty} \left[\cancel{n^2} - n - \cancel{n^2}\right] P_n = -\gamma \sum_{n=0}^{\infty} n P_n = -\gamma \langle N(t) \rangle \Rightarrow \frac{d\langle N(t)\rangle}{dt} = -\gamma \langle N(t)\rangle$$

Resolvéndoa: $\langle N(t)\rangle = N_0 e^{-\gamma t}$

4) Non o preguntaba no exame pero explicouno en clase: Proceso autocatalítico.

$$X \underset{K_p}{\overset{K_r}{\rightleftharpoons}} 2X$$

K : coeficientes de equilibrio $\begin{cases} K_r: \text{reactivos} \\ K_p: \text{produtos} \end{cases}$

- g_n (reactivos → produtos) $= K_r \cdot n$
- r_n (produtos → reactivos) $= K_p \cdot \overbrace{n(n-1)}^{\text{Téñense que formar en par}}$

$$\dot{P}_n(t) = K_r(n-1)P_{n-1} + K_p(n+1)n\,P_{n+1} - K_r n P_n - K_p n(n-1)P_n$$

Calculando a evolución temporal:

$$\sum_{n=0}^{\infty} n\dot{p}_n(t) = K_r \sum_{n=0}^{\infty} nP_n - K_p \sum_{n=0}^{\infty} n(n-1)P_n$$

Aprox. campo medio

$$\frac{d\langle n\rangle}{dt} = K_r\langle n\rangle - K_p\langle n(n-1)\rangle \simeq K_r\langle n\rangle - K_p\langle n\rangle^2$$

DEFECTOS INTERSTICIAIS

Consideremos un cristal illado con N átomos indistinguibles que poden ocupar os nodos dunha rede, e o mesmo número de intersticios accesibles entre eles. Sexa ϵ_0 a enerxía dun átomo nunha posición da rede e ϵ a súa enerxía nunha posición intersticial. Nun estado con n átomos en posicións intersticiais:

a) Cal é a enerxía interna do cristal?

$$E = (N-n)\epsilon_0 + n\epsilon \quad \Rightarrow \quad E = N\epsilon_0 + n(\epsilon - \epsilon_0)$$

b) Cal é a entropía do sistema nese estado, S_n? Calcúlese S_n para estados con $n \gg 1$.

Ppo. de Boltzman: $S_n = K_B \ln(\Gamma_n)$

Como son número de estados nun nivel, o que buscamos é cantos estados hai que teñen enerxía $n\epsilon$, polo que temos que traballar coa densidade de estados.

$$S_n \simeq k_B \ln(g_n) \quad \Leftarrow \quad g_n = \underbrace{\binom{N}{n}}_{\substack{\text{Átomos que}\\ \text{pasan aos}\\ \text{intersticios}}} \underbrace{\binom{N}{n}}_{\substack{\text{De cantas formas}\\ \text{podo colocar os } n\\ \text{átomos en } N \text{ intersticios}}} = \binom{N}{n}^2$$

$$S_n \simeq k_B\, 2 \ln\binom{N}{n} = k_B\, 2 \ln \frac{N!}{n!(N-n)!} = 2k_B\left[\ln(N!) - \ln[n!(N-n)!]\right] =$$

$$= 2k_B\left[\ln(N!) - \ln(n!) - \ln[(N-n)!]\right] \underset{\text{Stirling } (N, n \gg 1)}{=} 2k_B\left[N\ln(N) - \cancel{N} - n\ln(n) + \cancel{n} - (N-n)\ln(N-n) + \cancel{(N-n)}\right]$$

$$\boxed{S_n \simeq 2k_B\left[N\ln(N) - n\ln(n) - (N-n)\ln(N-n)\right]}$$

c) Cantos átomos en posicións intersticiais hai no sólido en equilibrio a unha determinada temperatura T? (Nota: pode ser útil minimizar a enerxía libre de Helmholtz respecto a n).

$$F_n = E_n - TS_n = N\epsilon_0 + n(\epsilon - \epsilon_0) - 2k_BT\left[N\ln(N) - n\ln(n) - (N-n)\ln(N-n)\right]$$

$$\frac{\partial F_n}{\partial n} = 0 \quad \Rightarrow \quad (\epsilon - \epsilon_0) - 2k_BT\left[-\ln(n) - \cancel{n}\frac{1}{\cancel{n}} + \ln(N-n) - \cancel{(N-n)}\cdot\frac{-1}{\cancel{(N-n)}}\right] = 0$$

$$(\epsilon - \epsilon_0) - 2k_BT\left[-\ln(n) - \cancel{1} + \ln(N-n) + \cancel{1}\right] = 0 \quad \Rightarrow \quad \epsilon - \epsilon_0 = 2k_BT\left[\ln(N-n) - \ln(n)\right]$$

$$\frac{\epsilon - \epsilon_0}{2k_BT} = \ln\left(\frac{N-n}{n}\right) \quad \Rightarrow \quad \frac{N-n}{n} = e^{\frac{\epsilon - \epsilon_0}{2k_BT}} \quad \Rightarrow \quad \boxed{n = \frac{N}{e^{\frac{(\epsilon - \epsilon_0)\beta}{2}} + 1}}$$