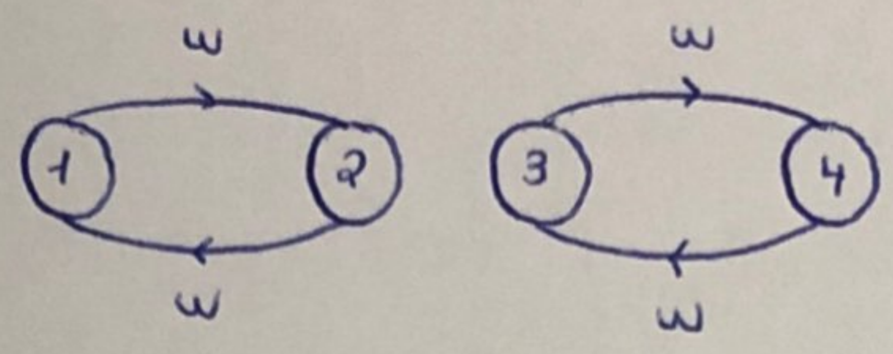
MECÁNICA ESTADÍSTICA

CONTROL 1 2025

1. Considérese un sistema con 4 estados no degenerados $i = 1, 2, 3, 4$ y con probabilidades de transición por unidad de tiempo $w_{12} = w_{21} = w_{34} = w_{43} = w$ y $w_{ij} = 0$ para los demás casos.

- (a) Obténgase la ecuación maestra para la evolución temporal de las probabilidades de ocupación de los estados $P_1(t)$, $P_2(t)$, $P_3(t)$ y $P_4(t)$. Escríbase también la matriz de probabilidad de transición por unidad de tiempo. [3 puntos]

Nuestro sistema es el siguiente:



Planteamos la ecuación maestra:

$$\frac{dP_i(t)}{dt} = \sum_{m \neq i} \left(w_{mi} P_m(t) - w_{im} P_i(t) \right) \Rightarrow \begin{cases} \dot{P}_1(t) = w(P_2 - P_1) \\ \dot{P}_2(t) = w(P_1 - P_2) \\ \dot{P}_3(t) = w(P_4 - P_3) \\ \dot{P}_4(t) = w(P_3 - P_4) \end{cases} \quad \frac{d}{dt}\begin{pmatrix} P_1 \\ P_2 \\ P_3 \\ P_4 \end{pmatrix} = A \begin{pmatrix} P_1 \\ P_2 \\ P_3 \\ P_4 \end{pmatrix}$$

$$A = \begin{pmatrix} -w & w & 0 & 0 \\ w & -w & 0 & 0 \\ 0 & 0 & -w & w \\ 0 & 0 & w & -w \end{pmatrix}$$

- (b) Calcúlese la familia de estados estacionarios del sistema $\vec{P}^{est}(a)$, siendo $a \leq 1/2$ la probabilidad de ocupación del estado 1 en el estado estacionario. ¿Por qué existe más de un estado estacionario? [3 puntos]

Estados estacionarios: $\dfrac{d\vec{P}}{dt} = A\vec{P} = 0$

$$\begin{pmatrix} -w & w & 0 & 0 \\ w & -w & 0 & 0 \\ 0 & 0 & -w & w \\ 0 & 0 & w & -w \end{pmatrix} \begin{pmatrix} P_1 \\ P_2 \\ P_3 \\ P_4 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 0 \\ 0 \\ 0 \\ 0 \end{pmatrix} \xrightarrow[P_3 = P_4 = p]{P_1 = P_2 = a} \vec{P}(a) = \begin{pmatrix} a \\ a \\ p \\ p \end{pmatrix}$$

$$\sum_{i=1}^{4} P_i = 1 \Rightarrow 2a + 2p = 1 \; ; \; p = 1/2 - a$$

$$\vec{P}(a) = \begin{pmatrix} a \\ a \\ 1/2 - a \\ 1/2 - a \end{pmatrix}$$

• (c) Calcúlese la entropía del estado estacionario en función de a. ¿Cuál es el valor máximo de la entropía y para qué microestado estacionario se alcanza? ¿En qué condiciones se podría alcanzar dicho valor máximo? [4 puntos]

$$S = -K_B \sum_i P_i(a) \ln P_i(a) = -K_B \left[a\ln a + a\ln a + (1/2 - a)\ln(1/2 - a) + (1/2 - a)\ln(1/2 - a) \right] =$$

$$= -2K_B \left[a\ln a + (1/2 - a)\ln(1/2 - a) \right]$$

Para que la entropía sea máxima:

$$\frac{dS}{da} = 0 \Rightarrow -2K_B \left[\ln a + \cancel{1} - \ln(1/2 - a) - \cancel{1} \right] = -2K_B \left[\ln a - \ln(1/2 - a) \right] = 0 \Rightarrow a - 1/2 + a = 2a - 1/2 = 0$$

La entropía será máxima cuando $a = 1/4$. Su valor será:

$$S(a = 1/4) = -2K_B \left[(1/4)\ln(1/4) + (1/2 - 1/4)\ln(1/2 - 1/4) \right] = -2K_B \left[2(1/4)\ln(1/4) \right] = -K_B \left[\overset{0}{\cancel{\ln(1)}} - \ln(4) \right] = K_B \ln(4)$$

▶ 2. Consideramos un sistema de dos niveles con energías $E_1 = -\varepsilon$ y $E_2 = \varepsilon$ en una situación física en la que se fija su energía media $\bar{E}$. Utilizando el principio de entropía máxima de Jaynes:

• (a) Escríbase la entropía, constrúyase el lagrangiano del sistema y obténgase la distribución de probabilidad de ocupación de los niveles P_1 y P_2. [4 puntos]

$E_2 = \varepsilon$

$E_1 = -\varepsilon$

Estamos en el caso de la colectividad canónica con las siguientes restricciones:

$$\sum_i P_i = 1 \quad ; \quad \sum_i P_i E_i = \bar{E} \qquad i = 1, 2$$

$$S = -K_B \sum_i P_i \ln P_i \quad \Rightarrow \quad L = S + \alpha' \sum_i P_i + \beta' \sum_i P_i E_i$$

Tomando $\alpha' = -K_B \alpha$ y $\beta' = -K_B \beta$:

$$\delta S = 0 \Leftrightarrow \delta L = 0 \quad ; \quad \delta L = -K_B \left[\ln P_i + 1 + \alpha + \beta E_i \right] \delta P_i = 0 \Rightarrow P_i = e^{-1-\alpha} e^{-\beta E_i} \quad \begin{cases} P_1 = e^{-1-\alpha} e^{-\beta E_1} = e^{-1-\alpha} e^{\beta\varepsilon} \\ P_2 = e^{-1-\alpha} e^{-\beta E_2} = e^{-1-\alpha} e^{-\beta\varepsilon} \end{cases}$$

• (b) Determínense los valores de los multiplicadores de Lagrange en función de ε y $\bar{E}$. [6 puntos]

$$\sum_{i=1}^{2} P_i = 1 = e^{-1-\alpha}\left(e^{\beta\varepsilon} + e^{-\beta\varepsilon}\right) = 2e^{-1-\alpha}\cosh(\beta\varepsilon) \Rightarrow e^{-1-\alpha} = \frac{1}{2\cosh(\beta\varepsilon)} \quad ; \quad -1-\alpha = \ln\left(\frac{1}{2\cosh(\beta\varepsilon)}\right) = -\ln(2\cosh(\beta\varepsilon))$$

$$\alpha = \ln(2\cosh(\beta\varepsilon)) - 1$$

$$\sum_{i=1}^{2} P_i E_i = -\varepsilon e^{-1-\alpha}\left(e^{\beta\varepsilon} - e^{-\beta\varepsilon}\right) = -\varepsilon \frac{2\,\mathrm{senh}(\beta\varepsilon)}{2\cosh(\beta\varepsilon)} = -\varepsilon\,\mathrm{tgh}(\beta\varepsilon) = \bar{E} \Rightarrow \beta = \frac{-1}{\varepsilon}\,\mathrm{arctgh}(\bar{E}/\varepsilon) = \frac{-1}{2\varepsilon}\ln\left|\frac{1 + \bar{E}/\varepsilon}{1 - \bar{E}/\varepsilon}\right|$$