Física Teórica 3 — segundo cuatrimestre de 2023

Guía 3: ecuaciones maestras

■ **Proceso binario III**. Esta es la versión continua de los problemas 2 y 3. Considere un proceso estocástico $X(t)$ que puede tomar los valores $\mathbf{a}$ y $\mathbf{b}$. Las probabilidades de transición por unidad de tiempo son $W_{ab} = A$, y $W_{ba} = B$. Sean

$$p_a(t) = p[X(t) = a], \qquad p_b(t) = p[X(t) = b]. \tag{1}$$

a) Escriba la ecuación maestra y encuentre $p_i(t)$ para $t \geqslant 0$ con una condición inicial arbitraria en $t = 0$. ¿Cuál es la distribución de equilibrio?

b) La variable $Z(X)$ es 0 si $X = a$ y 1 si $X = b$. Calcule la función de autocorrelación

$$r(t, \tau) = \langle Z(t) Z(t+\tau) \rangle\,, \tag{2}$$

con $0 \leqslant t$ y $0 \leqslant \tau$. Analice el límite $t \to \infty$.

■ **Solución**. Antes de resolver el problema propiamente dicho, recordemos cómo aparece la ecuación maestra. Consideremos un proceso con un conjunto numerable de estados. Puesto que el objetivo es encontrar una ecuación diferencial para $p_m(t)$, lo natural es empezar por escribir $p_m(t + \delta t)$. En general, la probabilidad de estar en el estado m a tiempo $t + \delta t$ es

$$p_m(t+\delta t) = \sum_{n \neq m} p(m, t+\delta t \,|\, n, t) p_n(t) + p(m, t+\delta t \,|\, m, t) p_m(t). \tag{3}$$

Esta ecuación es exacta. Por comodidad separamos el término diagonal. El objeto fundamental son las probabilidades de transición por unidad de tiempo, W_{nm}. Si el sistema está tiempo t en el estado n, la probabilidad de que esté en el estado $m \neq n$ a tiempo $t + \delta t$ es

$$p(m, t+\delta t \,|\, n, t) = W_{nm} \delta t + \mathcal{O}\big(\delta t^2\big)\,, \qquad n \neq m. \tag{4}$$

Supondremos que el proceso es estacionario, de manera que las probabilidades de transición W_{nm} no dependen del tiempo. Debido a que las probabilidades deben sumar uno,

$$p(m, t+\delta t \,|\, m, t) = 1 - \sum_{n \neq m} p(n, t+\delta t \,|m, t) = 1 - \sum_{n \neq m} W_{mn} \delta t + \mathcal{O}\big(\delta t^2\big)\,. \tag{5}$$

Luego, la Ec. (3) se lee como

$$p_m(t+\delta t) = \sum_{n \neq m} W_{nm} p_n(t) \delta t + \Bigg(1 - \sum_{n \neq m} W_{mn} \delta t\Bigg) p_m(t) + \mathcal{O}\big(\delta t^2\big)\,. \tag{6}$$

Reagrupando términos y tomando el límite cuando $\delta t \to 0$, obtenemos la ecuación maestra,

$$\frac{dp_m}{dt} = \sum_{n \neq m} \Big(W_{nm} p_n - W_{mn} p_m\Big). \tag{7}$$

Aunque la probabilidad de transición por unidad de tiempo W_{mm} no está definida, a los efectos de la ecuación maestra podemos darle convencionalmente cualquier valor y extender la suma sobre todo n,

$$\frac{dp_m}{dt} = \sum_n \Big(W_{nm} p_n - W_{mn} p_m \Big). \tag{8}$$

Sea cual sea el valor de W_{mm}, en la sumatoria el término con $n = m$ se cancela. Por otro lado, es fácil verificar que la probabilidad total se conserva:

$$\frac{d}{dt}\Big(\sum_m p_m \Big) = \sum_m \frac{dp_m}{dt} = \sum_{n,m} \Big(W_{nm} p_n - W_{mn} p_m \Big) = 0. \tag{9}$$

En el proceso binario, hay sólo dos estados y

$$W_{ab} = A, \qquad W_{ba} = B. \tag{10}$$

Obtenemos así dos ecuaciones,

$$\begin{aligned} \frac{dp_a}{dt} &= -Ap_a + Bp_b, \\ \frac{dp_b}{dt} &= Ap_a - Bp_b. \end{aligned} \tag{11}$$

Si existe una distribución de equilibrio, debe cumplirse

$$Ap_a - Bp_b = 0. \tag{12}$$

Como, además, $p_a + p_b = 1$, la distribución de equilibrio es

$$p_a = \frac{B}{A+B} \equiv P_a, \qquad p_b = \frac{A}{A+B} \equiv P_b. \tag{13}$$

Debido a que se trata de un sistema lineal, para resolver las Ecs. (11) podríamos emplear un método matricial. Sin embargo, debido a que sólo hay dos estados y $p_a + p_b = 1$, es más directo, por ejemplo, eliminar p_b en términos de p_a, con lo que resulta

$$\frac{dp_a}{dt} = B - (A+B)p_a = -(A+B)\left(p_a - P_a\right). \tag{14}$$

La solución es inmediata,

$$p_a(t) = P_a + \big[p_a(0) - P_a\big] e^{-\lambda t}, \tag{15}$$

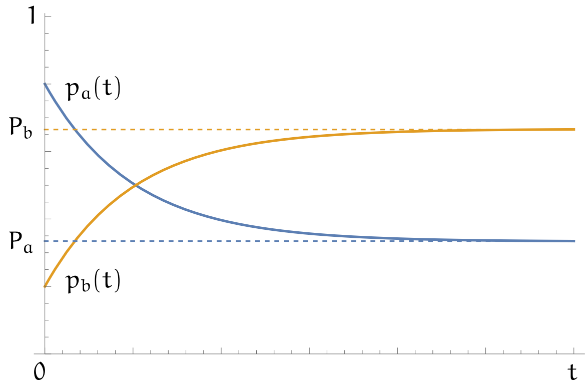
donde

$$\lambda = A + B. \tag{16}$$

Además, mediante la simple sustitución de $\mathbf{a}$ por $\mathbf{b}$ y de A por B,

$$p_b(t) = P_b + \big[p_b(0) - P_b\big]e^{-\lambda t}. \tag{17}$$

Vemos que para $t \to \infty$, las probabilidades tienden a sus valores de equilibrio P_a y P_b, independientemente de la condición inicial. La figura muestra una evolución típica.



En los problemas de mecánica, por ejemplo, si no hay disipación, saben que si encuentran una solución $\mathbf{r}_i(t)$ de las ecuaciones de movimiento, sujeta a ciertas condiciones iniciales en $t = 0$, entonces la solución puede usarse tanto para $t \geqslant 0$ como para $t < 0$. En cambio, las soluciones de la ecuación maestra, con condiciones iniciales en $t = 0$, aunque estén bien definidas para todo t, sólo son aplicables para $t \geqslant 0$.

El último ítem del problema pide calcular el siguiente valor medio

$$r(t,\tau) = \langle Z(t)Z(t+\tau)\rangle\,, \tag{18}$$

donde Z es una variable aleatoria que toma los valores 0 y 1, dependiendo de si el proceso está en el estado $\mathbf{a}$ o $\mathbf{b}$. Se entiende que $\tau \geqslant 0$. La verdadera dificultad del ejercicio radica en entender qué es lo que se está pidiendo calcular. La cuenta, al final de todo, es trivial.

En general, una variable aleatoria es una función del estado del proceso. En el caso de la variable aleatoria Z,

$$Z(a) = 0, \qquad Z(b) = 1. \tag{19}$$

Como el estado del proceso es una función del tiempo, la propia variable Z puede considerarse una función del tiempo. El valor medio dado por la Ec. (18) pertenece a una clase más general. Dadas n variables aleatorias, $x_1, \ldots, x_n$, y una función f de n variables, definimos el valor medio de $f\big(x_1(t_1), \ldots, x_n(t_n)\big)$ como

$$\Big\langle f\big(x_1(t_1), \ldots, x_n(t_n)\big)\Big\rangle = \sum_{i_1,\ldots,i_n \in \Omega} f\big(x_1(i_1), \ldots, x_n(i_n)\big)\; p(i_1, t_1; \ldots; i_n, t_n)\,. \tag{20}$$

Esto define el valor medio de una función de n puntos. En el caso particular de la Ec. (18),

$$\langle Z(t)Z(t+\tau)\rangle = \sum_{i,j\in\{a,b\}} Z(i)Z(j)\; p(j, t+\tau; i, t). \tag{21}$$

La probabilidad conjunta que aparece en esta ecuación es

$$p(j, t+\tau; i, t) = p(j, t+\tau \,|\, i, t) p_i(t). \tag{22}$$

Debido a que $Z(a) = 0$, hay un sólo término distinto de cero en la sumatoria de la Ec. (21),

$$r(t, \tau) = p(b, t+\tau \,|\, b, t) p_b(t). \tag{23}$$

Para evaluar la probabilidad condicional, como el proceso es estacionario,

$$p(j, t+\tau \,|\, i, t) = p(j, \tau \,|\, i, 0). \tag{24}$$

La probabilidad de que el sistema esté en el estado j a tiempo τ dado que estaba en el estado i a tiempo $t = 0$ es simplemente la probabilidad $p_j(\tau)$ que calculamos antes, tomando como condición inicial $p_i(0) = 1$. En especial, usando la Ec. (17),

$$p(b, \tau \,|\, b, 0) = P_b + P_a e^{-\lambda\tau}. \tag{25}$$

Luego,

$$r(t, \tau) = \Big(P_b + P_a e^{-\lambda\tau}\Big)\Big\{P_b + \big[p_b(0) - P_b\big] e^{-\lambda t}\Big\}. \tag{26}$$

Tomando el límite $t \to \infty$, la dependencia con la condición inicial desaparece y obtenemos la función de autocorrelación para tiempos largos:

$$r_{eq}(\tau) = \lim_{t\to\infty} r(t, \tau) = \Big(P_b + P_a e^{-\lambda\tau}\Big) P_b. \tag{27}$$

Si $Z(t+\tau)$ fuera independiente de $Z(t)$, deberíamos obtener

$$r(t, \tau) = \langle Z(t) \rangle \langle Z(t+\tau) \rangle . \tag{28}$$

El valor medio de $Z(t)$ es

$$\langle Z(t) \rangle = Z(a) p_a(t) + Z(b) p_b(t) = p_b(t). \tag{29}$$

Luego, siempre en el hipotético caso de que $Z(t+\tau)$ fuera independiente de $Z(t)$,

$$r(t, \tau) = p_b(t) p_b(t+\tau). \tag{30}$$

Para tiempos largos, sería

$$r_{eq}(\tau) = P_b^2. \tag{31}$$

El hecho de que en realidad hayamos obtenido la expresión (27) significa que los valores de $Z(t)$ y $Z(t+\tau)$ no son independientes, lo que no es nada asombroso. Cuando, a su vez, $\tau \to \infty$, la expresión (27) tiende a P_b^2, que es lo que uno espera intuitivamente.

■ **Problema 10**. Un recipiente tiene una pequeña abertura que lo conecta con la atmósfera. Si hay n partículas de gas en el recipiente, la probabilidad por unidad de tiempo de que una partícula escape a la atmósfera es n/Ω. La probabilidad por unidad de tiempo de que una partícula entre al recipiente es ρ.

a) Escriba la ecuación maestra para la probabilidad $p_n(t)$ de encontrar n partículas en el recipiente a tiempo t.

b) Verifique que la probabilidad total se conserva, $\sum_n \dot{p}_n(t) = 0$. (La insistencia en este tipo de verificación se debe a que permite detectar errores tempranamente).

c) Escriba la ecuación diferencial que satisface la función generatriz $F(z,t)$. Verifique que la solución puede escribirse como $F(z,t) = e^{\alpha z} f\left[(1-z)e^{-t/\Omega}\right]$, y encuentre α.

d) Escriba la solución $F(z,t)$ si la condición inicial es $F(z,0) = F_0(z)$.

e) Encuentre la probabilidad $P_n = \lim_{t\to\infty} p_n(t)$ y el número medio de partículas $N = \lim_{t\to\infty} \langle n(t) \rangle$ en el equilibrio. Verifique que el proceso satisface la condición de balance detallado.

f) Encuentre $F(z,t)$ si en $t = 0$ el número de partículas en el recipiente es $n = 0$. Obtenga $p_n(t)$ y muestre que se trata de una distribución de Poisson.

■ **Solución**. El estado del sistema se especifica mediante el número de partículas en el recipiente, $n = 0, 1, \ldots$ El sistema sólo puede hacer transiciones entre estados que difieren a lo sumo en una partícula. La ecuación maestra es

$$\frac{dp_n}{dt} = W_{n-1,n}\, p_{n-1} + W_{n+1,n}\, p_{n+1} - (W_{n,n+1} + W_{n,n-1})\, p_n. \tag{32}$$

Explícitamente,

$$\frac{dp_n}{dt} = \rho\, p_{n-1} + \frac{n+1}{\Omega}\, p_{n+1} - \left(\rho + \frac{n}{\Omega}\right) p_n. \tag{33}$$

Podemos adoptar la convención de que $p_n = 0$ para $n < 0$. Eso es consistente con la ecuación anterior. En efecto, si $n < 0$, sería

$$\frac{dp_n}{dt} = \frac{n+1}{\Omega}\, p_{n+1}. \tag{34}$$

Si $n = -1$, esto es cero automáticamente, porque $n + 1 = 0$. Por otro lado, si $n < -1$, es $n + 1 < 0$ y $p_{n+1} = 0$ por definición. En definitiva, si $n < 0$,

$$\frac{dp_n}{dt} = 0, \tag{35}$$

de modo que si inicialmente $p_n(0) = 0$ para $n < 0$, será $p_n(t) = 0$ para todo t.

Es fácil verificar que la suma de las probabilidades se conserva. A partir de la Ec. (33), sumando sobre n, obtenemos

$$\begin{aligned}\sum_n \frac{dp_n}{dt} &= \frac{d}{dt}\Big(\sum_n p_n\Big)\\ &= \rho\Big(\sum_n p_{n-1} - \sum_n p_n\Big) + \frac{1}{\Omega}\Big[\sum_n (n+1)p_{n+1} - \sum_n np_n\Big] = 0.\end{aligned} \tag{36}$$

Las sumas se extienden aquí a todos los enteros. Las cancelaciones ocurren porque podemos desplazar las variables de sumación sin alterar los límites de las sumatorias,

$$\begin{aligned}\sum_n p_{n-1} &\overset{n=m+1}{=} \sum_m p_m,\\ \sum_n (n+1)p_{n+1} &\overset{n=m-1}{=} \sum_m mp_m.\end{aligned} \tag{37}$$

Aquí se ve la ventaja de definir p_n aun para $n < 0$, extendiendo el conjunto de estados a todos los enteros.

Para resolver la Ec. (33), introduciremos la función generatriz,

$$F(z,t) = \sum_n p_n(t)z^n. \tag{38}$$

Para ver qué ecuación satisface esta función, multipliquemos la Ec. (33) por z^n y sumemos sobre todos los enteros,

$$\sum \frac{dp_n}{dt}z^n = \rho\sum_n p_{n-1}z^n + \frac{1}{\Omega}\sum_n (n+1)p_{n+1}z^n - \rho\sum_n p_n z^n - \frac{1}{\Omega}\sum_n np_n z^n. \tag{39}$$

Pero

$$\begin{aligned}&\sum_n \frac{dp_n}{dt}z^n = \frac{\partial F}{\partial t},\\ &\sum_n p_{n-1}z^n = \sum_n p_n z^{n+1} = zF,\\ &\sum_n (n+1)p_{n+1}z^n = \sum_n np_n z^{n-1} = \frac{\partial F}{\partial z},\\ &\sum_n p_n z^n = F,\\ &\sum_n np_n z^n = z\frac{\partial F}{\partial z}.\end{aligned} \tag{40}$$

La Ec. (39) se lee entonces como

$$\frac{\partial F}{\partial t} = (1-z)\left(\frac{1}{\Omega}\frac{\partial F}{\partial z} - \rho F\right). \tag{41}$$

Existe un método general para resolver este tipo de ecuaciones, llamado el *método de las características*. Pueden consultarlo en el capítulo 5 del libro de Reichl. Sin embargo, podemos ensayar también el método de separación de variables. Para eso, buscaremos una solución que sea una superposición de soluciones de la forma

$$F(z,t) = Z(z)T(t). \tag{42}$$

Reemplazando en la Ec. (41),

$$ZT' = \frac{1}{\Omega}(1-z)\left(Z'T - \rho\Omega ZT\right). \tag{43}$$

Dividiendo por ZT,

$$\Omega\frac{T'}{T} = (1-z)\left(\frac{Z'}{Z} - \rho\Omega\right). \tag{44}$$

Ahora bien, una función de t sólo puede ser igual a una función de z si ambas funciones son constantes. Es decir,

$$\begin{aligned} \Omega\frac{T'}{T} &= -\lambda, \\ (1-z)\left(\frac{Z'}{Z} - \rho\Omega\right) &= -\lambda. \end{aligned} \tag{45}$$

Estas ecuaciones se resuelven inmediatamente,

$$\begin{aligned} T(t) &= T_0 e^{-\lambda t/\Omega}, \\ Z(t) &= Z_0(1-z)^{\lambda} e^{\rho\Omega z}. \end{aligned} \tag{46}$$

Cualquier superposición lineal de estas funciones, con distintos valores de λ, será solución de la Ec. (41). En particular, λ puede tomar los valores enteros. Así, podemos construir soluciones de la forma

$$F(z,t) = e^{\rho\Omega z}\sum_k c_k\left[(1-z)e^{-t/\Omega}\right]^k. \tag{47}$$

Eligiendo adecuadamente las constantes c_k, es posible formar cualquier función desarrollable en serie de potencias,

$$\sum_k c_k x^k = f(x). \tag{48}$$

Finalmente, encontramos toda una familia de soluciones de la forma

$$F(z,t) = e^{\rho\Omega z} f\left[(1-z)e^{-t/\Omega}\right]. \tag{49}$$

Es un resultado conocido, que tal vez recuerden por haberlo leído en el libro de Goldstein, que la solución general de una ecuación diferencial de primer orden en derivadas parciales depende de una función arbitraria. Aquí tienen un ejemplo.

Si imponemos la condición inicial $F(z,0) = F_0(z)$, deberá ser

$$F_0(z) = e^{\rho\Omega z} f(1-z). \tag{50}$$

Con la sustitución $z \to 1-z$, de aquí despejamos $f(z)$,

$$f(z) = e^{-\rho\Omega(1-z)} F_0(1-z). \tag{51}$$

Reemplazando en la Ec. (49),

$$F(z,t) = \exp\left[-\rho\Omega(1-z)\left(1-e^{-t/\Omega}\right)\right] F_0\left[1-(1-z)e^{-t/\Omega}\right]. \tag{52}$$

A partir de esta ecuación podemos analizar la tendencia al equilibrio. Cuando $t \to \infty$,

$$F(z,t) \to F_{\rm eq}(z) = e^{-\rho\Omega(1-z)} F_0(1). \tag{53}$$

Ahora bien, sabemos que la función generatriz evaluada en $z = 1$ debe valer uno. Entonces, independientemente de la condición inicial,

$$F_{\rm eq}(z) = e^{-\rho\Omega(1-z)}. \tag{54}$$

Expandiendo en potencias de z, obtenemos las probabilidades en el equilibrio,

$$P_n = e^{-\rho\Omega} \frac{(\rho\Omega)^n}{n!}. \tag{55}$$

Más adelante examinaremos algunas de las propiedades de esta distribución. Una de las cosas que podemos contestar ahora es si se satisface o no la condición de balance detallado,

$$W_{mn} P_m - W_{nm} P_n = 0. \tag{56}$$

Las probabilidades P_k están dadas por la Ec. (55). Los elementos W_{ij} son

$$W_{nm} = \rho\, \delta_{m,n+1} + \frac{n}{\Omega}\, \delta_{m,n-1}. \tag{57}$$

Luego,

$$\begin{aligned} & W_{mn} P_m - W_{nm} P_n = \\ & = e^{-\rho\Omega} \left[\left(\rho\, \delta_{n,m+1} + \frac{m}{\Omega}\, \delta_{n,m-1}\right) \frac{(\rho\Omega)^m}{m!} - \left(\rho\, \delta_{m,n+1} + \frac{n}{\Omega}\, \delta_{m,n-1}\right) \frac{(\rho\Omega)^n}{n!} \right] \\ & = e^{-\rho\Omega} \frac{(\rho\Omega)^m}{m!} \left[\rho \left(\delta_{n,m+1} - \frac{m}{\rho\Omega} \delta_{n,m-1} \right) + \frac{1}{\Omega} \left(m\delta_{n,m-1} - \rho\Omega\delta_{m,n-1} \right) \right] = 0. \end{aligned} \tag{58}$$

El proceso satisface, entonces, la condición de balance detallado.

Recordemos que la ecuación maestra es

$$\frac{dp_m}{dt} = \sum_n \Big(W_{nm} p_n - W_{mn} p_m \Big). \tag{59}$$

En el equilibrio, el segundo miembro debe anularse,

$$\sum_n \Big(W_{nm} P_n - W_{mn} P_m \Big) = 0. \tag{60}$$

La condición de balance detallado implica un resultado más fuerte: la suma anterior se anula porque cada uno de sus términos es cero.

Analicemos el caso en el que inicialmente el recipiente está vacío. Entonces,

$$p_n(0) = \delta_{n0}, \tag{61}$$

y

$$F_0(z) = \sum_n p_n(0) z^n = 1. \tag{62}$$

Luego, volviendo a la Ec. (52),

$$F(z,t) = \exp\!\left[-\rho\Omega(1-z)\left(1 - e^{-t/\Omega}\right)\right]. \tag{63}$$

Para extraer de aquí las probabilidades $p_n(t)$, debemos expandir $F(z,t)$ en potencias de z,

$$\begin{aligned} F(z,t) &= \exp\!\left[-\rho\Omega\left(1 - e^{-t/\Omega}\right)\right] \exp\!\left[\rho\Omega\left(1 - e^{-t/\Omega}\right) z\right] \\ &= \exp\!\left[-\rho\Omega\left(1 - e^{-t/\Omega}\right)\right] \sum_{n=0}^{\infty} \frac{(\rho\Omega)^n}{n!} \left(1 - e^{-t/\Omega}\right)^n z^n. \end{aligned} \tag{64}$$

Por lo tanto,

$$p_n(t) = \exp\!\left[-\rho\Omega\left(1 - e^{-t/\Omega}\right)\right] \frac{(\rho\Omega)^n}{n!} \left(1 - e^{-t/\Omega}\right)^n. \tag{65}$$

Hagamos aquí un breve paréntesis para introducir la distribución de Poisson. Pensemos en un proceso de Markov cuyos estados están caracterizados por un número entero n, mayor o igual que cero. Las únicas transiciones permitidas son las que aumentan n en una unidad. Si la probabilidad por unidad de tiempo de que el proceso pase del estado n al estado $n+1$ es $\mu(t)$, entonces la ecuación maestra es

$$\frac{dp_n}{dt} = \mu(t)\left[p_{n-1}(t) - p_n(t)\right]. \tag{66}$$

Notar que, al permitir que μ dependa del tiempo, el proceso no es necesariamente estacionario. Podemos adoptar de manera consistente la convención $p_n(t) < 0$ para $n < 0$.

Vamos de nuevo con la función generatriz,

$$G(z,t) = \sum_n p_n(t) z^n. \tag{67}$$

En este caso es fácil ver que G satisface la ecuación

$$\frac{\partial G(z,t)}{\partial t} = -\mu(t)(1-z)G(z,t). \tag{68}$$

La solución es

$$G(z,t) = G(z,0)e^{-\lambda(t)(1-z)}, \qquad \lambda(t) = \int_0^t d\tau\, \mu(\tau). \tag{69}$$

Si el proceso se inicia en $t=0$ en el estado $n=0$, entonces

$$G(z,0) = 1 \quad \Rightarrow \quad G(z,t) = e^{-\lambda(t)(1-z)}. \tag{70}$$

Expandiendo $G(z,t)$ en potencias de z obtenemos las probabilidades,

$$p_n(t) = e^{-\lambda(t)} \frac{\lambda(t)^n}{n!}. \tag{71}$$

Esta es la distribución de Poisson.

Volviendo al problema del recipiente y las partículas. Habíamos obtenido

$$p_n(t) = \exp\left[-\rho\Omega\left(1-e^{-t/\Omega}\right)\right] \frac{(\rho\Omega)^n}{n!}\left(1-e^{-t/\Omega}\right)^n. \tag{72}$$

Si definimos

$$\lambda(t) = \rho\Omega\left(1-e^{-t/\Omega}\right), \tag{73}$$

vemos que $p_n(t)$ es una distribución de Poisson. Ahora notaremos varias propiedades de la distribución $p_n(t)$. Primero, cuando $t \to \infty$,

$$p_n(t) \to P_n = e^{-\rho\Omega} \frac{(\rho\Omega)^n}{n!}. \tag{74}$$

Esta es una distribución de Poisson con $\lambda = \rho\Omega$. Por otro lado, el valor medio del número de partículas en el recipiente es

$$\langle n(t)\rangle = \overline{n}(t) = \frac{\partial F}{\partial z}(1,t), \tag{75}$$

donde, según la Ec. (63),

$$F(z,t) = e^{-\lambda(t)(1-z)}. \tag{76}$$

Luego,

$$\overline{n}(t) = \lambda(t) = \rho\Omega\left(1-e^{-t/\Omega}\right). \tag{77}$$

La identificación $\lambda(t) = \overline{n}(t)$ es una propiedad general de la distribución de Poisson. Cuando $t \to \infty$,

$$\overline{n}(t) \to N = \rho\Omega. \tag{78}$$

La desviación cuadrática media es

$$\sigma^2 = \left\langle (n - \overline{n})^2 \right\rangle = \overline{n^2} - \overline{n}^2 = \frac{\partial^2 F}{\partial z^2} + \frac{\partial F}{\partial z} - \left(\frac{\partial F}{\partial z}\right)^2 \bigg|_{z=1} = \lambda. \tag{79}$$

El hecho de que el valor medio sea igual a la desviación cuadrática media también es una propiedad general de la distribución de Poisson. Tenemos, así, que el ancho de la distribución es de orden $\sqrt{\lambda(t)}$. Cuando $t \to \infty$,

$$\sqrt{\sigma^2(t)} \to \sqrt{N}. \tag{80}$$

Una medida de la concentración de la distribución es

$$\frac{\sqrt{\sigma^2}}{\overline{n}}. \tag{81}$$

Su valor de equilibrio es

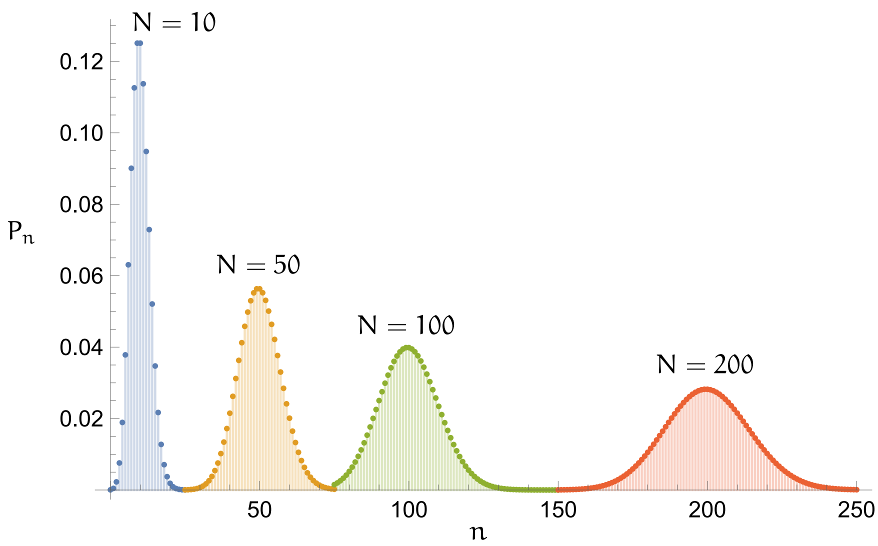
$$\frac{\sqrt{\sigma^2}}{\overline{n}} \to \frac{1}{\sqrt{N}}. \tag{82}$$

A medida que N crece, las fluctuaciones relativas se vuelven despreciables.

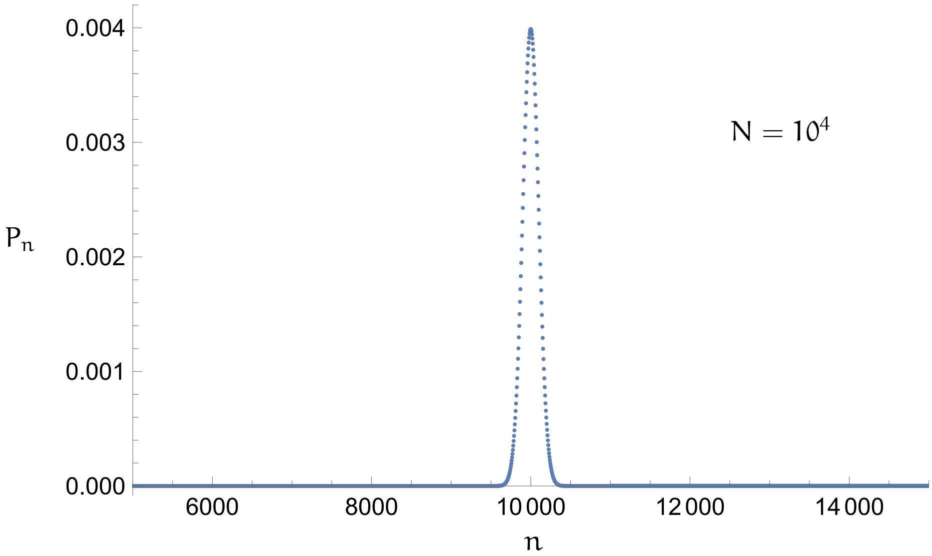
Según hemos visto antes, la distribución en el equilibrio es

$$P_n = e^{-\rho\Omega} \frac{(\rho\Omega)^n}{n!} = e^{-N} \frac{N^n}{n!}. \tag{83}$$

Su valor medio y su desviación cuadrática media son iguales a N. La distribución está concentrada alrededor de $n = N$. La siguiente figura ilustra esta distribución para varios valores de N, relativamente pequeños.



Estos gráficos son insuficientes para dar una idea del aspecto de la distribución cuando N es verdaderamente grande. La siguiente figura muestra la distribución para $N = 10^4$.



Notar que, aun así, el origen del eje n está en $n = 5000$. Tampoco hemos graficado P_n para todo n, sino que hemos tomado n de cinco en cinco.

Si N es un número mucho mayor que uno, en la región en la que P_n es apreciablemente distinta de cero podemos usar la aproximación de Stirling,

$$n! \simeq \sqrt{2\pi n}\left(\frac{n}{e}\right)^n. \tag{84}$$

Luego,

$$P_n \simeq \frac{1}{\sqrt{2\pi n}} e^{-N}\left(\frac{eN}{n}\right)^n = \frac{1}{\sqrt{2\pi n}} e^{n-N+n\log(N/n)}. \tag{85}$$

Tenemos algo de la forma

$$P_n \sim e^{f(n)}, \tag{86}$$

donde sabemos que $f(n)$ está concentrada cerca de $n = N$. La idea es desarrollar $f(n)$ alrededor de $n = N$. El objetivo es escribir

$$f(n) = f(N) + (n-N)f'(N) + \tfrac{1}{2}(n-N)^2 f''(N) + \ldots \tag{87}$$

previendo que $f'(N) = 0$. Truncando el desarrollo en el orden cuadrático, y reemplazando en la Ec. (86), resultará

$$P_n \sim \exp\left[\tfrac{1}{2}(n-N)^2 f''(N)\right], \tag{88}$$

que, si todo sale bien, no es otra cosa que una aproximación gaussiana para la distribución de Poisson. Tomen nota de esta estrategia: en lugar de aproximar P_n, lo que haremos será aproximar su logaritmo.

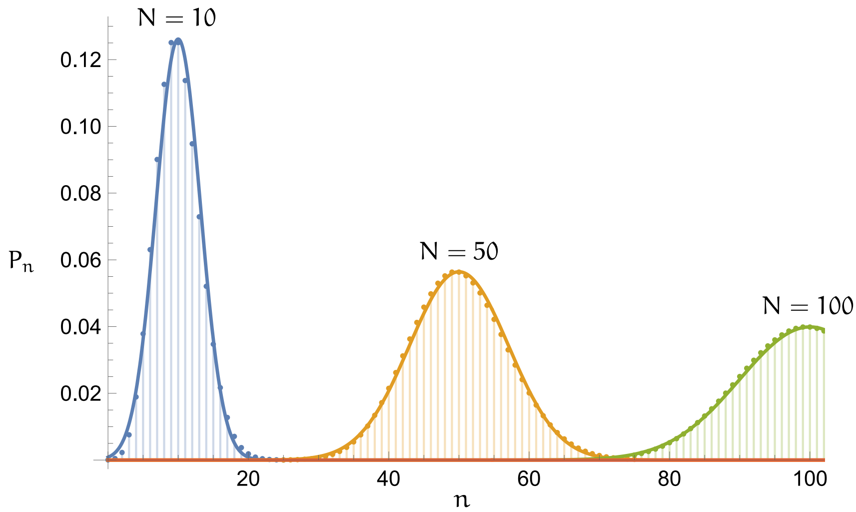
Para llevar a la práctica el plan anterior, escribamos $n = N + \Delta n$. Entonces, el exponente que figura en la Ec. (85) es

$$\Delta n - (N + \Delta n)\log\left(1 + \frac{\Delta n}{N}\right) \simeq \Delta n - (N + \Delta n)\left(\frac{\Delta n}{N} - \frac{\Delta n^2}{2N^2}\right) = -\frac{\Delta n^2}{2N}. \tag{89}$$

De esta manera, reemplazando en la Ec. (85) y aproximando $n \simeq N$ dentro de la raíz,

$$P_n \simeq \frac{1}{\sqrt{2\pi N}} e^{-(n-N)^2/2N}. \tag{90}$$

Vemos que cuando $N \gg 1$, la distribución es aproximadamente una gaussiana. La siguiente figura muestra las distribuciones exactas y aproximadas para unos pocos valores de N. Para $N = 10$, la aproximación ya es notablemente precisa.



Tenemos que hacer la siguiente salvedad. La distribución gaussiana está definida para una variable continua. En la Ec. (90), n asume valores discretos. Pero cuando $N \gg 1$, la fracción $x = n/N$ toma valores muy densos en el eje real: la diferencia entre dos valores consecutivos de x para dos valores consecutivos de n es $1/N$. En la práctica, podemos tratar a x como una variable continua. La probabilidad de que x esté en el intervalo entre x_0 y $x_0 + \Delta x$ es

$$p(x_0 \leqslant x \leqslant x_0 + \Delta x) = \sum_{n=Nx_0}^{Nx_0+N\Delta x} P_n \simeq P_{Nx_0} N\Delta x. \tag{91}$$

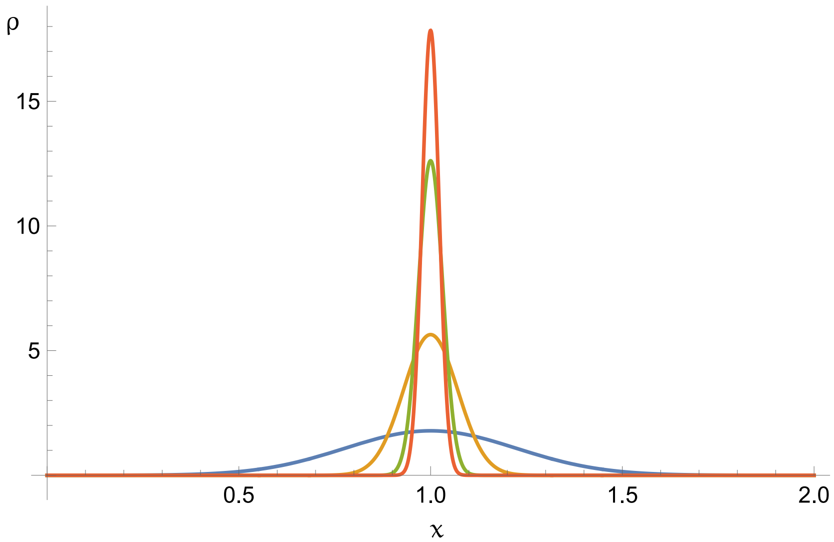
Usando la aproximación (90),

$$p(x_0 \leqslant x \leqslant x_0 + \Delta x) \simeq \frac{1}{\sqrt{2\pi N^{-1}}} e^{-(x_0-1)^2/2N^{-1}} \Delta x. \tag{92}$$

Esto define una densidad de probabilidad gaussiana

$$\rho(x) = \frac{1}{\sqrt{2\pi N^{-1}}} e^{-(x-1)^2/2N^{-1}}, \tag{93}$$

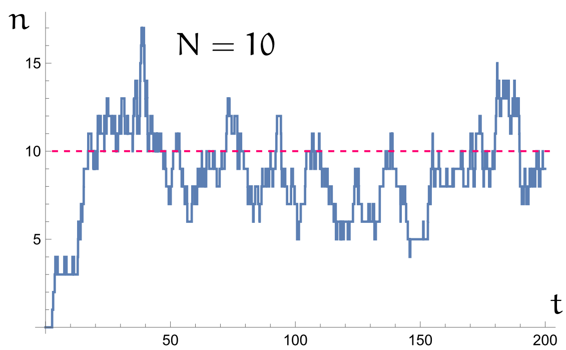
con media $\overline{x} = 1$ y varianza $\sigma_x^2 = N^{-1}$. En este sentido, el límite de la distribución de Poisson cuando $N \gg 1$ es una distribución gaussiana. La figura muestra la densidad $\rho(x)$ para varios valores de N, entre 20 y 2000.

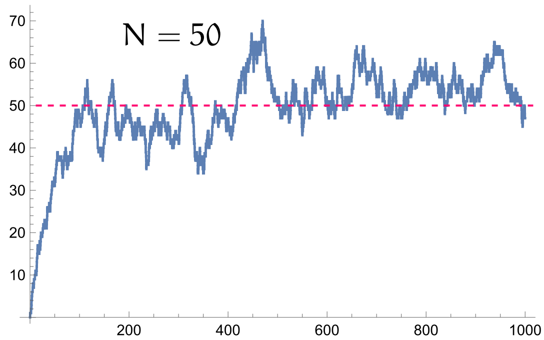


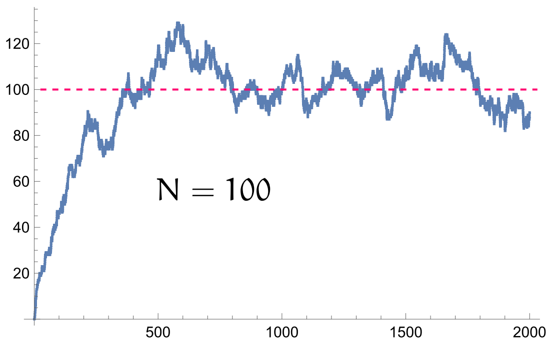
Resulta interesante simular numéricamente la evolución de $n(t)$ cuando $n(0) = 0$. Si en el instante t el recipiente tiene n partículas, las probabilidades de que en el instante $t + \delta t$ tenga n, $n - 1$ o $n + 1$ partículas son, respectivamente,

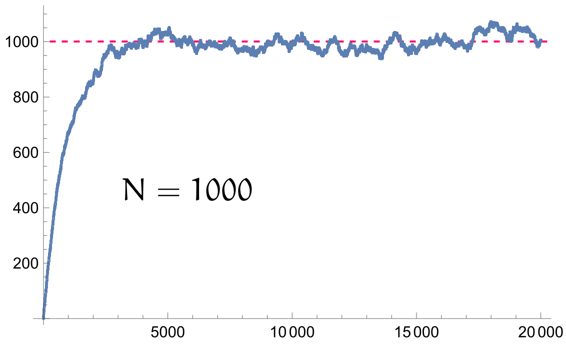
$$p_n(t + \delta t) = \left[1 - \left(\rho + \frac{n}{\Omega}\right)\delta t\right], \qquad p_{n-1}(t + \delta t) = \frac{n}{\Omega}\delta t, \qquad p_{n+1}(t + \delta t) = \rho\delta t. \tag{94}$$

Para obtener el estado del sistema a tiempo $t + \delta t$, hay que elegir al azar n, $n-1$ o $n+1$ con pesos proporcionales a las probabilidades anteriores. El intervalo δt en la simulación tiene que ser lo suficientemente pequeño como para que $(n/\Omega)\delta t$ y $\rho\delta t$ sean mucho menores que uno. Eligiendo adecuadamente la escala temporal, podemos fijar $\rho = 1$. En tal caso, el número medio de partículas en el equilibrio será $N = \Omega$. En definitiva, lo que debe ocurrir para que las probabilidades de transición sean pequeñas es que $\delta t \ll 1$. Las siguientes figuras muestran algunas simulaciones para N entre 10 y 1000. Son evidentes las escalas de tiempo características, del orden de N, y las fluctuaciones para $t \gg 1$, del orden de $\sqrt{N}$.






120
100
80
60
40
20
500
1000
1500
2000
N = 100


1000
800
600
400
200
5000
10 000
15 000
20 000
N = 1000