

P1 1. Escribimos las ec. que describen la ev. temporal de  $P_1$  y  $P_2$ :

$$\frac{dP_1}{dt} = -\omega_{12}P_1 + \omega_{21}P_2 \quad \wedge \quad \frac{dP_2}{dt} = \omega_{12}P_1 - \omega_{21}P_2$$

$$\Leftrightarrow \frac{dP_1}{dt} = \omega(-e^{-\beta\epsilon_2}P_1 + e^{-\beta\epsilon_1}P_2) \quad \wedge \quad \frac{dP_2}{dt} = \omega(e^{-\beta\epsilon_2}P_1 - e^{-\beta\epsilon_1}P_2)$$

$$\Rightarrow \frac{d}{dt} \begin{pmatrix} P_1 \\ P_2 \end{pmatrix} = \omega \begin{pmatrix} -e^{-\beta\epsilon_2} & e^{-\beta\epsilon_1} \\ e^{-\beta\epsilon_2} & -e^{-\beta\epsilon_1} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} P_1 \\ P_2 \end{pmatrix} \quad (1)$$

$\mathcal{L}$

$$\text{llamamos } P = \begin{pmatrix} P_1 \\ P_2 \end{pmatrix}$$

Diagonalizamos  $\mathcal{L}$ :

$$\left| \begin{pmatrix} -\omega e^{-\beta\epsilon_2} - \lambda & \omega e^{-\beta\epsilon_1} \\ \omega e^{-\beta\epsilon_2} & -\omega e^{-\beta\epsilon_1} - \lambda \end{pmatrix} \right| = 0$$

$$\Leftrightarrow -\omega^2 e^{-\beta(\epsilon_1+\epsilon_2)} + \omega\lambda(e^{-\beta\epsilon_1} + e^{-\beta\epsilon_2}) + \lambda^2 - \omega^2 e^{-\beta(\epsilon_1-\epsilon_2)} = 0$$

$$\Rightarrow \lambda(\lambda + \omega(e^{-\beta\epsilon_1} + e^{-\beta\epsilon_2})) = 0$$

$$\Rightarrow \lambda_1 = 0 \quad \wedge \quad \lambda_2 = -\omega(e^{-\beta\epsilon_1} + e^{-\beta\epsilon_2})$$

Equilibrio en  $\frac{dP}{dt} = 0 \rightarrow$  Autovector de  $\lambda_1 = P_{eq}$

$$\rightarrow \omega \begin{pmatrix} -e^{-\beta\epsilon_2} & e^{-\beta\epsilon_1} \\ e^{-\beta\epsilon_2} & -e^{-\beta\epsilon_1} \end{pmatrix} v_1 = 0 \rightarrow v_1^{(1)} = e^{-\beta(\epsilon_1-\epsilon_2)} v_1^{(2)}$$

$$\Rightarrow v_1 = A \begin{pmatrix} 1 \\ e^{\beta(\epsilon_1-\epsilon_2)} \end{pmatrix} ; \text{ con } A \text{ una cte.}$$



Pero  $\sum_k P^{(k)} = 1 \Rightarrow N_1^{(1)} + N_1^{(2)} = 1$

$$\Rightarrow A = \frac{1}{1 + e^{\beta(\epsilon_1 - \epsilon_2)}} \cdot \frac{e^{-\beta\epsilon_1}}{e^{-\beta\epsilon_1}}$$

$$= \frac{e^{-\beta\epsilon_1}}{e^{-\beta\epsilon_1} + e^{-\beta\epsilon_2}}$$

$$\Rightarrow P_{eq} = \frac{1}{e^{-\beta\epsilon_1} + e^{-\beta\epsilon_2}} \begin{pmatrix} e^{-\beta\epsilon_1} \\ e^{-\beta\epsilon_2} \end{pmatrix} \rightarrow \text{Ensemble canónico!}$$

$$Z = e^{-\beta\epsilon_1} + e^{-\beta\epsilon_2}$$

$$\rightarrow P_{eq}^{(1)} = e^{-\beta\epsilon_1} / Z \quad \wedge \quad P_{eq}^{(2)} = e^{-\beta\epsilon_2} / Z$$

2. Llamamos  $P_2 = v_2$  (Autovector de  $\lambda_2$ )

$\Rightarrow$  Cualquier vector  $P$  puede escribirse como

$$P = c_{eq} P_{eq} + c_2 P_2 ; \text{ donde } c_{eq} + c_2 = 1$$

Cualquier estado fuera del eq. es tal que  $c_{eq} \neq 1$ .

Reescribimos usando  $c_{eq} = 1 - c_2$

$$\rightarrow P(t) = P_{eq} + c_2(t) (P_2 - P_{eq})$$

Reemplazando en (1):

$$\frac{dP}{dt} = \mathcal{L} (P_{eq} + c_2(t) (P_2 - P_{eq})) = \lambda_2 c_2(t) P_2 = \frac{dc_2}{dt} (P_2 - P_{eq})$$

$\rightarrow$  Como  $P_{eq}$  y  $P_2$  son ortogonales



$$\Rightarrow \frac{dc_2}{dt} = \lambda_2 c_2(t)$$

$$\Rightarrow c_2(t) = c_2(0) e^{\lambda_2 t} = c_2(0) e^{-\omega_Z t} = c_2(0) e^{\frac{-t}{\tau}}$$

$$\Rightarrow \tau = (\omega_Z)^{-1}$$

**Importante**: Este problema no es exactamente igual a la tarea, pero es útil para aprender a resolverla.