



**Universitat de les  
Illes Balears**

Facultat de Ciències Mateu Orfila i Rotger

**Memòria del Treball de Fi de Grau**

# Termodinàmica de Sistemes Petits

Joan Losa Morlá

**Grau de Física**

Any acadèmic 2015-16

DNI de l'alumne: 43219973Y

Treball tutelat per Raúl Toral Garcés  
Departament de Física

S'autoritza la Universitat a incloure el meu treball en el Repositori Institucional per a la seva consulta en accés obert i difusió en línia, amb finalitats exclusivament acadèmiques i d'investigació

Paraules clau del treball:  
Termodinàmica estadística, mètodes de Monte Carlo, entropia, espí, model de Ising...



# Termodinámica de Sistemas Pequeños

31 de mayo de 2016

## Índice

<b>1. Introducción</b>	<b>1</b>
1.1. Motivación y Objetivos . . . . .	1
1.2. Conceptos Básicos de la Termodinámica Clásica . . . . .	2
<b>2. Termodinámica Estadística</b>	<b>3</b>
2.1. Fundamentos . . . . .	3
2.2. Ecuación Maestra . . . . .	4
2.3. Primer Principio . . . . .	6
2.4. El Segundo Principio . . . . .	7
2.5. Teorema de Fluctuación . . . . .	8
<b>3. Transporte de Calor: Cadena de Espines</b>	<b>9</b>
3.1. Simulación numérica . . . . .	9
3.2. Flujo de Calor . . . . .	14
3.3. Caso analítico para dos Espines . . . . .	16
<b>4. Comentarios</b>	<b>18</b>
<b>5. Apéndice</b>	<b>19</b>
<b>6. Referencias</b>	<b>19</b>

## 1. Introducción

### 1.1. Motivación y Objetivos

La motivación para llevar a cabo este proyecto proviene del auge de la física de sistemas microscópicos y nanoscópicos en las últimas décadas. Los avances en este campo versan sobre temas tan dispares como las nanoestructuras (puntos cuánticos y cables cuánticos por citar algunos ejemplos más novedosos) o la biología molecular, resultando en una mejora asombrosa de la tecnología y la medicina, y en general, de la calidad de vida. Sin pretender reinventar la rueda, éste trabajo resumirá (y explicará) algunas de las ideas más relevantes de la termodinámica estadística y aplicará estas enseñanzas a un caso concreto de transporte de calor a través de una cadena de espines. Lo primero que el lector puede encontrar más allá de esta introducción, es un breve

reparo de la termodinámica clásica, que servirá de base para entender los procedimientos y resultados del apartado posterior, donde tratamos de llenar la termodinámica estadística. Aquí es pues donde encontraremos la mayor parte de la información teórica del trabajo, con una explicación inicial de las distintas colectividades canónicas y la reformulación de los principios fundamentales de la termodinámica (ahora a nivel estadístico). Lo sigue el planteamiento de la dinámica Markoviana con el fin de justificar una ecuación maestra que sirva para calcular los ritmos de producción de entropía y flujos de calor; para dar paso a la deducción del Teorema de Fluctuación, que postula la posibilidad de encontrar procesos físicos con un cambio de entropía global negativa, contrariamente a lo que estipula la termodinámica clásica. Después de haber aclarado todos estos conceptos planteamos un sistema de transporte de calor via una cadena de espines, presentada según el modelo de Ising 1-d, y se presentan las recetas necesarias para su simulación numérica, así como gráficas que muestren los resultados obtenidos. Se analiza la dependencia del flujo de calor con el número de espines de la cadena y se compara con la ley de Fourier, para finalmente analizar el caso más sencillo de dos espines conectados. Remarca que la información disponible en estas memorias ha sido extraída en su gran mayoría de [1].

## 1.2. Conceptos Básicos de la Termodinámica Clásica

Vamos a repasar los elementos básicos de la termodinámica clásica para compararlos más adelante con sus versiones estadísticas. Fundamentalmente, la termodinámica establece de forma empírica que para un sistema en equilibrio existe un conjunto de variables que lo definen, llamadas variables de estado. Una de estas magnitudes es la energía interna  $E$ , para la que se establece la ley de conservación de la energía o primer principio de la termodinámica:

$$\Delta E = Q + W, \quad (1)$$

donde  $Q$  es el calor intercambiado con el entorno y  $W$  el trabajo realizado. El segundo principio de la termodinámica nos introduce una nueva variable de estado  $S = S(E, V, N, \dots)$ , llamada entropía, cuya derivada parcial  $\partial_E S = 1/T$  puede ser identificada como la inversa de la temperatura de Kelvin. Con esta relación y otras como  $\partial_V S = \frac{P}{T}$  y  $\partial_N S = -\frac{\mu}{T}$  podemos escribir  $E = E(S, N, V, \dots)$ , o más concretamente,  $dE = TdS - PdV + \mu dN + \dots$  donde podemos identificar la contribución del calor intercambiado  $dQ = TdS$  y el trabajo realizado  $dW = -PdV + \mu dN + \dots$ ; que engloba contribuciones como el trabajo mecánico  $-PdV$ , el trabajo químico  $\mu dN$  y otras que no aparecen en la expresión como el trabajo magnético  $HdM$  o el eléctrico  $Vdq$ . Si el sistema no realiza (ni le realizan) trabajo, la expresión se simplifica ( $dE = TdS$ ). De esta ecuación podemos obtener el cambio de entropía para el entorno si este intercambia energía a temperatura constante y de forma reversible (a este entorno ideal le llamamos baño térmico o reservorio):

$$\Delta S_B = \frac{Q}{T}. \quad (2)$$

El segundo principio no sólo establece la entropía como variable de estado, si no que añade restricciones a sus incrementos. Concretamente impone una condición sobre la variación de entropía global  $\Delta S_{glb} = \Delta S_{sist} + \Delta S_B \geq 0$ , llegando a la igualdad cuando el proceso es reversible. Para dos baños térmicos en contacto a distinta temperatura, podemos usar esta relación junto a la ecuación (2) y la conservación de energía (1), llegando a que  $-Q/T_2 + Q/T_1 \geq 0$  y concluyendo que es la fuente de mayor temperatura la que transmite siempre la energía.

## 2. Termodinámica Estadística

### 2.1. Fundamentos

Para describir de forma completamente microscópica un sistema mediante la mecánica estadística, necesitamos introducir un concepto fundamental de la física cuántica: A cada autoestado de la función de onda que describe el sistema (micro-estado o configuración observable) le corresponde un autovalor de energía. Con esta idea en mente, recordamos las particiones micro-canónica, canónica y gran-canónica; introducidas por Gibbs. Para un sistema aislado (o quasi-aislado) todas las configuraciones del sistema son compatibles con el estado macroscópico de energía  $E_o$  (yacen en un pequeño intervalo energético  $I = [E_o, E_o + \delta E_o]$  con  $\delta E_o \ll E_o$ ). Para este caso, la micro-canónica nos dice que la probabilidad de encontrar el sistema en una configuración  $m \in \Omega$ , siendo  $\Omega$  el número total de configuraciones, es igual a la de encontrarlo en cualquiera de las restantes:

$$p_m^{eq} = 1/\Omega \quad \forall m \in \Omega, \quad (3)$$

mientras que para la canónica y gran-canónica tenemos (con  $k_B T = \beta^{-1}$ ), respectivamente:

$$p_m^{eq} = e^{-\beta(\epsilon_m - F)}, \quad (4)$$

$$p_m^{eq} = e^{-\beta(\epsilon_m - \mu n_m - G)}, \quad (5)$$

siendo  $\epsilon_m$  la energía del microestado m-ésimo,  $n_m$  el número de partículas que lo ocupan y F y G la energía libre de Hemholtz y la de Gibbs respectivamente. Por normalización se obtiene:

$$e^{-\beta F} = \sum_m e^{-\beta \epsilon_m}, \quad (6)$$

$$e^{-\beta G} = \sum_m e^{-\beta(\epsilon_m - \mu n_m)}. \quad (7)$$

Dicho esto, es necesario revisar los principios fundamentales de la termodinámica. Por lo que respecta al primer principio, debemos tener en cuenta que los niveles de energía de un sistema microscópico son discretos, con lo cual los cambios de energía por realizar una transición entre estados  $m \rightarrow m'$  será:

$$\epsilon_{m,m'} = w_{m,m'} + q_{m,m'}, \quad (8)$$

donde  $\epsilon_{m,m'} = \epsilon_m - \epsilon_{m'}$ , siendo  $w_{m,m'}$  el trabajo que ha sido realizado para desplazar los niveles de energía de cada autoestado y  $q_{m,m'}$  la cantidad de calor absorbida o emitida para que ocurra la transición mencionada. Una cantidad que también se conserva es la energía promedio del sistema, que viene descrita como:

$$E = \sum_m \epsilon_m p_m, \quad (9)$$

para la que podemos deducir una ecuación para cambios pequeños:

$$dE = \sum_m (d\epsilon_m p_m + \epsilon_m dp_m). \quad (10)$$

De la ecuación (10) podemos identificar una contribución debida al desplazamiento de los niveles energéticos (como  $w_{m,m'}$  en el caso discreto):

$$dW = \sum_m d\epsilon_m p_m \quad (11)$$

y otra debida a las transiciones entre estados

$$dQ = \sum_m \epsilon_m dp_m. \quad (12)$$

Por lo que respecta al segundo principio, si queremos introducir una expresión para la entropía consistente con la formulación estadística de la termodinámica, una buena candidata es la entropía de Shannon:

$$S = -k_B \sum_m p_m \ln p_m, \quad (13)$$

que para pequeñas variaciones en torno a un estado de equilibrio nos devuelve la expresión clásica de la entropía:

$$dS = -k_B \sum_m (dp_m \ln p_m^{eq} + p_m^{eq} d(\ln p_m)). \quad (14)$$

Observemos que  $\sum p_m^{eq} d(\ln p_m) = \sum p_m^{eq} (1/p_m^{eq}) dp_m = \sum dp_m$ , y puesto que debe cumplirse que la suma de las probabilidades de las  $m$  configuraciones debe ser 1, es trivial llegar a la conclusión de que el término  $\sum dp_m$  es nulo. La expresión para la entropía continua de la siguiente manera:

$$dS = -k_B \sum_m dp_m \ln p_m^{eq} = \beta k_B \sum_m \epsilon_m dp_m = \frac{dQ}{T}. \quad (15)$$

Para el caso de una sistema en equilibrio, la mecánica cuántica nos da una expresión equivalente para la entropía:

$$S = -k_B Tr[\hat{\rho} \ln \hat{\rho}], \quad (16)$$

donde  $\hat{\rho}$  es la matriz de densidad de probabilidad, que tiene su equivalente clásico en la densidad de probabilidad en el espacio de fases ( $\rho = \rho(q_i, p_i)$ ). En caso de que  $\hat{\rho}$  sea diagonalizable, (16) nos devuelve a la entropía de Shannon (13). En la mecánica Hamiltoniana, el teorema de Liouville estipula que  $\rho$  se mantiene constante a lo largo de una trayectoria ( $\dot{\rho} = \{\rho, H\} + \partial_t \rho = 0$  en el caso clásico o  $\dot{\hat{\rho}} = \frac{i}{\hbar} [\hat{H}, \hat{\rho}] + \partial_t \hat{\rho} = 0$  en el caso cuántico), por lo que la entropía de Shannon debe permanecer constante también, lo que ocurre únicamente cuando el sistema ha llegado a un estado de equilibrio.

## 2.2. Ecuación Maestra

La idea de una entropía que no cambie con el tiempo no es asumible físicamente, ya que como hemos indicado en el apartado de resumen de la termodinámica clásica, el segundo principio estipula que para un sistema aislado (sea éste el conjunto del sistema original más el baño térmico) la entropía tiende a aumentar. Así pues, la descripción Hamiltoniana no satisface nuestras necesidades, siendo necesario recurrir a un nivel de descripción superior: la dinámica Markoviana. Las recetas fundamentales que nos da esta dinámica son dos: el ritmo de transición de  $m' \rightarrow m$  ( $W_{m,m'}$ ) es independiente de como se haya alcanzado el estado  $m'$ ; y que la probabilidad de encontrar el sistema en un estado  $m$  en un tiempo determinado ( $t$ ), depende de toda la historia anterior del sistema. Con estas aclaraciones preliminares podemos presentar una Ecuación Maestra que describa la distribución de probabilidad de  $p_m(t)$ :

$$\dot{p}_m = \sum_{m'} [W_{m,m'} p_{m'} - W_{m',m} p_m] = \sum_{m'} J_{m,m'}, \quad (17)$$

definiendo los elementos  $J_{m,m'}$  como:

$$J_{m,m'} = W_{m,m'}p_{m'} - W_{m',m}p_m. \quad (18)$$

La expresión (18) representa el flujo neto de transmisión de probabilidad del estado  $m'$  a  $m$ , con  $J_{m,m'} > 0$  si es más probable observar una transición de  $m'$  a  $m$  que de  $m$  a  $m'$ , y viceversa para  $J_{m,m'} < 0$ . Si el sistema esta en contacto con un único baño térmico con una temperatura bien definida, entonces eventualmente se llegará al equilibrio y tendremos la igualdad estricta  $J_{m,m'} = 0$ . En este caso podemos escribir la siguiente relación para los ratios de transición:

$$\frac{W_{m,m'}}{W_{m',m}} = \frac{p_m}{p_{m'}}. \quad (19)$$

Más interesante es la condición a la que nos lleva la ecuación (19) si añadimos las definiciones de  $p_m$  y  $p_{m'}$  según la colectividad canónica (4):

$$\frac{W_{m,m'}}{W_{m',m}} = e^{-\beta\epsilon_{m,m'}}, \quad (20)$$

a la cual llamamos balance detallado, condición que se cumple para cualquier baño térmico. Siguiendo con el tema de la ecuación maestra, si queremos resolverla deberíamos integrar las ecuaciones sabiendo que la probabilidad de permanecer en un estado concreto  $m$  sigue una distribución exponencial, pero eso puede llegar a ser bastante complejo. En su lugar, podemos resolver el problema mediante una simulación de Monte Carlo [2], suponiendo que el estado  $m$  persiste un tiempo  $\tau$ , para justo después cambiar aleatoriamente a otro estado permitido (puede ser el mismo estado) durante otro intervalo de tiempo  $\tau$ . La siguiente ecuación matricial refleja lo anteriormente dicho:

$$\vec{p}(t + \tau) = \widetilde{\mathbb{W}} \cdot \vec{p}(t), \quad (21)$$

y por la propia definición de los elementos  $\widetilde{W}_{m,m'}$  se cumple que  $\sum_{m'} \widetilde{W}_{m',m} = 1$  por conservación de la probabilidad. Si en lugar de utilizar (21) queremos una ecuación matricial más parecida a la ecuación maestra (17) esto cambia. La ecuación a tratar sería deducible a partir de (21):

$$\vec{p}(t + \tau) - \vec{p}(t) = \widetilde{\mathbb{W}} \cdot \vec{p}(t) - \mathbb{I} \cdot \vec{p}(t) \longrightarrow \dot{\vec{p}}(t) = \frac{1}{\tau} (\widetilde{\mathbb{W}} - \mathbb{I}) p(t) = \mathbb{W} \cdot \vec{p}(t), \quad (22)$$

donde los elementos de ambas matrices serían idénticos, exceptuando los de la diagonal  $W_{m,m'} = \widetilde{W}_{m,m'} - 1$ , y ahora se cumpliría que  $\sum_m W_{m,m'} = 0$ ; o equivalentemente:

$$W_{m,m} = - \sum_{m' \neq m} W_{m',m}. \quad (23)$$

Se puede deducir de la ecuación maestra (17) que en equilibrio  $\dot{p}_m = 0 \Rightarrow p_m(t) = p_m^{eq}$ . Si bien hasta ahora hemos supuesto que el entorno está a una temperatura concreta, la derivada temporal del vector  $\vec{p} = (p_1, p_2, \dots, p_m)$  también se puede anular aún cuando relajemos la restricción sobre los elementos  $J_{m,m'}$ . Para un sistema en contacto con varios baños térmicos, definiremos el estado estacionario como aquel que cumpla  $\dot{p}_m = 0 \forall m$  a pesar de que el flujo neto de transmisión de probabilidad entre un estado y otro no sea necesariamente nulo ( $J_{m,m'}$ ). Recuperando la ecuación (17) e igualando a cero:

$$\dot{p}_m = \sum_{m',\nu} W_{m,m'}^{(\nu)} p_{m'} - W_{m',m}^{(\nu)} p_m = 0 \implies p_m(t) = p_m^{st} \forall m, \quad (24)$$

donde  $\nu$  denota a qué baño térmico hace referencia los elementos de la matriz  $\mathbb{W}$ . Esta última deducción sólo puede significar que el flujo de probabilidad en el estado estacionario cumple:

$$\sum_{\nu, m'} J_{m, m'}^{(\nu)} = \sum_{\nu, m} J_{m, m'}^{(\nu)} = \sum_{\nu, m, m'} J_{m, m'}^{(\nu)} = 0. \quad (25)$$

### 2.3. Primer Principio

De la ecuación (24) vemos que en el estacionario el flujo de calor entrante/saliente del sistema es nulo, como refleja la siguiente ecuación:

$$\dot{Q} = \sum_m \epsilon_m \dot{p}_m = 0. \quad (26)$$

Si el sistema no produce ni recibe trabajo, sabemos por el primer principio (1) que las variaciones en la energía interna deben coincidir con la entrada o salida de flujo de calor en el sistema, y más concretamente en el estacionario tenemos  $\dot{E} = \dot{Q} = 0$ . En este caso la ecuación (26) puede ser reescrita en términos de la suma de flujos de calor provenientes de todos los baños térmicos  $\left( \dot{Q}^{(\nu)} \right)$ :

$$\dot{Q} = \sum_{\nu} \dot{Q}^{(\nu)} = 0. \quad (27)$$

Para obtener una expresión para  $\dot{Q}^{(\nu)}$ , definimos  $J_{m, m'} = \sum_{\nu} J_{m, m'}^{(\nu)}$  y reformulamos la ecuación (26) mediante la ecuación maestra (17):

$$\dot{Q} = \sum_m \epsilon_m \sum_{m'} J_{m, m'} = \epsilon_1 (J_{11} + J_{12} + \dots) + \epsilon_2 (J_{21} + J_{22} + \dots) + \dots \quad (28)$$

Por la ecuación (18), sabemos que los elementos de la diagonal son nulos ( $J_{m, m} = 0$ ) y que existe antisimetría por intercambio de  $m$  y  $m'$  ( $J_{m, m'} = -J_{m', m}$ ). De esta forma podemos reescribir la ecuación anterior como:

$$\dot{Q} = J_{2,1}(\epsilon_2 - \epsilon_1) + \dots = \sum_{m > m'} J_{m, m'} \epsilon_{m, m'} = \frac{1}{2} \sum_{m, m'} J_{m, m'} \epsilon_{m, m'} \quad (29)$$

y deshacer el cambio  $J_{m, m'} = \sum_{\nu} J_{m, m'}^{(\nu)}$ :

$$\sum_{\nu} \dot{Q}^{(\nu)} = \sum_{\nu} \frac{1}{2} \sum_{m, m'} J_{m, m'}^{(\nu)} \epsilon_{m, m'}, \quad (30)$$

$$\dot{Q}^{(\nu)} = \frac{1}{2} \sum_{m, m'} J_{m, m'}^{(\nu)} \epsilon_{m, m'}. \quad (31)$$

## 2.4. El Segundo Principio

A partir de la ecuación (31), ya podemos escribir una expresión para el ritmo de variación de la entropía del entorno, teniendo en cuenta que  $\dot{Q}^{(\nu)}$  está descrito desde el punto de vista de nuestro sistema, por lo que es necesario añadir un signo menos adicional para una correcta definición de  $\dot{S}_B$ :

$$\dot{S}_B = \sum_{\nu} \dot{S}^{(\nu)} = - \sum_{\nu} \frac{\dot{Q}^{(\nu)}}{T^{(\nu)}} = -\frac{1}{2} \sum_{\nu, m, m'} J_{m, m'} \frac{\epsilon_{m, m'}}{T^{(\nu)}}. \quad (32)$$

Si seguimos con la hipótesis de que el sistema se encuentra en estado estacionario, entonces el ritmo promedio de producción de entropía del sistema debe ser nulo, ya que no cede ni absorbe energía, solo hace de intermediario entre fuentes. Esto se ve reflejado en la entropía de Shannon (13) y la ecuación maestra (17), derivando  $S$  tenemos:

$$\dot{S}_{sist} = \sum_m \dot{p}_m \ln p_m = 0, \quad (33)$$

y si sustituimos  $\dot{p}_m$  por la ecuación (24):

$$\dot{S}_{sist} = -k_B \sum_m \dot{p}_m \ln p_m = -k_B \sum_m \left( \sum_{m', \nu} W_{m, m'}^{(\nu)} p_{m'} - W_{m', m}^{(\nu)} p_m \right) \ln p_m, \quad (34)$$

la cual podemos reescribir mediante un proceso analogo a los de las ecuaciones (28) y (29)

$$\dot{S}_{sist} = -k_B \sum_{\nu, m > m'} \left( W_{m, m'}^{(\nu)} p_{m'} - W_{m', m}^{(\nu)} p_m \right) \ln \frac{p_m}{p_{m'}} = -\frac{k_B}{2} \sum_{\nu, m, m'} \left( W_{m, m'}^{(\nu)} p_{m'} - W_{m', m}^{(\nu)} p_m \right) \ln \frac{p_m}{p_{m'}} \quad (35)$$

y separar la expresión en dos términos

$$\dot{S}_{sist} = -\frac{k_B}{2} \sum_{\nu, m, m'} \left( W_{m, m'}^{(\nu)} p_{m'} - W_{m', m}^{(\nu)} p_m \right) \ln \frac{W_{m, m'}^{(\nu)} p_{m'}}{W_{m', m}^{(\nu)} p_m} + \frac{k_B}{2} \sum_{\nu, m, m'} \left( W_{m, m'}^{(\nu)} p_{m'} - W_{m', m}^{(\nu)} p_m \right) \ln \frac{W_{m, m'}^{(\nu)} p_{m'}}{W_{m', m}^{(\nu)} p_m}, \quad (36)$$

donde hemos sustituido

$$\frac{p_m}{p_{m'}} = \frac{W_{m, m'} W_{m', m} p_m}{W_{m', m} W_{m, m'} p_{m'}}.$$

Puesto que la condición de balance detallado se cumple para cada uno de los baños, si efectuamos el logaritmo natural sobre la expresión (20) tenemos  $\ln \frac{W_{m, m'}^{(\nu)}}{W_{m', m}^{(\nu)}} = -\frac{\epsilon_{m, m'}}{k_B T^{(\nu)}}$ , con lo cual podemos comparar el primer

término de (36) con (33) y darnos cuenta que ese término es sencillamente,  $-\dot{S}_B$ . Atendiendo a que  $\Delta S_{sist} = \Delta S_{glb} - \Delta S_B$ , podemos identificar el segundo término de (36) como el incremento de entropía global:

$$\dot{S}_{glb} = \frac{k_B}{2} \sum_{\nu, m, m'} \left( W_{m, m'}^{(\nu)} p_{m'} - W_{m', m}^{(\nu)} p_m \right) \ln \frac{W_{m, m'}^{(\nu)} p_{m'}}{W_{m', m}^{(\nu)} p_m} = \frac{k_B}{2} \sum_{\nu, m, m'} J_{m, m'}^{(\nu)} \ln \frac{W_{m, m'}^{(\nu)} p_{m'}}{W_{m', m}^{(\nu)} p_m}, \quad (37)$$

la cual tiene la forma de  $\sum (x - y) \ln \frac{x}{y} \geq 0$ , lo que es consistente con los principios de la termodinámica. En resumen, hemos obtenido una expresión para calcular la producción de entropía global, del sistema o del entorno a cualquier tiempo siempre y cuando conozcamos  $\mathbb{W}$  y  $\vec{p}(t)$ .

## 2.5. Teorema de Fluctuación

Lo descrito anteriormente nos será útil para deducir el Teorema de Fluctuación, el cual prevé la posibilidad de encontrar procesos en los que el cambio de entropía global sea negativo, violando así la segunda ley de la termodinámica. Si hacemos una interpretación estadística de la entropía de Shannon (13) y considerarla no como la entropía del sistema, si no como el promedio de las entropías asociadas a cada una de las configuraciones existentes, es decir,

$$S_m = -\ln p_m \longrightarrow \langle S \rangle = -\sum_m p_m \ln p_m, \quad (38)$$

llegamos a la conclusión de que podemos escribir el ritmo de cambio de la entropía análogamente al flujo de calor (30) :

$$\dot{S} = 1/2 \sum J_{m,m'}^{(\nu)} S_{m,m'}^{(\nu)}, \quad (39)$$

donde  $S_{m,m'}$  representa el cambio de entropía de una trayectoria  $m' \rightarrow m$ . Puesto que  $\dot{S}$  debe ser invariante por intercambio de  $m'$  por  $m$  y se cumple que  $J_{m,m'} = -J_{m',m}$ , deducimos que una trayectoria  $m' \rightarrow m$  tendrá asociado un cambio de entropía de signo contrario al de la trayectoria en sentido opuesto ( $S_{m,m'} = -S_{m',m}$ ). Los términos  $S_{m,m'}$  para el sistema, entorno y global se muestran a continuación, obtenidos de la síntesis del apartado anterior:

$$S_{m,m'}[sist] = k_B \ln \frac{p_{m'}}{p_m}, \quad (40)$$

$$S_{m,m'}^{(\nu)}[B] = k_B \ln \frac{W_{m,m'}^{(\nu)}}{W_{m',m}^{(\nu)}} = \frac{\epsilon_{m,m'}}{T^{(\nu)}}, \quad (41)$$

$$S_{m,m'}^{(\nu)}[gbl] = k_B \ln \frac{W_{m,m'}^{(\nu)} p_{m'}}{W_{m',m}^{(\nu)} p_m}. \quad (42)$$

En un intervalo de tiempo  $\delta t$  donde el sistema cambie de un estado a otro sin pasar por estados intermedios, tendríamos que la probabilidad de una transición en concreto sería  $p(m' \rightarrow m, \nu) = p(m | m', \nu) p_{m'}$ , donde por definición la probabilidad condicionada es  $p(m | m') = W_{m,m'}$ . Como sabemos que cada trayectoria viene asociada con un cambio de entropía, podemos escribir  $p(m' \rightarrow m, \nu) = p(S_{m,m'}^{(\nu)}[gbl]) = W_{m,m'}^{(\nu)} p_{m'}$ . Si renombramos  $S_{m,m'}^{(\nu)}[gbl] \equiv \Delta S$ , se deduce rápidamente a través de la ecuación (41):

$$\frac{p(\Delta S)}{p(-\Delta S)} = e^{\Delta S/k_B}, \quad (43)$$

ecuación que representa el enunciado matemático del anteriormente nombrado Teorema de Fluctuación. Esta expresión nos muestra que si bien existen procesos que presenten un cambio de entropía global negativa, estos son menos probables que los procesos inversos y de entropía positiva, concretamente en un factor  $e^{-\Delta S/k_B}$ . Si bien la deducción la hemos realizado para un transcurso de tiempo  $\delta t$  y un solo cambio de estado, obtenemos el mismo principio para cualquier paso temporal y número de estados intermedios. Esto puede ser visto a apartir de que se cumple la composición de probabilidades para  $\Delta S_T$ , es decir  $p(\Delta S_T) = p(\Delta S_1) p(\Delta S_2) \dots p(\Delta S_n)$ , siendo  $n$  el número de estados intermedios por los que transcurre el sistema antes de llegar al estado final. Esto se traduce en la ecuación (43) de la siguiente manera:

$$\frac{p(\Delta S_T)}{p(-\Delta S_T)} = \prod_{i=1}^n \frac{p(\Delta S^{(i)})}{p(-\Delta S^{(i)})} = \prod e^{\Delta S^{(i)}/k_B} = e^{\Delta S_T/k_B}.$$

Nótese que para tiempos superiores a  $\delta t$  (i.e con estados intermedios) no podemos escribir  $p(m' \rightarrow m) = p(\Delta S_T)$ , si no que deberiamos indicar la dependencia con el camino escogido:  $p(m' \rightarrow m; m_1, m_2 \dots m_n) = p(\Delta S_T)$ .

### 3. Transporte de Calor: Cadena de Espines

#### 3.1. Simulación numérica

Como ejemplo de aplicación de los conceptos enunciados en el anterior apartado, proponemos una cadena de espines acoplados entre sí, siguiendo el modelo de Ising 1-d [3] con interacción entre próximos vecinos, con posibilidad de incluir un acoplamiento con un campo magnético:

$$H = -\Delta \sum_{i=1}^{N-1} s_i s_{i+1} - \mu_N \cdot B \sum_{i=1}^N s_i. \quad (44)$$

Donde las variables  $s_i$  pueden tomar valores  $\pm 1$ . A este modelo le añadimos como condiciones de contorno un baño térmico a cada extremo de la cadena, con temperaturas por lo general diferentes, mientras que los espines intermedios no se conectan a ningún baño térmico. De esta forma podemos describir la dinámica de los espines de los extremos con la colectividad macrocanónica, como muestra la siguiente ecuación:

$$p(s_{1,N} = \pm 1) = \frac{e^{-\beta\epsilon(s=\pm 1)}}{e^{-\beta\epsilon(s=\pm 1)} + e^{-\beta\epsilon(s=\mp 1)}} = \frac{1}{1 + e^{-2\beta\Delta s_{2,N-1}}}, \quad (45)$$

donde el espin  $s_1$  estará conectado a la fuente de temperatura  $T_1$  y el  $s_N$  a la fuente de temperatura  $T_2$ . Para mayor simplicidad suponemos  $B = 0$ , de forma que los dos espines adyacentes al baño térmico tienen 4 combinaciones posibles de espín, que se pueden reducir a dos estados de energía:  $\epsilon = +\Delta$  si los espines tienen signos distintos y  $\epsilon = -\Delta$  si los signos son iguales. Para mayor simplicidad en la notación definimos  $\Theta(T) = \frac{\Delta}{k_B T}$  y  $\varepsilon = \epsilon/\Delta$ , para a continuación presentar la probabilidad de tener un estado u otro de energía en cada enlace de los extremos:

$$p(\varepsilon = -1) = \frac{1}{1 + e^{-2\Theta(T)}} = q(T), \quad (46)$$

$$p(\varepsilon = +1) = \frac{1}{1 + e^{2\Theta(T)}} = 1 - q(T). \quad (47)$$

Es ilustrativo comprobar que cuando  $T \rightarrow 0$  ( $\Theta \rightarrow \infty$ ) tenemos que  $q(0) = 1$  y con  $T \rightarrow \infty$  ( $\Theta \rightarrow 0$ ) encontramos que  $q(\infty) = 1/2$ . Es decir, que un baño en el cero absoluto no puede ceder energía al sistema (por tanto la energía de enlace es mínima) mientras que para una temperatura infinita ambos estados de energía son equiprobables; conclusiones consistentes con la termodinámica. Los espines intermedios no están conectados a ninguna fuente de calor, por lo que todas las posibles combinaciones de estos deben dejar la energía total del sistema sin cambios, lo que implica que diferentes configuraciones del sistema pueden tener la misma energía mientras se cumpla la siguiente condición:

$$s_{i-1}s_i + s_i s_{i+1} = 0 \implies s_{i-1} = -s_{i+1}. \quad (48)$$

Con todo esto ya podemos exponer el algoritmo que sigue el programa Fortran utilizado para la simulación de Monte Carlo:

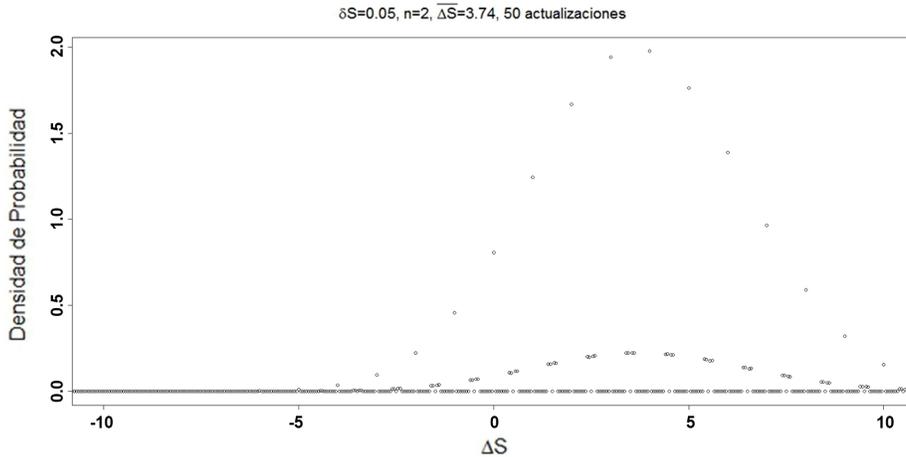
1. Elegir al azar uno de los espines de la cadena. Una variable aleatoria discreta entre 1 y  $N$  decide que espin tratamos.

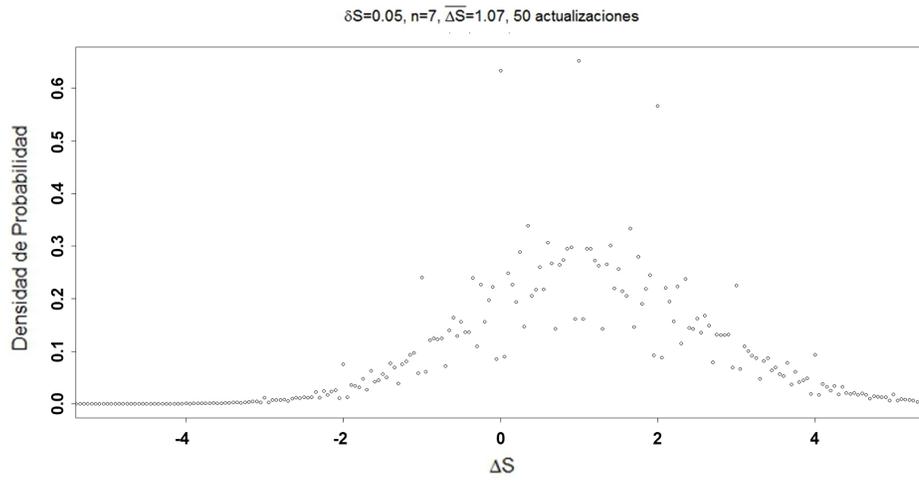
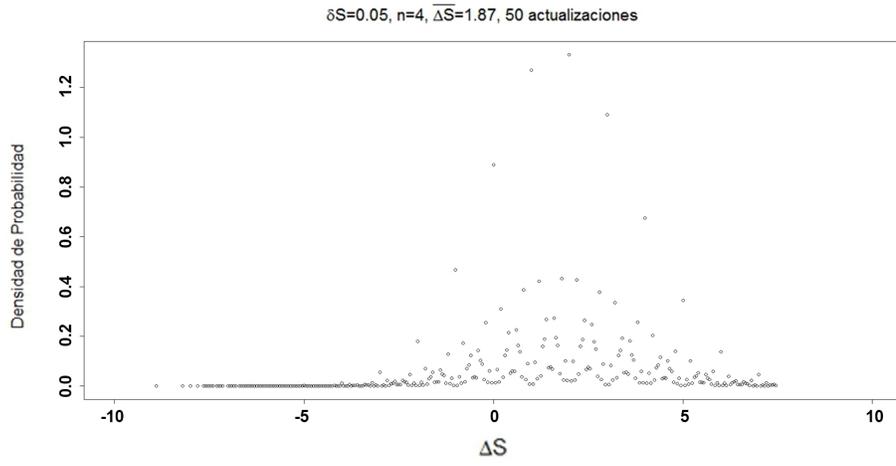
2. Si el espin elegido es uno de los extremos, se calcula el producto  $s_1 \cdot s_2$  ( $s_N \cdot s_{N-1}$ ).
3. Si el producto es negativo, una variable aleatoria entre 0 y 1 decide con probabilidad  $q$  si los espines se actualizan a  $s_1 \rightarrow s_2$
4. En caso de que el producto sea positivo, la variable discreta decide con probabilidad  $1 - q$  que los espines se actualicen a  $s_1 \rightarrow -s_2$
5. Si el espin es intermedio entonces se calcula el producto  $s_{i-1} \cdot s_{i+1}$ . Si es negativo, actualizamos  $s_i \rightarrow -s_i$
6. Una variable entera  $k$  coge el valor en decimal que le corresponde a una representación en binario de la cadena de espines (consideramos los espines +1 como el 1 y los espines -1 como el 0) y actualizamos  $p(k) = p(k) + 1$ , variable que nos dará la probabilidad de encontrar el estado  $k$  en el estacionario.
7. Se vuelve al punto 1.

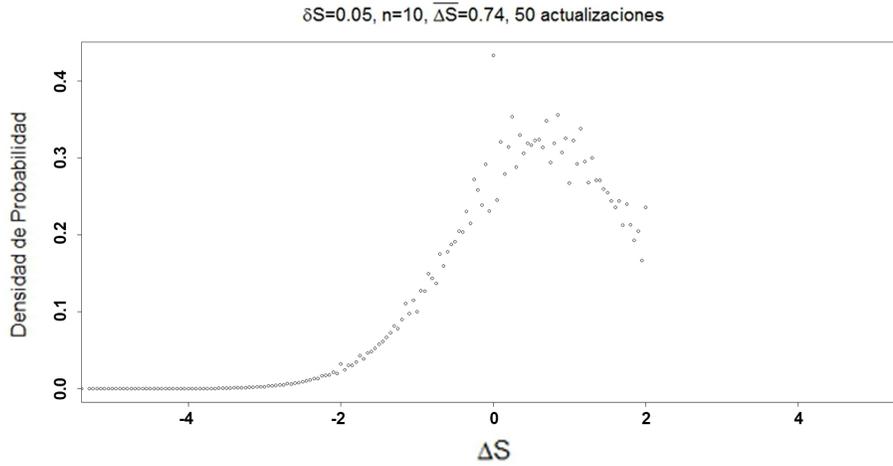
Si bien la simulación se basa en actualizar sólo un espín cada vez, el tiempo medio para una única actualización depende inversamente de la longitud de la cadena, de forma que el tiempo promedio de actualización de toda la cadena (el tiempo para actualizar  $N$  espines por separado) sea constante:

$$N \cdot \tau_N = ct, \quad (49)$$

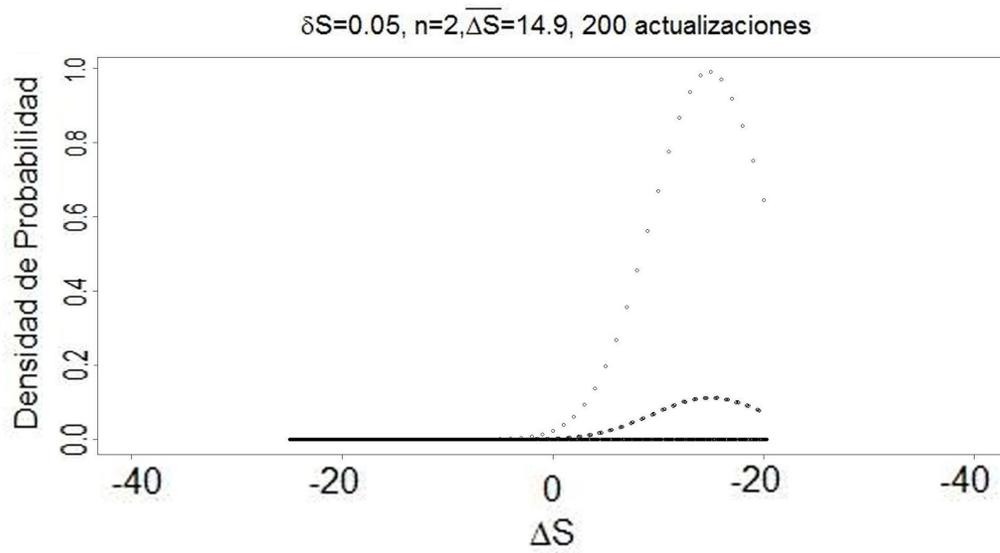
definiendolo como la unidad de tiempo básica para el proceso de Monte Carlo si normalizamos  $ct \equiv 1$ . Esto se justifica debido a que el número de actualizaciones del sistema  $n$ , se vuelve en si mismo una longitud de tiempo  $n \cdot N \cdot \tau_N = n \cdot ct \equiv n$ . En el apéndice se puede encontrar una interpretación propia que intenta justificar la ecuación (49) de forma rigurosa mediante un argumento inductivo. A continuación presentamos histogramas de la probabilidad de encontrar un cierto valor de  $\Delta S_{glb}$ , realizados con el programa indicado. Una vez que hemos calculado  $p_k$  mediante el algoritmo descrito anteriormente, introducimos una nueva rutina que calcula la entropía producida por el entorno ( $\sum Q/T$ ) y le añade la producida por el sistema ( $\ln \frac{p_{inicial}}{p_{final}}$ ). Las gráficas se han realizado con temperaturas relativas ( $T^* = \frac{\Delta}{k_B T}$ )  $T_1 = 1$  y  $T_2 = 2$ , tras 50 actualizaciones de Monte Carlo y distintos valores de  $N$  en cada una:



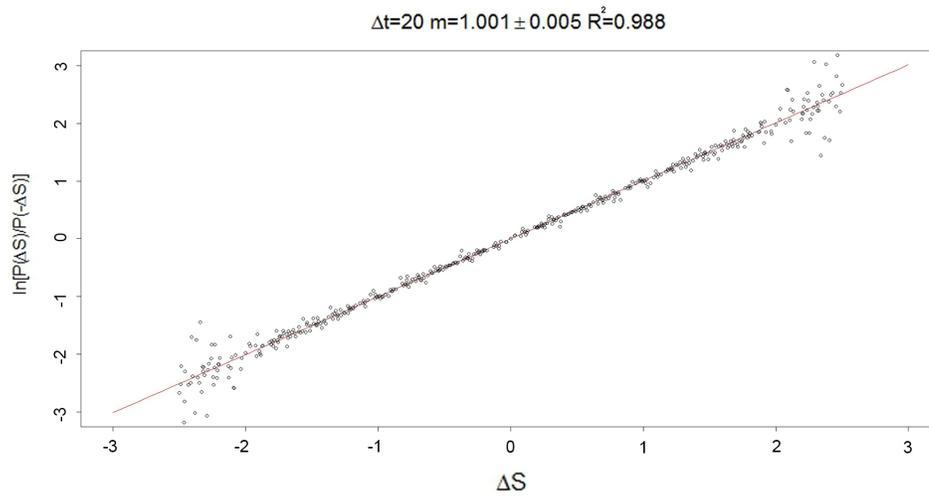


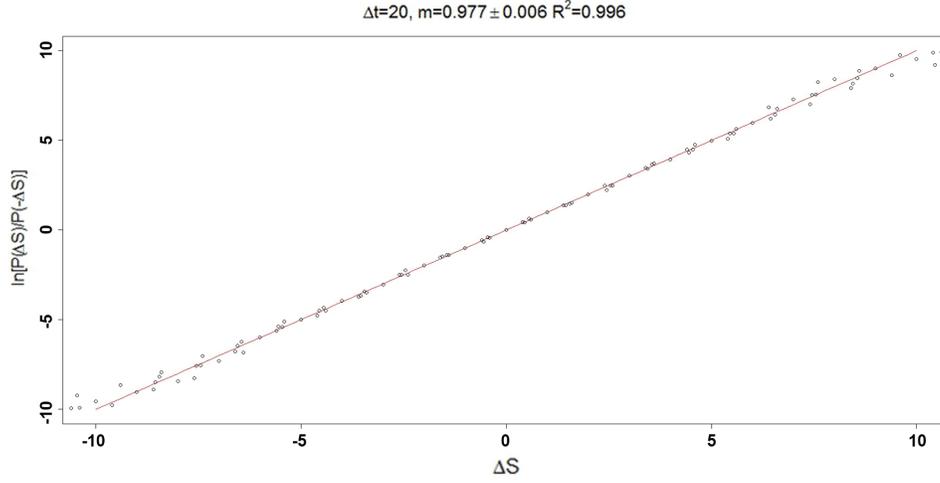


Los gráficos muestran que el promedio del cambio de entropía  $\overline{\Delta S}$  es mayor para menos espines en la cadena, y si calculamos el área bajo las curvas para la parte de entropía negativa, vemos que la probabilidad de encontrar un proceso con  $\Delta S_{glb} < 0$  es menor si hay menos espines, para un mismo número de actualizaciones. Por ejemplo, para el caso dibujado de  $N = 2$  la integral da 0,09 mientras que para  $N = 7$  es 0,24. Este es un hecho contraintuitivo, pues podríamos esperar que para  $N$  grande el sistema fuera macroscópico y por lo tanto, observar el resultado de la termodinámica clásica  $\Delta S_{glb} > 0$ . La explicación de este hecho se encuentra en el apartado siguiente, donde vemos que el flujo de calor es inversamente proporcional a  $N$ , y por lo tanto debe serlo también la producción global de entropía, dejando colas más largas para  $N$ 's mayores. Algo que si sigue siendo comparable con la termodinámica clásica y es intuitivo es el hecho de que la probabilidad de encontrar  $\Delta S_{glb} < 0$  es cada vez menor si aumenta el tiempo transcurrido, como podemos ver comparando la figura para  $N = 2$  y 50 actualizaciones con la siguiente:



A pesar de lo extraño que puedan parecer estos patrones, los histogramas cumplen el Teorema de Fluctuación, como muestran estas dos gráficas para  $N = 4$  a diferentes tiempos:





### 3.2. Flujo de Calor

Debido a que el problema trata del transporte de calor mediante una cadena de espines, es conveniente preguntarse cual será el intercambio de calor de un baño a otro en el estado estacionario. Recordemos que en el estacionario el sistema no produce entropía (33) ni hay flujo neto de calor (26) (ambas conclusiones son equivalentes), de lo que deducimos que  $\left| \dot{Q}_1 \right| = \left| \dot{Q}_2 \right|$ . Por simplicidad de notación, redefinimos estos valores absolutos y especificamos para que longitud de la cadena corresponde:

$$J_N = \left| \dot{Q}_1 \right| = \left| \dot{Q}_2 \right|. \quad (50)$$

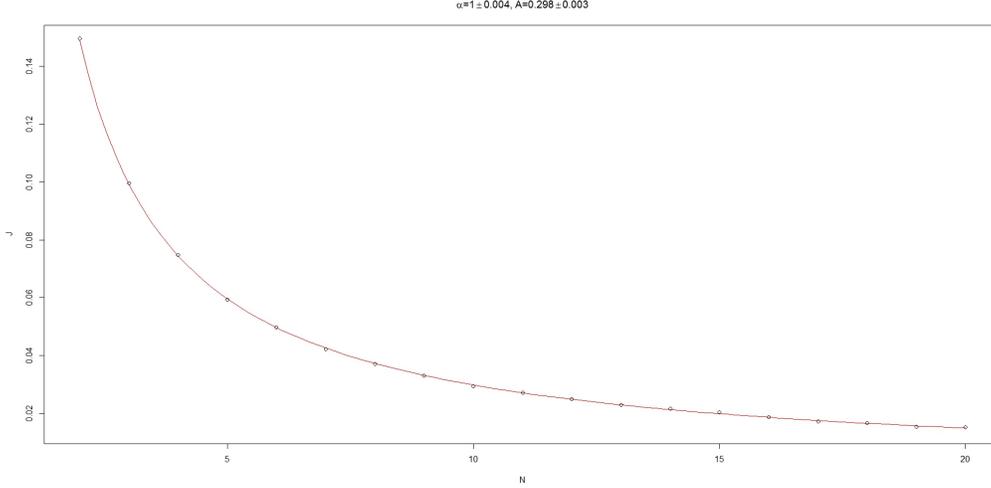
Debido a que el modelo planteado en el apartado anterior es morfológicamente idéntico al de un sistema compuesto por partículas en lugar de enlaces (un enlace +1 se sustituye por un sitio ocupado por una partícula, un enlace -1 se sustituye por un sitio desocupado, y la condición (48) se cumple si las partículas no se atraviesan las unas a las otras) podemos utilizar un resultado obtenido por B.Derrida [4] y mostrar una expresión analítica para  $J_N$ :

$$J_N = \frac{2\Delta}{N} (q_1 - q_2), \quad (51)$$

donde hemos supuesto  $T_2 > T_1$  (i.e  $q_1 > q_2$ ), de forma que el flujo de calor sea positivo, del baño caliente al frío. Esta expresión satisface la condición de que el promedio de la producción de entropía global debe ser siempre positivo, como muestra la siguiente ecuación obtenida a partir de (32)

$$\dot{S}_{glb} = \dot{S}_B = - \sum_{\nu} \frac{Q_N^{(\nu)}}{T^{(\nu)}} = \frac{2\Delta}{N} (q_1 - q_2) \left( \frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right) \geq 0. \quad (52)$$

El programa Fotran utilizado para realizar la simulación de Monte Carlo arrojó datos extremadamente precisos con la fórmula (51), como muestra el siguiente gráfico:



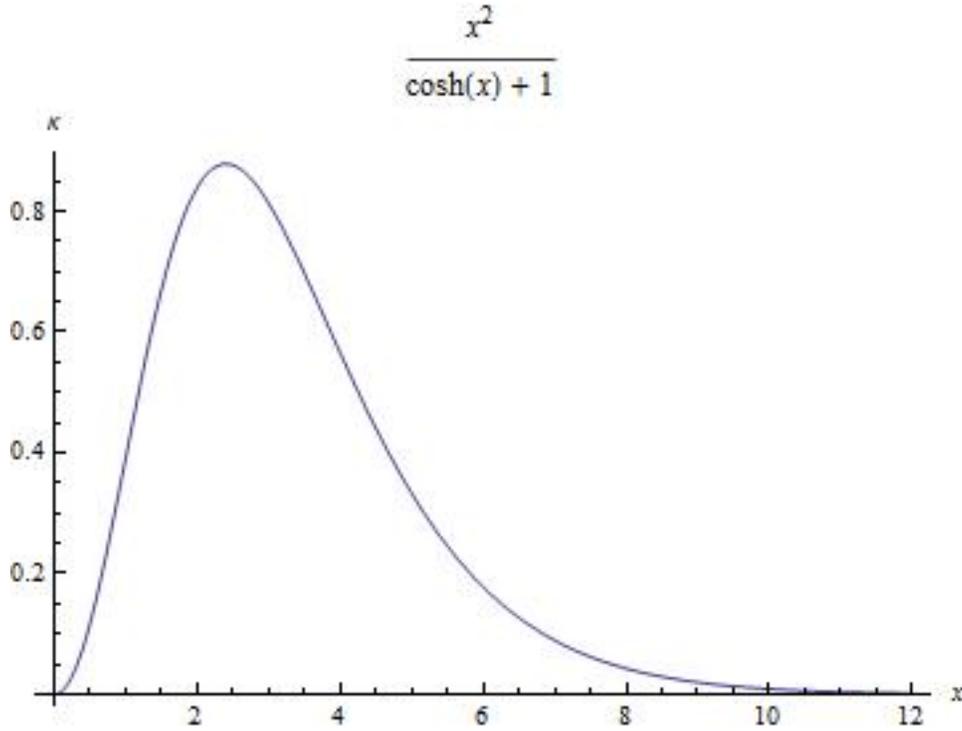
donde los puntos encajan perfectamente con la curva, habiendose realizado un ajuste lineal  $\ln J = \ln A - \alpha \ln N$  a temperaturas relativas  $(T^* = \frac{\Delta}{k_B T})$   $T_1^* = 1$  y  $T_2^* = 2$ . Algo a destacar de la ecuación (51), para la que acabamos de comprobar su veracidad, es que no cumple la ley de Fourier, la cual postula que el flujo de calor debe ser proporcional a la diferencia de temperaturas. De todas formas, si se cumple para pequeñas diferencias, como vemos si sustituimos  $T_2 = T + \delta$  y  $T_1 = T - \delta$  ( $\delta = \frac{T_2 - T_1}{2}$ ;  $T = \frac{T_2 + T_1}{2}$ ), suponiendo que  $T_2$  es la temperatura mayor. El cálculo exacto de  $J_N$  sería el siguiente:

$$J_N = \frac{2\Delta}{N} (q_1 - q_2) = \frac{2\Delta}{N} \frac{e^{-\frac{2\Delta}{k_B T_2}} - e^{-\frac{2\Delta}{k_B T_1}}}{\left(1 + e^{-\frac{2\Delta}{k_B T_2}}\right) \left(1 + e^{-\frac{2\Delta}{k_B T_1}}\right)}, \quad (53)$$

pero si  $\delta$  es suficientemente pequeño ( $\delta \ll T$ ) podemos desarrollar  $\frac{1}{T_2} = \frac{1}{T+\delta} \simeq \frac{1}{T} \left(1 - \frac{\delta}{T}\right)$  y  $\frac{1}{T_1} \simeq \frac{1}{T} \left(1 + \frac{\delta}{T}\right)$ . Si añadimos una condición adicional  $\delta/T^2 \ll k_B/2\Delta$ , podemos aproximar la ecuación (3.13) por una expresión que nos lleva a la ley de Fourier:

$$J_N \simeq \frac{2\Delta}{N} \frac{e^{-\frac{2\Delta}{k_B T}} \left( e^{\frac{2\Delta}{k_B T^2} \delta} - e^{-\frac{2\Delta}{k_B T^2} \delta} \right)}{\left(1 + e^{-\frac{2\Delta}{k_B T_2}}\right) \left(1 + e^{-\frac{2\Delta}{k_B T_1}}\right)} \simeq \frac{2\Delta}{N} \frac{e^{-\frac{2\Delta}{k_B T}} \left( \frac{4\Delta}{k_B T^2} \delta \right)}{\left(1 + e^{-\frac{2\Delta}{k_B T}}\right)^2} = \frac{1}{N} \frac{\frac{4\Delta^2}{k_B T^2}}{\cosh\left(\frac{2\Delta}{k_B T}\right) + 1} (T_2 - T_1) \equiv \frac{1}{N} \cdot \kappa (T_2 - T_1). \quad (54)$$

Es interesante ver una representación de la conductividad  $\kappa$  frente a  $x \equiv \frac{2\Delta}{k_B T}$ , la cual nos mostrará la sensibilidad del sistema a los cambios de temperatura. La función a representar será de la forma  $\kappa(x) = \frac{k_B x^2}{\cosh(x)+1}$ .



Vemos que para bajas temperaturas la conductividad es pequeña, siendo prácticamente nula para  $x \geq 10$ , o dicho de otra forma, para  $\Delta \geq 5k_B T$  no hay transporte de calor. Por otro parte, para una agitación térmica ( $k_B T$ ) muy superior al nivel energético  $\Delta$  tampoco hay conducción. Un límite apropiado podría ser  $x \leq \frac{1}{4} \Rightarrow \Delta \leq \frac{1}{8}k_B T$ . Por último, destacar que el máximo de conductividad se encuentra en  $x \sim 5/2$  ( $\Delta = 5/4k_B T$ ), con valor  $\kappa \simeq 0,88k_B \simeq 7,57 \times 10^{-5} \text{ eV} \cdot K^{-1}$ .

### 3.3. Caso analítico para dos Espines

Como ejemplo didáctico de aplicación de la teoría, estudiamos analíticamente una cadena de 2 espines. El sistema se puede encontrar en 4 posibles estados  $|\downarrow\downarrow\rangle, |\downarrow\uparrow\rangle, |\uparrow\downarrow\rangle, |\uparrow\uparrow\rangle$ , a los cuales podemos hacer referencia de una forma más sencilla si utilizamos el algebra binaria. Definimos un espin «up» ( $|\uparrow\rangle$ ) como 1 y el «down» ( $|\downarrow\rangle$ ) como 0, de forma que los estados mencionados anteriormente se escribirían, respectivamente, como  $|00\rangle, |01\rangle, |10\rangle, |11\rangle$ ; o incluso de forma aún más compacta si relacionamos cada número binario con su correspondiente decimal, entonces tendríamos  $|0\rangle, |1\rangle, |2\rangle, |3\rangle$ . El siguiente paso a partir de aquí es construir los elementos de  $\mathbb{W}$  con tal de aplicar la ecuación maestra y encontrar las distribuciones de probabilidad estacionarias. Si bien para un solo baño térmico se cumplía la ecuación (19), con varios baños térmicos podemos escribir una versión conceptualmente similar, es decir, que cuando el sistema está en equilibrio termodinámico con una fuente, la probabilidad de observar una transmisión de calor en un sentido o en el contrario es la misma:

$$W_{-,+}^{(\nu)} p(\varepsilon = +1) - W_{+,-}^{(\nu)} p(\varepsilon = -1) = 0, \quad (55)$$

donde  $m'$  es cualquier estado en el que la energía de enlace del extremo que conecta con el reservorio  $\nu$  es positiva ( $\varepsilon = +1$ ) y  $m$  un estado con energía de enlace negativa para ese mismo reservorio ( $\varepsilon = -1$ ). Usando

las definiciones (46) y (47) obtenemos una nueva relación:

$$\frac{W_{+,-}^{(\nu)}}{W_{-,+}^{(\nu)}} = \frac{p(\varepsilon = +1)}{p(\varepsilon = -1)} = \frac{1 - q(T_\nu)}{q(T_\nu)}, \quad (56)$$

o escrita de una forma más familiar, análogamente a la ecuación (20):

$$\frac{W_{+,-}^{(\nu)}}{W_{-,+}^{(\nu)}} = e^{-2\Theta}. \quad (57)$$

En resumen, tenemos  $W_{+,-} \propto 1 - q$  y  $W_{-,+} \propto q$ , con una constante de proporcionalidad que justificaremos como  $(N \cdot \tau_N)^{-1}$ , que recordemos está definida como 1 en el apartado anterior. Juntando esto con la ecuación (23), que nos da una expresión para los elementos  $W_{m,m'}$ , y que los elementos de  $\mathbb{W}$  que involucran transiciones prohibidas son nulos, tenemos que la matriz en cuestión es:

$$\mathbb{W} = \begin{pmatrix} q_1 + q_2 - 2 & q_1 & q_2 & 0 \\ 1 - q_1 & -q_1 - q_2 & 0 & 1 - q_2 \\ 1 - q_2 & 0 & -q_1 - q_2 & 1 - q_1 \\ 0 & q_2 & q_1 & q_1 + q_2 - 2 \end{pmatrix}. \quad (58)$$

Podemos simplificar aun más el problema si tenemos en cuenta que físicamente es irrelevante si intercambiamos los espines «up» por «down», pues los ejes son una cuestión arbitraria. Esto lleva a deducir que para las configuraciones que sean simplemente, la inversión de espines la una de la otra, tendremos que sus probabilidades serán idénticas. Aplicado al caso de  $N = 2$ , se traduce en  $p_0 = p_3$  y  $p_1 = p_2$ , de forma que sólo hace falta resolver la ecuación maestra para la mitad de variables, usando una matriz reducida:

$$\mathbb{W}_{red} = \begin{pmatrix} q_1 + q_2 - 2 & q_1 \\ 1 - q_1 & -q_1 - q_2 \end{pmatrix} \quad (59)$$

y añadiendo la condición de que la suma de la probabilidad de cada estado debe ser la unidad:

$$p_0 = p_3 = \frac{1}{4}(q_1 + q_2); \quad p_1 = p_2 = \frac{1}{2} - \frac{1}{4}(q_1 + q_2). \quad (60)$$

Es ilustrativo comprobar como estas soluciones y los elementos  $W_{m,m'}$  calculados nos llevan a la misma conclusión respecto al flujo de calor que las vistas en el apartado anterior:

$$\dot{Q}^{(1)} = (W_{0,1}p_1 - W_{1,0}p_0)(-2\Delta) + (W_{3,2}p_2 - W_{2,3}p_3)(-2\Delta),$$

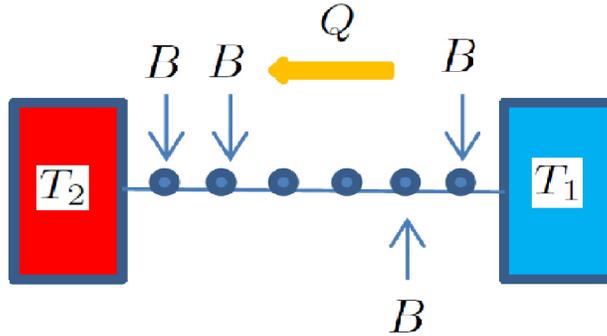
aprovechando los resultados de la ecuación (60) tenemos

$$\dot{Q}^{(1)} = -2\Delta [(W_{0,1} + W_{3,2})p_{1,2} - (W_{1,0} + W_{2,3})p_{3,0}] = -\Delta (q_1 - q_2), \quad (61)$$

cuyo valor absoluto coincide con el de la ecuación (61) para  $N = 2$ .

## 4. Comentarios

Para concluir la memoria, comentaremos los aspectos más relevantes de lo que ha sido mostrado y las posibles ampliaciones del trabajo. En primera instancia, en el modelo de la cadena de espines se ha realizado una simplificación quizás demasiado grande al considerar que los espines intermedios no están conectados a ninguna temperatura. Esto no puede ser físicamente posible, ya que los electrones que aportan el espín deben estar ligados a un material para formar una cadena y tener interacción entre ellos, y por lo tanto, estar sometidos a una temperatura. Esto tiene implicaciones importantes a la hora de calcular las probabilidades del estado estacionario (y por lo tanto, al cálculo de todas las magnitudes relevantes), puesto que en este caso sí estarían permitidas transiciones de estado que hasta ahora habíamos considerado prohibidas, por medio de los baños intermedios. Esto también podría resultar en la posibilidad de encontrar el límite termodinámico clásico para cadenas de muchos espines, puesto que todos contribuirían al transporte de calor. Algo que tampoco hemos tratado es el efecto de incluir un campo magnético externo. Sin intención de profundizar en ello, lo que podemos observar tras un breve análisis, es que se rompe la simetría de la matriz  $\mathbb{W}$ , pues ya no podemos considerar que invertir todos los espines de la cadena de la misma energía global debido a que ahora hay una dirección privilegiada. Dicho de otra manera, el término de energía  $H = -\vec{B} \cdot \vec{\sigma}$  favorece a las combinaciones que tengan mayor número de espines orientados según el sentido del campo magnético. Éste caso puede resultar interesante de analizar, puesto que mediante el campo magnético podríamos revertir el flujo de calor para que fuera desde el baño frío al baño caliente mediante campos magnéticos que pudieran actuar sobre un sólo espín. Una muestra de esto es que conectando el campo magnético en el espín de la cadena conectado al baño frío y otro campo magnético pero de sentido opuesto actuando sobre el espín adyacente, podríamos conseguir (dependiendo de la intensidad del campo) que las configuraciones más probables para esos dos espines fueran  $|\uparrow\downarrow\rangle$  o  $|\downarrow\uparrow\rangle$ , con una energía de enlace  $\epsilon = +\Delta$ . Es decir, estaríamos en una situación de inversión de población en la que se cumpliría  $p(\epsilon = +1) > p(\epsilon = -1)$ , que es equivalente a un sistema con temperatura negativa, de acuerdo a las ecuaciones (46) y (47). Esto implicaría que el sistema sería más propenso a absorber calor del baño frío antes que de dárselo, por lo que se revierte el flujo de calor (a expensas del trabajo magnético). La siguiente figura nos sirve para entender gráficamente lo explicado:



Esta versión microscópica de un refrigerador conecta directamente con las llamadas máquinas cuánticas («quantum engines» en inglés), llevando a la necesidad del desarrollo de la termodinámica cuántica, necesaria para un mayor entendimiento de como podemos diseñar sistemas extremadamente pequeños que transformen calor en trabajo o viceversa, llevándonos a nuevos avances tecnológicos.

## 5. Apéndice

Sea una cadena de  $N$  espines, tenemos que mientras el cambio de un espín no interfiera en la energía de enlace de otro, ambos podrán actualizarse durante un mismo intervalo de tiempo. Para  $N = 2$  definimos un tiempo intrínseco de espín  $\tau_2$ , que representa el promedio de tiempo en el que uno de los dos espines tendrá la posibilidad de actualizarse con probabilidad  $q$  o  $1 - q$ , dependiendo del espín contiguo. Para una cadena  $N > 2$ , los espines separados por al menos otro espín no interfieren entre ellos, por lo que cada uno puede actualizarse en un tiempo promedio  $\tau_2$ , mientras que para los espines contiguos se podrá actualizar sólo uno de los dos en un tiempo también  $\tau_2$ . El primer ejemplo lo encontramos en  $N = 3$ , donde las posibilidades de actualización son  $s_1$  y  $s_3$  en un tiempo  $\tau_2$  o bien  $s_2$ . La primera opción la podemos reinterpretar como que  $s_1$  y  $s_3$  se actualizan consecutivamente, cada uno en un tiempo  $\frac{\tau_2}{2}$ , de forma que el tiempo promedio de actualización de un único espín sea  $\tau_3 = \frac{2}{3} \cdot \left(\frac{\tau_2}{2}\right) + \frac{1}{3} \cdot \tau_2 = \frac{2}{3}\tau_2$ . Los pesos estadísticos son debido a que de los tres espines hay dos que se pueden actualizar a la vez ( $2/3$ ) y uno de actualizarse sólo ( $1/3$ ). Para  $N = 4$ , podemos combinar el primero con el tercero o con el cuarto (y al revés) y el segundo con el cuarto. Esto nos deja que cada uno de los cuatro espines puede actualizarse junto con otro en un intervalo de tiempo  $\tau_2$  con (probabilidad  $1/4$  cada uno), lo que lleva a que el tiempo promedio por espín es  $\tau_4 = 4 \cdot \frac{1}{4} \cdot \frac{\tau_2}{2} = \frac{\tau_2}{2}$ . Con  $N = 5$  tenemos tres espines que pueden actualizarse en grupos de tres y dos espines que pueden hacerlo en pareja ( $\tau_5 = \frac{3}{5} \cdot \left(\frac{\tau_2}{3}\right) + \frac{2}{5} \cdot \left(\frac{\tau_2}{2}\right) = \frac{2}{5}\tau_2$ ) y con  $N = 6$  cada uno de los seis espines se puede actualizar en grupos de tres ( $\frac{3}{6}\tau_2 = \frac{\tau_2}{2}$ ). Aplicando el mismo razonamiento a los consecutivos nos permite llegar por inducción a este resultado:

$$\tau_N = \frac{2\tau_2}{N},$$

de forma que  $2\tau_2$  es la constante que normalizabamos a 1 en el apartado 3.1.

## 6. Referencias

1. «Ensemble and trajectory thermodynamics: A brief introduction»; C. Van den Broeck, M. Exposito; Physica A 418 (2015) 6-16
2. «Stochastic Numerical Methods: An Introduction for Students and Scientists»; Raúl Toral, Pere Colet; Wiley-VCH (2014)
3. Gallavotti, G. (1999), «Statistical mechanics»; G. Gallavotti (1999); Texts and Monographs in Physics, Berlin: Springer-Verlag, ISBN 3-540-64883-6, MR 1707309
4. «Microscopic versus macroscopic approaches to non-equilibrium systems»; Bernard Derrida; Journal of Statistical Mechanics: Theory and Experiment, 2011 (01): P01030, jan 2011