



FACULTAD DE FÍSICA

DEPARTAMENTO DE FÍSICA ATÓMICA, MOLECULAR Y  
NUCLEAR

**De la ecuación de Kramers a  
Smoluchowski: límite  
sobreamortiguado del movimiento  
browniano**

UNIVERSIDAD DE SEVILLA

Carlos Ríos Monje

Curso 2021-2022

Doble Grado en Física y Matemáticas

---

Tutorizado por

Antonio Prados Montaña y Carlos Alberto Plata Ramos

# Resumen

El movimiento browniano consiste en el movimiento estocástico de partículas suspendidas en un fluido debido a las colisiones de estas con las partículas del mismo. Su estudio es de gran importancia en áreas de conocimiento donde las fluctuaciones térmicas son relevantes, tales como la materia condensada blanda, la biofísica o los nanodispositivos.

En este trabajo realizamos un estudio del movimiento browniano a través de dos enfoques distintos, la ecuación de Fokker-Planck y el enfoque de Langevin. Comenzamos por un breve estudio del régimen subamortiguado descrito por la ecuación de Kramers, en el que demostramos una propiedad interesante cuando el sistema está sometido a una fuerza armónica. A continuación, como punto fundamental de este trabajo, probamos que la ecuación de Smoluchowski, que describe el régimen sobreamortiguado, aparece como un límite bien definido de la ecuación de Kramers, usando para ello un desarrollo perturbativo singular. Seguidamente, nos centramos en el estudio de la partícula browniana en el régimen sobreamortiguado, donde analizamos dos situaciones de confinamiento interesantes: armónico y en una caja. Simulamos estos sistemas y comparamos los resultados con las expresiones analíticas para comprobar la equivalencia entre ambos enfoques. Por último, estudiamos el caso de una partícula browniana en un recinto en expansión.

# Abstract

Brownian motion is the stochastic motion of particles suspended in a fluid due to collisions of these particles with those of the fluid. It is of particular interest in research fields where thermal fluctuations are relevant, such as soft condensed matter, biophysics and nanodevices.

In this work, we study the Brownian motion by following two approaches, the Fokker-Planck equation and the Langevin description. We start with a brief study of the underdamped regime, governed by the Kramers equation, where we demonstrate an interesting property of its solutions when the Brownian particle is submitted to a harmonic force. Then, we prove, as the main objective of this work, that the Smoluchowski equation can be obtained as a limit case of the Kramers equation, for which we use a singular perturbation method. Subsequently, we focus on the study of the Brownian particle in the overdamped regime, where two different types of confinement are analyzed: harmonic and in a box. Simulations have been carried out, comparing numerical results with analytic expressions to verify the equivalence between both approaches. Finally, we look into a Brownian particle in a growing domain.

# Índice general

<b>1. Introducción al movimiento browniano</b>	<b>3</b>
1.1. Historia del movimiento browniano . . . . .	3
1.2. Enfoque moderno: procesos estocásticos markovianos . . . . .	5
1.3. La ecuación de Fokker-Planck . . . . .	7
1.4. Enfoque de Langevin . . . . .	9
<b>2. Ecuación de Kramers</b>	<b>12</b>
2.1. Resolución para el caso armónico con condiciones iniciales gaussianas . . . .	12
<b>3. Límite sobreamortiguado de la ecuación de Kramers: la ecuación de Smoluchowski</b>	<b>17</b>
3.1. Obtención del límite sobreamortiguado por el método de escalas múltiples	17
<b>4. Partícula browniana confinada en el régimen sobreamortiguado</b>	<b>23</b>
4.1. Ecuación de Smoluchowski para el caso armónico . . . . .	23
4.1.1. Simulaciones . . . . .	25
4.2. Ecuación de Smoluchowski en un dominio finito . . . . .	30
4.2.1. Simulaciones . . . . .	31
<b>5. Movimiento browniano en un recinto en expansión</b>	<b>35</b>
5.1. Simulación . . . . .	38
<b>6. Conclusiones</b>	<b>43</b>
<b>A. Simulaciones: Integración numérica de la ecuación de Langevin</b>	<b>46</b>
<b>B. Hermiticidad del operador <math>\partial_{v^*}[v^* + \partial_{v^*}]</math></b>	<b>48</b>
<b>Anexos: Códigos de simulación</b>	<b>50</b>
Partícula browniana sobreamortiguada bajo un potencial armónico . . . . .	50
Partícula browniana sobreamortiguada en un dominio finito . . . . .	53
<b>Bibliografía</b>	<b>55</b>

# Capítulo 1

## Introducción al movimiento browniano

### 1.1. Historia del movimiento browniano

Las primeras observaciones registradas del movimiento estocástico de partículas suspendidas en un fluido se remontan a poco después de la invención del microscopio [1]. No fue hasta el año 1828, cuando el botánico Robert Brown, quien da nombre a este interesante fenómeno, el movimiento browniano, publicó un estudio detallado de dicha dinámica [2]. En su análisis, Brown observó el movimiento irregular de pequeñas partículas de polen suspendidas en agua. En un principio, Brown intentó razonar este comportamiento argumentando que estas partículas estaban *vivas*. Sin embargo, tras realizar observaciones similares en diversas situaciones, incluso en el interior de cristales de gran antigüedad, donde la hipótesis carecía de sentido, descartó esta idea.

La explicación de este movimiento debía tener, por tanto, un origen puramente físico. Hubo numerosos intentos de explicar el origen de este suceso. Algunos trataron de explicarlo centrando su origen en factores totalmente externos al fluido, como diferencias de temperatura con el entorno. No obstante, fue el físico francés Leon Gouy el que demostró que esta hipótesis debía de ser errónea [3]. El movimiento debía provenir de propiedades intrínsecas del sistema.

En 1905, Einstein publicó su famoso artículo “Investigaciones en la teoría del movimiento browniano” [4], en el que al fin se ofrecía una explicación físicamente satisfactoria a este fenómeno. En su desarrollo, obtuvo la ecuación que describía la posición de partículas suspendidas en un líquido debido a los choques con las partículas de este último. Para ello, se basó en dos hipótesis:

1. El movimiento de una partícula es independiente del movimiento de las demás.

2. Escogiendo una escala de tiempo adecuada, el estado de una partícula en un instante solo depende del instante inmediatamente anterior.

Bajo estas hipótesis, Einstein obtuvo la ecuación de difusión

$$\frac{\partial f}{\partial t} = D \frac{\partial^2 f}{\partial x^2}, \quad (1.1)$$

donde  $f(x, t)$  es la densidad de partículas, y  $D$  una constante característica de la dupla partícula-fluido conocida como coeficiente de difusión. Einstein también obtuvo la expresión del coeficiente de difusión, que relaciona las fluctuaciones de las partículas con  $\gamma$ , el coeficiente de amortiguamiento de la velocidad de las partículas en el fluido,

$$D = \frac{k_B T}{\gamma}, \quad (1.2)$$

donde  $k_B$  es la constante de Boltzmann y  $T$  la temperatura absoluta del sistema. A esta expresión se la conoce actualmente como el teorema de fluctuación-disipación [5]. A través de (1.1), Einstein dedujo además cuál era la evolución del desplazamiento cuadrático medio de las partículas

$$\langle \Delta x^2 \rangle = 2Dt, \quad (1.3)$$

obteniendo una dependencia lineal en el tiempo, sello distintivo del régimen difusivo.

La confirmación de los resultados de Einstein llegó de la mano de Jean Perrin en una serie de experimentos realizados en 1908 [6, 7]. Esto supuso un argumento a favor de la descripción discontinua de la materia, la teoría atómica, que había sido objeto de debate durante mucho tiempo. De hecho, este trabajo, junto a otros relacionados con la teoría discontinua, hicieron a Perrin merecedor del Premio Nobel en 1926.

Paralelamente a Einstein, Smoluchowski, y posteriormente Langevin, llegaron a la misma solución utilizando enfoques completamente distintos. La forma que utilizó Langevin es particularmente simple, a la par que intuitiva desde el punto de vista físico [8]. Partiendo de la ecuación que describía el movimiento macroscópico de la partícula, Langevin modeló el efecto de los choques de las partículas con las moléculas del líquido mediante la adición de una fuerza aleatoria,  $L(t)$ :

$$\frac{dx}{dt} = v, \quad (1.4a)$$

$$M \frac{dv}{dt} = -\gamma v + L(t). \quad (1.4b)$$

donde  $M$  es la masa de la partícula browniana. Con esto, Langevin dedujo la misma expresión que Einstein para el desplazamiento cuadrático medio, salvo por un término exponencial en el tiempo que decaía a 0. Este término podía eliminarse escogiendo una

escala de tiempo adecuada, tal como hacía Einstein. De esta manera, el proceso se podía considerar completamente difusivo y, así, ambos enfoques coincidían. El trabajo de Langevin fue relevante más allá del punto de vista puramente físico, fue el origen de una nueva rama de las matemáticas, las ecuaciones diferenciales estocásticas [9].

Una revisión más detallada acerca del origen del movimiento browniano puede encontrarse en la referencia [10]. En la actualidad, el estudio del movimiento browniano es de especial interés en áreas de investigación donde el efecto de las fluctuaciones debidas a la temperatura no es despreciable. Entre sus muchas aplicaciones, encontramos el diseño de nanodispositivos, como los motores microscópicos [11].

## 1.2. Enfoque moderno: procesos estocásticos markovianos

Actualmente, el movimiento browniano se enmarca dentro de la denominada teoría de procesos estocásticos [12]. En particular, se modela como un proceso de Markov, en el que la probabilidad de observar cualquier estado solo depende del estado inmediatamente anterior. Es decir, para cualquier conjunto de instantes de tiempo  $t_1 < t_2 < \dots < t_n$ , se tiene que

$$P(y_n, t_n | y_1, t_1; y_2, t_2; \dots y_{n-1}, t_{n-1}) = P(y_n, t_n | y_{n-1}, t_{n-1}), \quad (1.5)$$

donde  $P(y_n, t_n | y_1, t_1; y_2, t_2; \dots y_{n-1}, t_{n-1})$  denota a la probabilidad condicionada de que en el instante  $t_n$ , el estado del sistema sea  $y_n$ , habiendo sido, respectivamente,  $y_1, y_2, \dots, y_{n-1}$  los estados en los instantes previos  $t_1, t_2, \dots, t_{n-1}$ .

Si recordamos las hipótesis que había realizado Einstein en su artículo, vemos que realmente lo que había hecho, visto desde un punto de vista actual, era considerar la posición de la partícula browniana como un proceso de Markov. La pregunta natural que surge es: ¿es realmente el movimiento browniano un proceso de Markov?

Presentamos aquí una breve discusión acerca de la hipótesis markoviana en la línea de la reflexión más detallada que puede encontrarse en la referencia [12]. Si tenemos una partícula inmersa en un fluido, las colisiones con las partículas de este provocarán su movimiento aleatorio. Si en un instante la partícula tiene una velocidad determinada, será mucho más probable que se den colisiones en la dirección y sentido de esta velocidad que en cualquier otra. De esta forma, la velocidad de la partícula en un instante dependerá únicamente de la velocidad en el instante previo, y no de valores previos. Este hecho conlleva a que la velocidad en el movimiento browniano pueda ser tratada como un proceso de Markov.

Sin embargo, en su artículo Einstein trataba como proceso markoviano la posición de

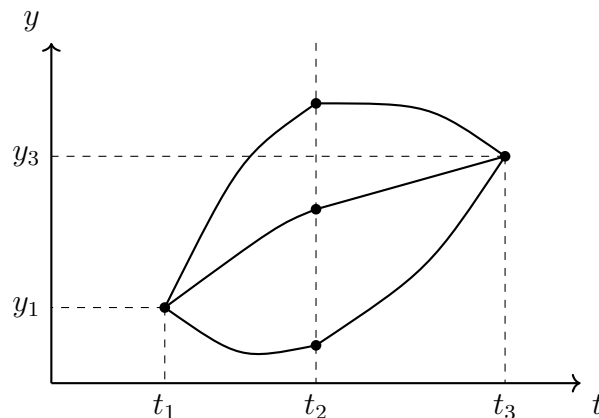


Figura 1.1: Imagen intuitiva de la ecuación de Chapman-Kolmogorov. Para un proceso markoviano, la probabilidad de transición desde un estado  $y_1$  en el tiempo  $t_1$  hasta un estado  $y_3$  en el tiempo  $t_3$  puede obtenerse sumando sobre todos los estados posibles  $y_2$  en un tiempo intermedio  $t_2$ , ya que la probabilidad de transitar desde  $(y_2, t_2)$  hasta  $(y_3, t_3)$  no depende del instante anterior, esto es, de  $(y_1, t_1)$ .

la partícula. El motivo por el cual esto es posible es que, experimentalmente, la medida de la posición de la partícula se hacía en intervalos de tiempos muy superiores al tiempo de relajación de la velocidad. De esta forma, la velocidad había alcanzado su distribución de equilibrio y, por tanto, la posición de la partícula en un instante solo dependía de su propio estado en el instante anterior. Hay que destacar que el carácter markoviano de la posición en el movimiento browniano solo se manifiesta en escalas de tiempo que son mucho mayores que el tiempo que tarda la velocidad en alcanzar el equilibrio. Si esto no es así, tal como veremos a continuación, el proceso de Markov sería para  $(x, v)$ . De manera general, para que un proceso físico pueda ser considerado como un proceso de Markov no solo hay que definir bien las variables que estamos considerando, sino también identificar la escala de tiempo relevante en cada caso.

A partir de la definición (1.5) se puede llegar a una ecuación que debe satisfacer la probabilidad de transición de cualquier proceso de Markov, conocida como ecuación de Chapman-Kolmogorov:<sup>1</sup>

$$P(y_3, t_3 | y_1, t_1) = \int P(y_3, t_3 | y_2, t_2) P(y_2, t_2 | y_1, t_1) dy_2, \quad (1.6)$$

donde  $t_1 < t_2 < t_3$ . La ecuación (1.6) tiene una interpretación física sencilla. Para llegar del estado  $y_1$  al estado  $y_3$ , puede hacerse a través de cualquier estado intermedio  $y_2$ . La probabilidad de dicho suceso será la suma de la probabilidad de todos los caminos intermedios posibles, véase la Figura 1.1. No obstante, la ecuación de Chapman-Kolmogorov no es especialmente manejable para realizar predicciones físicas. Es una ecuación integral y su manipulación operativa es complicada, ya que implica dos intervalos temporales:

<sup>1</sup>La derivación de esta ecuación se puede encontrar en [12].

$[t_1, t_2]$  y  $[t_2, t_3]$ . Es por ello que, considerando uno de los pasos temporales infinitesimalmente pequeño, se reformula de manera equivalente en la forma conocida como ecuación maestra:<sup>2</sup>

$$\frac{\partial P(y, t)}{\partial t} = \int [W(y|y')P(y', t) - W(y'|y)P(y, t)]dy', \quad (1.7)$$

donde  $W(y_2|y_1)$  es la probabilidad de transición por unidad de tiempo de pasar del estado  $y_1$  a  $y_2$ . En principio, la ecuación maestra se deduce para la evolución de la probabilidad condicionada  $P(y_2, t_2|y_1, t_1)$ . Sin embargo, a partir de esta puede demostrarse que la probabilidad  $P(y, t)$  en un tiempo obedece la misma ecuación maestra. La diferencia entre las ecuaciones maestras para  $P(y_2, t_2|y_1, t_1)$  y  $P(y, t)$  radica únicamente en la condición inicial,  $P(y_2, t_2 = t_1|y_1, t_1) = \delta(y_2 - y_1)$  mientras que  $P(y, t = 0) = P_0(y)$ , siendo  $P_0(y)$  la distribución de probabilidades inicial para  $y$ . Matemáticamente, esto significa que  $P(y_2, t_2 = t_1|y_1, t_1) = \delta(y_2 - y_1)$  es la función de Green del problema. Nótese que el carácter markoviano del proceso hace que conociendo únicamente la probabilidad  $P(y_1, t_1)$  y  $P(y_2, t_2|y_1, t_1)$  es posible conocer  $P(y_1, t_1; y_2, t_2; \dots; y_n, t_n)$ .

La ecuación (1.7) también tiene una interpretación física clara, no es más que una ecuación de ganancia-pérdida. La probabilidad de estar en el estado  $y$  en el instante  $t$  aumenta por la probabilidad de pasar del estado  $y'$  al estado  $y$  y disminuye por la probabilidad de abandonar el estado  $y$  hacia otro  $y'$ .

### 1.3. La ecuación de Fokker-Planck

La ecuación maestra es una ecuación integrodiferencial para  $P(y, t)$ . Cuando solo son posibles transiciones entre estados cercanos, esto es,  $W(y|y')$  es no nulo únicamente para  $|y - y'|$  “pequeño” (sobre la escala en la que varía  $P(y, t)$  respecto de  $y$ ), la ecuación maestra puede aproximarse por una ecuación diferencial en derivadas parciales que se conoce como la ecuación de Fokker-Planck.

El movimiento browniano se modela mediante la ecuación de Fokker-Planck. La forma general de esta ecuación, en el caso de una variable en una dimensión, es

$$\frac{\partial P(y, t)}{\partial t} = -\frac{\partial}{\partial y}[A(y)P(y, t)] + \frac{1}{2}\frac{\partial^2}{\partial y^2}[B(y)P(y, t)], \quad (1.8)$$

donde  $A(y)$  y  $B(y) > 0$  son funciones reales diferenciables. Al primer término del segundo miembro de (1.8) se le suele llamar término de arrastre, mientras que al segundo se le denomina término de difusión. Es posible interpretar la ecuación de Fokker-Planck como

---

<sup>2</sup>De nuevo, la obtención de esta ecuación puede encontrarse en [12].



una ecuación de continuidad para la probabilidad

$$\frac{\partial P(y, t)}{\partial t} = -\frac{\partial J(y, t)}{\partial y}, \quad (1.9)$$

donde  $J(y, t)$  es la corriente de probabilidad, definida como

$$J(y, t) = A(y)P(y, t) - \frac{1}{2} \frac{\partial}{\partial y} [B(y)P(y, t)]. \quad (1.10)$$

Por una parte, la ecuación de Fokker-Planck (diferencial en derivadas parciales) es más manejable desde un punto de vista práctico que la ecuación maestra (integrodiferencial). Además, en muchas situaciones físicas relevantes las funciones coeficiente  $A(y)$  y  $B(y)$  puedan relacionarse directamente con la física del problema, a partir de la ecuación que gobierna la evolución de  $y$  desde un punto de vista macroscópico y el hecho de que el sistema debe tender al equilibrio termodinámico en el límite de tiempos grandes. Esto es [12],

$$\frac{d}{dt} \langle y \rangle = \langle A(y) \rangle, \quad \lim_{t \rightarrow \infty} P(y, t) = P_e(y), \quad (1.11)$$

donde  $P_e(y)$  es la distribución de  $y$  en el equilibrio, proporcionada por la colectividad canónica si el sistema está en equilibrio a la temperatura  $T$ . Como se discute en la referencia [12], este enfoque tiene limitaciones cuando  $A(y)$  es una función no lineal de  $y$ —esta dificultad no es relevante para el trabajo que presentamos aquí.

A la hora de particularizar (1.8) para el caso del movimiento browniano, tenemos dos alternativas, ya que dependiendo de la escala de tiempo y las variables escogidas, el proceso será o no de Markov. Lo haremos, por simplicidad, en el caso de una partícula en una dimensión.

Si escogemos una escala de tiempo fina, donde la posición por sí misma no sea un proceso de Markov, tenemos que describir el problema considerando tanto la posición como la velocidad. En este caso, usando la versión bivalente de (1.8), la evolución de  $P(x, v, t)$  viene dada por la ecuación conocida como ecuación de Kramers

$$\frac{\partial P}{\partial t} + v \frac{\partial P}{\partial x} + \frac{F(x)}{M} \frac{\partial P}{\partial v} = \frac{\gamma}{M} \frac{\partial}{\partial v} \left[ vP + \frac{k_B T}{M} \frac{\partial P}{\partial v} \right], \quad (1.12)$$

donde  $F(x)$  es una fuerza determinista aplicada sobre la partícula. Durante el desarrollo de este trabajo, resolveremos esta ecuación para el caso en el que tengamos un potencial armónico y condiciones iniciales gaussianas tanto para la posición como la velocidad, y comprobaremos que mantienen esta distribución a lo largo del tiempo.

Si la velocidad relaja sobre una escala de tiempo más pequeña que la posición y consideramos una escala de tiempo más grande, entonces la posición sí será un proceso

de Markov. En este caso, la ecuación queda

$$\frac{\partial P(x, t)}{\partial t} = -\frac{\partial}{\partial x} \left[ \frac{F(x)}{\gamma} P(x, t) \right] + D \frac{\partial^2 P(x, t)}{\partial x^2}, \quad (1.13)$$

donde  $D$  verifica la relación de Einstein (1.2). A esta ecuación se la conoce como ecuación de Smoluchowski. Si nos vamos al caso donde no tenemos fuerza aplicada, la ecuación pasa a ser

$$\frac{\partial P(x, t)}{\partial t} = D \frac{\partial^2 P(x, t)}{\partial x^2}, \quad (1.14)$$

esto es, la ecuación de difusión que obtuvo Einstein en su descripción del movimiento browniano [4].

La diferencia entre las escalas de tiempo escogidas para obtener las ecuaciones de Kramers o Smoluchowski reside en su relación con el tiempo que tarda la velocidad en alcanzar su distribución maxwelliana de equilibrio. Es por ello que resulta razonable la posibilidad de obtener la segunda a partir de la primera, suponiendo que la velocidad se amortigüe lo suficientemente rápido. De hecho, uno de los objetivos principales de este trabajo es precisamente la obtención de la ecuación de Smoluchowski a partir de un límite sobreamortiguado de la ecuación de Kramers, empleando para ello un desarrollo perturbativo de escalas múltiples [13].

## 1.4. Enfoque de Langevin

Como comentamos anteriormente, Langevin ofreció una alternativa al desarrollo de Einstein [8]. Consiste en la introducción de una fuerza aleatoria o “ruido”,  $L(t)$ , que modela el carácter estocástico de los choques de la partículas con el fluido. Esta fuerza aleatoria debe cumplir las siguientes propiedades:

- i. Su valor medio debe ser nulo, ya que al tomar valor medio en la ecuación obtenemos el comportamiento macroscópico del sistema.

$$\langle L(t) \rangle = 0. \quad (1.15)$$

- ii. Como  $L(t)$  modela las colisiones con el fluido debe tener una variación muy rápida. Por ello, las colisiones pueden considerarse instantáneas e independientes unas de otras. Esto se resume en que la función de correlación del ruido debe ser una delta de Dirac:

$$\langle L(t)L(t') \rangle = \Gamma \delta(t - t'). \quad (1.16)$$

- iii. Para que la ecuación de Langevin sea equivalente a la ecuación de Fokker-Planck

debemos exigir que  $L(t)$  siga una distribución gaussiana.

A una función  $L(t)$  que cumpla las condiciones (i-ii) se la denomina fuerza de Langevin. Si además cumple (iii) se la denomina *ruido blanco gaussiano*.

Particularicemos el enfoque anterior al movimiento browniano. Las ecuaciones de Langevin para este caso quedan

$$\frac{dx}{dt} = v, \quad (1.17a)$$

$$M \frac{dv}{dt} = -\gamma v + F(x) + L(t). \quad (1.17b)$$

Resolviendo (1.17b) y conociendo la distribución de equilibrio de la velocidad, la distribución de Maxwell-Boltzmann, es posible conocer el valor de la constante  $\Gamma$ ,

$$\Gamma = 2k_B T \gamma. \quad (1.18)$$

Nos interesará el caso sobreamortiguado, es decir, en el que la velocidad la podemos considerar en equilibrio. Despreciando el primer miembro de (1.17b) <sup>3</sup>, podemos despejar  $v$  del sistema (1.17) para obtener la ecuación de movimiento para la posición en el caso sobreamortiguado

$$\frac{dx}{dt} = \frac{F(x)}{\gamma} + \frac{L(x)}{\gamma}, \quad (1.19)$$

que debe ser equivalente a la ecuación (1.13). Sustituyendo el valor de  $\Gamma$  en (1.19)

$$\frac{dx}{dt} = \frac{F(x)}{\gamma} + \sqrt{2D} \eta(t), \quad (1.20)$$

donde ahora  $\eta(t)$  es un ruido gaussiano que cumple

$$\langle \eta(t) \rangle = 0, \quad \langle \eta(t) \eta(t') \rangle = \delta(t - t'). \quad (1.21)$$

Una de las ventajas de usar esta formulación, motivo por el cual hacemos hincapié en ella en este trabajo, es la facilidad que nos aporta a la hora de realizar simulaciones, ya que estamos reduciendo el problema de una EDP a una EDO equivalente. Esta equivalencia entre los enfoques de Langevin y Fokker-Planck puede establecerse matemáticamente de modo riguroso [12]. En este trabajo seguiremos un enfoque “práctico”: por un lado, obtendremos soluciones analíticas en distintas situaciones físicas de interés de la ecuación de Fokker-Planck; por otro lado, resolveremos numéricamente la ecuación de Langevin. La concordancia que observaremos entre ambos procedimientos es una prueba numérica de la equivalencia de ambos enfoques. Para un análisis detallado del procedimiento empleado

---

<sup>3</sup>Las condiciones concretas bajo las que esto es lícito se clarificarán a lo largo de este trabajo.

en las simulaciones, véase Apéndice A.

# Capítulo 2

## Ecuación de Kramers

Aunque este trabajo se centre en el estudio del régimen sobreamortiguado, en este capítulo estudiaremos más en detalle la ecuación de Kramers. Esta ecuación describe el movimiento browniano en casos donde el coeficiente de amortiguamiento del fluido no es lo suficientemente grande como para que la velocidad alcance el equilibrio en la escala de tiempo relevante para la posición. El objetivo principal de este capítulo será el de probar una propiedad interesante que cumple esta ecuación: bajo un potencial armónico, si partimos de unas condiciones iniciales gaussianas, mantendremos el carácter gaussiano para la posición y velocidad en cualquier instante de tiempo.

### 2.1. Resolución para el caso armónico con condiciones iniciales gaussianas

Consideremos la ecuación de Kramers (1.12) con una fuerza armónica  $F(x) = -\lambda x$ , donde  $\lambda$  es la constante elástica. El problema que resolveremos es

$$\frac{\partial P}{\partial t} + v \frac{\partial P}{\partial x} - \frac{\lambda x}{M} \frac{\partial P}{\partial v} = \frac{\gamma}{M} \frac{\partial}{\partial v} \left[ vP + \frac{k_B T}{M} \frac{\partial P}{\partial v} \right], \quad (2.1a)$$

$$P(x, v, 0) = \frac{1}{2\pi\sigma_{x,0}\sigma_{v,0}} e^{-\frac{1}{2} \frac{(x-\mu_{x,0})^2}{\sigma_{x,0}^2}} e^{-\frac{1}{2} \frac{(v-\mu_{v,0})^2}{\sigma_{v,0}^2}}. \quad (2.1b)$$

La condición inicial que consideramos, una distribución gaussiana bivalente con  $(x, v)$  independientes, no está elegida al azar. Nuestra elección constituye un caso muy general, en el que está incluido la distribución de equilibrio en presencia de una fuerza armónica centrada en el origen: ( $\mu_{x,0} = \mu_{v,0} = 0$ ). En consecuencia, la resolución de este problema nos permite conocer la evolución de una partícula browniana en presencia de un potencial armónico, partiendo del estado de equilibrio asociado a una constante elástica y tempe-

ratura iniciales que son modificadas de forma brusca.

La resolución directa de este problema puede ser algo compleja. Por ello, pasamos al espacio de los momentos, donde buscamos obtener las ecuaciones para cada uno de los cumulantes de la distribución de probabilidades  $P(x, v, t)$ . Una vez conocidos todos ellos, podemos construir la solución. El primer paso que debemos tomar es hallar la ecuación que obedece la función característica

$$G(k_1, k_2, t) = \int_{-\infty}^{+\infty} e^{ik_1x+ik_2v} P(x, v, t) dx dv. \quad (2.2)$$

Introduciendo la transformada de Fourier en (2.1a), la ecuación para  $G(k_1, k_2, t)$  es

$$\frac{\partial G}{\partial t} - k_1 \frac{\partial G}{\partial k_2} + \frac{\lambda}{M} k_2 \frac{\partial G}{\partial k_1} = \frac{\gamma}{M} \left[ -k_2 \frac{\partial G}{\partial k_2} - \frac{k_B T}{M} k_2^2 G \right]. \quad (2.3)$$

A partir de ella, obtenemos la ecuación para la función generatriz de cumulantes  $Z(k_1, k_2, t) = \ln G(k_1, k_2, t)$ :

$$\frac{\partial Z}{\partial t} - k_1 \frac{\partial Z}{\partial k_2} + \frac{\lambda}{M} k_2 \frac{\partial Z}{\partial k_1} = \frac{\gamma}{M} \left[ -k_2 \frac{\partial Z}{\partial k_2} - \frac{k_B T}{M} k_2^2 \right]. \quad (2.4)$$

La función  $Z$  proporciona todos los cumulantes a través de su desarrollo en serie de potencias en  $k_1$  y  $k_2$

$$Z(k_1, k_2, t) = \sum_{m+n>0}^{\infty} \frac{(ik_1)^m (ik_2)^n}{m! n!} \langle\langle X^m V^n \rangle\rangle. \quad (2.5)$$

En esta expresión,  $\langle\langle X^m V^n \rangle\rangle = \langle\langle X^m V^n \rangle\rangle(t)$  son precisamente los cumulantes, que serán funciones del tiempo. Sustituyendo (2.5) en (2.4), se tiene que

$$\sum_{m+n>0}^{\infty} \left[ \frac{d}{dt} \langle\langle X^m V^n \rangle\rangle - m \langle\langle X^{m-1} V^{n+1} \rangle\rangle + n \frac{\lambda}{M} \langle\langle X^{m+1} V^{n-1} \rangle\rangle + n \frac{\gamma}{M} \langle\langle X^m V^n \rangle\rangle \right] \frac{i^{n+m}}{n! m!} k_1^n k_2^m = -\frac{\gamma k_B T}{M^2} k_2^2. \quad (2.6)$$

Igualando los coeficientes para todas las parejas posibles  $(n, m)$  obtenemos las ecuaciones de evolución para todos los cumulantes.

Las condiciones iniciales que deben satisfacer los cumulantes se obtienen a partir de  $Z(k_1, k_2, 0)$ . Usando la condición inicial (2.1b) para la distribución de probabilidad,

$$Z(k_1, k_2, 0) = i\mu_{x,0} k_1 - \frac{1}{2} \sigma_{x,0}^2 k_1^2 + i\mu_{v,0} k_2 - \frac{1}{2} \sigma_{v,0}^2 k_2^2, \quad (2.7)$$

lo que permite identificar las condiciones iniciales

$$\langle\langle X \rangle\rangle(0) = \mu_{x,0}, \quad \langle\langle X^2 \rangle\rangle(0) = \sigma_{x,0}^2, \quad \langle\langle V \rangle\rangle(0) = \mu_{v,0}, \quad \langle\langle V^2 \rangle\rangle(0) = \sigma_{v,0}^2. \quad (2.8)$$

El resto de cumulantes son todos nulos en el instante inicial.

Por la forma que tienen los coeficientes de (2.6), los cumulantes obedecen un sistema de ecuaciones diferenciales de primer orden, acopladas entre sí. Para cada  $N = n + m \geq 1$ , tenemos un sistema diferencial acoplado con las variables  $\langle\langle X^m V^n \rangle\rangle$ . Para  $N = 1$ :

$$\frac{d}{dt}\langle\langle X \rangle\rangle = \langle\langle V \rangle\rangle, \quad \langle\langle X \rangle\rangle(0) = \mu_{x,0}, \quad (2.9a)$$

$$\frac{d}{dt}\langle\langle V \rangle\rangle = -\frac{\lambda}{M}\langle\langle X \rangle\rangle - \frac{\gamma}{M}\langle\langle V \rangle\rangle, \quad \langle\langle V \rangle\rangle(0) = \mu_{v,0}. \quad (2.9b)$$

Nótese que la forma que tiene el sistema (2.9), se corresponde con las ecuaciones macroscópicas del sistema: (2.9a) nos dice que la derivada de la posición media es la velocidad media, y (2.9b) no es más que la segunda ley de Newton para los valores medios. Para  $N = 2$  obtenemos

$$\frac{d}{dt}\langle\langle X^2 \rangle\rangle = 2\langle\langle XV \rangle\rangle, \quad \langle\langle X^2 \rangle\rangle(0) = \sigma_{x,0}^2, \quad (2.10a)$$

$$\frac{d}{dt}\langle\langle V^2 \rangle\rangle = -2\frac{\lambda}{M}\langle\langle XV \rangle\rangle - 2\frac{\gamma}{M}\langle\langle V^2 \rangle\rangle - 2\frac{\gamma k_B T}{M^2}, \quad \langle\langle V^2 \rangle\rangle(0) = \sigma_{v,0}^2, \quad (2.10b)$$

$$\frac{d}{dt}\langle\langle XV \rangle\rangle = \langle\langle V^2 \rangle\rangle - \frac{\lambda}{M}\langle\langle X^2 \rangle\rangle - \frac{\gamma}{M}\langle\langle XV \rangle\rangle, \quad \langle\langle XV \rangle\rangle(0) = 0. \quad (2.10c)$$

Por último, para  $N \geq 3$  obtenemos

$$\frac{d}{dt}\langle\langle X^m V^n \rangle\rangle = m\langle\langle X^{m-1} V^{n+1} \rangle\rangle - n\frac{\lambda}{M}\langle\langle X^{m+1} V^{n-1} \rangle\rangle - n\frac{\gamma}{M}\langle\langle X^m V^n \rangle\rangle, \quad (2.11a)$$

$$\langle\langle X^n V^m \rangle\rangle(0) = 0, \quad \forall n + m = N \geq 3. \quad (2.11b)$$

Nótese que estos últimos son sistemas homogéneos con condiciones de contorno nulas. Por ello, sus soluciones son también idénticamente nulas

$$\langle\langle X^m V^n \rangle\rangle(t) = 0, \quad \forall n + m = N \geq 3. \quad (2.12)$$

Como todos los cumulantes de orden 3 o superior son nulos, la función generatriz de cumulantes  $Z(k_1, k_2, t)$  será un polinomio de segundo grado en las variables  $k_1$  y  $k_2$  para todo instante de tiempo  $t$ , esto es,

$$Z(k_1, k_2, t) = i\langle\langle X \rangle\rangle(t)k_1 + i\langle\langle V \rangle\rangle(t)k_2 - \langle\langle XV \rangle\rangle(t)k_1 k_2 - \frac{1}{2}\langle\langle X^2 \rangle\rangle(t)k_1^2 - \frac{1}{2}\langle\langle V^2 \rangle\rangle(t)k_2^2. \quad (2.13)$$

Esto quiere decir que  $(x, v)$  sigue una distribución normal bivalente para todo  $t$ , tal como anticipábamos en la introducción del capítulo, completamente determinada por los cumulantes de orden 1 y 2, soluciones de los sistemas que hemos obtenido.

Podemos resolver los sistemas (2.9) y (2.10). Para facilitar los cálculos, adimensionaliz-

zamos las variables. Para las unidades de longitud y velocidad, empleamos los valores de la dispersión de  $x$  y  $v$  en el equilibrio. De esta forma,

$$x = x_0 x^*, \quad x_0 = \sqrt{\frac{k_B T}{\lambda}}; \quad v = v_0 v^*, \quad v_0 = \sqrt{\frac{k_B T}{M}}; \quad t = t_0 t^*, \quad t_0 = \frac{x_0}{v_0} = \sqrt{\frac{M}{\lambda}}. \quad (2.14)$$

Si definimos el parámetro

$$\alpha = \frac{\gamma}{\sqrt{\lambda M}}, \quad (2.15)$$

el sistema (2.9) adimensionalizado queda

$$\frac{d}{dt^*} \langle\langle X^* \rangle\rangle = \langle\langle V^* \rangle\rangle, \quad \langle\langle X^* \rangle\rangle(0) = \mu_{x^*,0}, \quad (2.16a)$$

$$\frac{d}{dt^*} \langle\langle V^* \rangle\rangle = -\langle\langle X^* \rangle\rangle - \alpha \langle\langle V^* \rangle\rangle, \quad \langle\langle V^* \rangle\rangle(0) = \mu_{v^*,0}, \quad (2.16b)$$

cuya solución es

$$\langle\langle X^* \rangle\rangle(t^*) = e^{-\frac{\alpha}{2} t^*} \left[ \frac{\alpha \mu_{x^*,0} + 2 \mu_{v^*,0}}{\sqrt{\alpha^2 - 4}} \sinh\left(\frac{\sqrt{\alpha^2 - 4}}{2} t^*\right) + \mu_{x^*,0} \cosh\left(\frac{\sqrt{\alpha^2 - 4}}{2} t^*\right) \right], \quad (2.17a)$$

$$\langle\langle V^* \rangle\rangle(t^*) = e^{-\frac{\alpha}{2} t^*} \left[ \mu_{v^*,0} \cosh\left(\frac{\sqrt{\alpha^2 - 4}}{2} t^*\right) - \frac{2 \mu_{x^*,0} + \alpha \mu_{v^*,0}}{\sqrt{\alpha^2 - 4}} \sinh\left(\frac{\sqrt{\alpha^2 - 4}}{2} t^*\right) \right], \quad (2.17b)$$

Como es de esperar, los valores medios tanto de la posición como de la velocidad tienden al valor medio predicho por la distribución de equilibrio, en ambos casos 0. Por otro lado adimensionalizando el sistema (2.10) obtenemos

$$\frac{d}{dt^*} \langle\langle X^{*2} \rangle\rangle = 2 \langle\langle X^* V^* \rangle\rangle, \quad \langle\langle X^{*2} \rangle\rangle(0) = \sigma_{x^*,0}^2, \quad (2.18a)$$

$$\frac{d}{dt^*} \langle\langle V^{*2} \rangle\rangle = -2 \langle\langle X^* V^* \rangle\rangle - 2\alpha \langle\langle V^{*2} \rangle\rangle - 2\alpha, \quad \langle\langle V^{*2} \rangle\rangle(0) = \sigma_{v^*,0}^2, \quad (2.18b)$$

$$\frac{d}{dt^*} \langle\langle X^* V^* \rangle\rangle = \langle\langle V^{*2} \rangle\rangle - \langle\langle X^{*2} \rangle\rangle - \alpha \langle\langle X^* V^* \rangle\rangle, \quad \langle\langle X^* V^* \rangle\rangle(0) = 0, \quad (2.18c)$$

Al igual que (2.16), la adimensionalización simplifica la resolución del sistema (2.18). Sin embargo, dados su extensión y su poco valor adicional, se ha decidido no incluir las soluciones de forma explícita en este trabajo. Analizando el comportamiento de las soluciones de (2.18) para tiempos grandes, observamos que  $\langle\langle X^* V^* \rangle\rangle$  tiende a 0 y que tanto  $\langle\langle X^{*2} \rangle\rangle$  como  $\langle\langle V^{*2} \rangle\rangle$  tienden a 1, justamente los valores adimensionales de la varianza de la distribución de equilibrio.<sup>1</sup>

Para finalizar este análisis nos gustaría enfatizar que, en variables adimensionales, los sistemas dependen únicamente de un parámetro, también adimensional,  $\alpha$ . Este parámetro

<sup>1</sup>Nótese que hemos adimensionalizado la posición y la velocidad con sus respectivos valores de desviación estándar en el equilibrio.



será de gran importancia en el Capítulo 3, pues el desarrollo perturbativo singular que realizaremos en él se realizará respecto a  $\varepsilon = \alpha^{-1}$ .

## Capítulo 3

# Límite sobreamortiguado de la ecuación de Kramers: la ecuación de Smoluchowski

En sistemas donde el papel de la inercia es pequeño, la escala de tiempo en la que la velocidad relaja al equilibrio es mucho más rápida que la de la posición. De esta manera, el estado de una partícula vendrá descrito únicamente por la función de probabilidad de la posición, que se obtiene marginalizando sobre las velocidades. Estas últimas se suponen, de forma ideal, instantáneamente en equilibrio. Este límite, denominado sobreamortiguado, describe el comportamiento de un gran abanico de sistemas realistas, como por ejemplo las partículas coloidales [14].

El objetivo de este capítulo será obtener la ecuación del régimen sobreamortiguado, la ecuación de Smoluchowski, partiendo de la ecuación de Kramers. Para ello, realizaremos un método perturbativo de escalas múltiples respecto a un parámetro, que está relacionado con el cociente de las escalas de tiempo características de la relajación de la velocidad y la posición. Al orden más bajo, obtendremos la ecuación de Smoluchowski.

### 3.1. Obtención del límite sobreamortiguado por el método de escalas múltiples

Nuestro punto de partida es la ecuación de Kramers (1.12). Por simplicidad, lo hacemos en el caso armónico, es decir,  $F(x) = -\lambda x$ . En primer lugar, adimensionalizamos las variables, utilizando para ello la adimensionalización (2.14) introducida en el capítulo anterior. La probabilidad en variables adimensionalizadas está relacionada con la

probabilidad original con la expresión

$$P^*(x^*, v^*, t^*) dx^* dv^* = P(x, v, t) dx dv. \quad (3.1)$$

Como tanto  $x_0$  como  $v_0$  son constantes, usando la linealidad de (1.12), podemos intercambiar  $P^*(x^*, v^*, t^*)$  y  $P(x, v, t)$  sin problemas. Además,

$$\frac{\partial}{\partial x} = \frac{1}{x_0} \frac{\partial}{\partial x^*}, \quad \frac{\partial}{\partial v} = \frac{1}{v_0} \frac{\partial}{\partial v^*}, \quad \frac{\partial}{\partial t} = \frac{1}{t_0} \frac{\partial}{\partial t^*}, \quad (3.2)$$

de modo que en variables adimensionales (1.12) pasa a ser

$$\frac{1}{t_0} \partial_{t^*} P + \frac{v_0 v^*}{x_0} \partial_{x^*} P - \frac{\lambda x^* x_0}{M v_0} \partial_{v^*} P = \frac{\gamma}{M v_0} \partial_{v^*} \left[ v_0 v^* P + \frac{k_B T}{M v_0} \partial_{v^*} P \right]. \quad (3.3)$$

donde hemos simplificado la notación de las derivadas parciales y omitido \* de  $P$ . Sustituyendo los valores de  $x_0, v_0$  y  $t_0$  y simplificando, obtenemos

$$\varepsilon \left[ \partial_{t^*} P + v^* \partial_{x^*} P - x^* \partial_{v^*} P \right] = \partial_{v^*} P \left[ v^* P + \partial_{v^*} P \right], \quad \varepsilon \equiv \frac{\sqrt{\lambda M}}{\gamma}, \quad (3.4)$$

es decir, la ecuación de Kramers adimensional solo depende de un parámetro,  $\varepsilon$ , en analogía con los sistemas de cumulantes adimensionalizados en el capítulo anterior, que dependían de  $\alpha = \varepsilon^{-1}$ . Llegados a este punto, estamos en condiciones de aplicar el método de las escalas múltiples para obtener la ecuación en el caso sobrearmortiguado, usando  $\varepsilon$  como parámetro perturbativo. Nótese que el significado físico de  $\varepsilon$  es claro: es el cociente de dos escalas de tiempo,  $t_1 = \frac{M}{\gamma}$ , que es la escala sobre la que decae al equilibrio la velocidad, y  $t_2 = \sqrt{\frac{M}{\lambda}}$ , que es la escala de las oscilaciones debida a la fuerza armónica. Suponer que  $\varepsilon$  es muy pequeño implicará suponer que  $t_1 \ll t_2$ , o lo que es lo mismo, que el tiempo de relajación de la velocidad es mucho más pequeño que el tiempo característico de las oscilaciones. Esta será la condición física que nos determinará la validez del desarrollo que realizamos a continuación.

Admitimos entonces que  $\varepsilon \ll 1$  y definimos dos escalas de tiempo

$$t_1 = t^*, \quad \tau = \varepsilon t^*, \quad (3.5)$$

que tratamos como independientes. Esto es,

$$P(x^*, v^*, t^*) \longrightarrow P(x^*, v^*, t_1, \tau), \quad \frac{\partial}{\partial t^*} \longrightarrow \frac{\partial}{\partial t_1} + \varepsilon \frac{\partial}{\partial \tau} \quad (3.6)$$

y la ecuación (3.4) nos queda

$$\varepsilon [\partial_{t_1} + v^* \partial_{v^*} + \varepsilon \partial_\tau] P(x^*, v^*, t_1, \tau) = \partial_{v^*} [v^* + \partial_{v^*}] P(x^*, v^*, t_1, \tau). \quad (3.7)$$

La idea del método de escalas múltiples es que tratar  $t_1$  y  $\tau$  como variables independientes nos introduce un “grado de libertad” adicional en la teoría perturbativa, en comparación con un desarrollo perturbativo estándar o regular. Este grado de libertad adicional lo usaremos para que la solución perturbativa no tenga divergencias.<sup>1</sup>

Ahora, procedemos a desarrollar  $P(x^*, v^*, t_1, \tau)$  en serie de potencias de  $\varepsilon$

$$P(x^*, v^*, t_1, \tau) = P^{(0)}(x^*, v^*, t_1, \tau) + \varepsilon P^{(1)}(x^*, v^*, t_1, \tau) + \varepsilon^2 P^{(2)}(x^*, v^*, t_1, \tau) + \dots \quad (3.8)$$

Si sustituimos en (3.7), e igualamos los coeficientes para cada potencia de  $\varepsilon$ , obtenemos las ecuaciones para cada  $P^{(i)}(x^*, v^*, t_1, \tau)$

$$\varepsilon^0 : \partial_{v^*} [v^* + \partial_{v^*}] P^{(0)} = 0, \quad (3.9a)$$

$$\varepsilon^1 : \partial_{v^*} [v^* + \partial_{v^*}] P^{(1)} = [\partial_{t_1} P^{(0)} + v^* \partial_{x^*} P^{(0)} - x^* \partial_{v^*} P^{(0)}], \quad (3.9b)$$

$$\varepsilon^2 : \partial_{v^*} [v^* + \partial_{v^*}] P^{(2)} = [\partial_{t_1} P^{(1)} + v^* \partial_{x^*} P^{(1)} - x^* \partial_{v^*} P^{(1)} + \partial_\tau P^{(0)}], \quad (3.9c)$$

⋮

Para el desarrollo a orden 0, que es el que queremos, nos basta retener las ecuaciones anteriores hasta orden 2.

Procedamos a resolver la ecuación para el orden 0

$$\partial_{v^*} [v^* + \partial_{v^*}] P^{(0)} = 0 \implies [v^* + \partial_{v^*}] P^{(0)} = C(x^*, t^*), \quad (3.10)$$

con  $C$  una función arbitraria. Multiplicando lo anterior por  $\frac{e^{-\frac{1}{2}v^{*2}}}{\sqrt{2\pi}}$ , integrando respecto a  $v^*$  y despejando, obtenemos.

$$P^{(0)}(x^*, v^*, t_1, \tau) = \phi(x^*, t_1, \tau) \frac{e^{-\frac{1}{2}v^{*2}}}{\sqrt{2\pi}}, \quad (3.11)$$

donde  $\phi(x^*, t_1, \tau)$  es otra función arbitraria y donde hemos escogido  $C(x^*, t^*) = 0$  para que  $P^{(0)}(x^*, v^*, t_1, \tau)$  sea normalizable. Reescribiendo (3.11), la probabilidad para el orden 0

---

<sup>1</sup>Un ejemplo elemental de la implementación del método de escalas múltiples puede encontrarse en la referencia [13], donde se aplica a un oscilador no lineal (ecuación de Duffing) y se muestra cómo el efecto esencial de la no linealidad es modificar la frecuencia natural del oscilador [15].

queda

$$P^{(0)}(x^*, v^*, t_1, \tau) = \phi(x^*, t_1, \tau) P_{\text{MB}}(v^*), \quad P_{\text{MB}}(v^*) \equiv \frac{e^{-\frac{1}{2}v^{*2}}}{\sqrt{2\pi}}, \quad (3.12)$$

donde  $P_{\text{MB}}(v^*)$  es la distribución de equilibrio de velocidades (Maxwell-Boltzmann) en variables adimensionales. A priori, no obtenemos ninguna condición sobre  $\phi(x^*, t_1, \tau)$ , más allá de que tiene que estar normalizada al integrar sobre  $x$  (nótese que  $P_{\text{MB}}(v^*)$  está normalizada al integrar sobre las velocidades). Tenemos que recurrir al siguiente orden para obtenerla.

Antes de continuar, definimos el producto escalar

$$\langle \varphi | \psi \rangle = \int_{-\infty}^{+\infty} dv^* \frac{\varphi(v^*) \psi(v^*)}{P_{\text{MB}}(v^*)}. \quad (3.13)$$

Este producto escalar, con “función peso”  $1/P_{\text{MB}}$  es habitual en la teoría de procesos estocásticos markovianos porque hace que el operador que caracteriza la dinámica sea hermítico. Esto es lo que justamente sucede en nuestro problema: si nos fijamos en las expresiones de orden superior en (3.9), vemos que estas siguen una forma común

$$\mathcal{L} |P^{(i)}\rangle = |g^{(i)}\rangle, \quad \mathcal{L} \equiv \partial_{v^*} [v^* + \partial_{v^*}], \quad (3.14)$$

donde  $|g^{(i)}\rangle$  depende de  $P^{(j < i)}$ .

El operador  $\mathcal{L}$  es hermítico<sup>2</sup> bajo el producto escalar que acabamos de definir. De la ecuación de orden 0, obtenemos que  $\mathcal{L} |P^{(0)}\rangle = 0$ . Si multiplicamos por la izquierda por  $\langle P^{(0)} |$  la ecuación de orden 1, utilizando la hermiticidad de  $\mathcal{L}$ ,

$$0 = \langle P^{(0)} | \mathcal{L} |P^{(1)}\rangle = \langle P^{(0)} | g^{(1)}\rangle, \quad (3.15)$$

obtenemos una condición para que la ecuación sea resoluble: la inhomogeneidad  $|g^{(1)}\rangle$  tiene que ser perpendicular a la solución de la ecuación homogénea  $|P^{(0)}\rangle$ .<sup>3</sup> Usando la expresión (3.12),

$$\begin{aligned} 0 = \langle P^{(0)} | g^{(1)}\rangle &= \phi \partial_{t_1} \phi \overbrace{\int_{-\infty}^{+\infty} dv^* P_{\text{MB}}(v^*)}^1 + \phi \partial_{x^*} \phi \int_{-\infty}^{+\infty} dv^* v^* P_{\text{MB}}(v^*) \\ &\quad + x^* \phi^2 \int_{-\infty}^{+\infty} dv^* v^{*2} P_{\text{MB}}(v^*), \end{aligned} \quad (3.16)$$

<sup>2</sup>Véase Apéndice B.

<sup>3</sup>Esta condición se conoce a veces como alternativa de Fredholm [16].

lo que implica

$$\partial_{t_1}\phi = 0 \iff \phi(x^*, t_1, \tau) = \phi(x^*, \tau). \quad (3.17)$$

Por tanto, para que la ecuación de  $P^{(1)}$  tenga solución,  $\phi$  debe ser independiente de  $t_1$ . Con esta información, podemos resolver la ecuación para  $P^{(1)}(x^*, v^*, t_1, \tau)$

$$\partial_{v^*}[v^* + \partial_{v^*}]P^{(1)} = \overbrace{[\partial_{x^*}\phi + x^*\phi]}^{f(x^*, \tau)}v^*P_{\text{MB}}(v^*). \quad (3.18)$$

Aplicando el método de variación de las constantes (el caso homogéneo es la ecuación de  $P^{(0)}(x^*, v^*, t_1, \tau)$ ),

$$P^{(1)}(x^*, v^*, t_1, \tau) = F(x^*, v^*, t_1, \tau)P_{\text{MB}}(v^*). \quad (3.19)$$

Si sustituimos (3.19) en (3.18) e integramos en  $[-\infty, v^*]$ , se obtiene

$$\partial_{v^*}F(x^*, v^*, t_1, \tau) = -f(x^*, \tau) \Rightarrow F(x^*, v^*, t_1, \tau) = -v^*f(x^*, \tau) + \psi(x^*, t_1, \tau), \quad (3.20)$$

donde  $\psi$  es una función arbitraria. De esta manera,

$$P^{(1)}(x^*, v^*, t_1, \tau) = \left[(-x^*\phi - \partial_{x^*}\phi)v^* + \psi\right]P_{\text{MB}}(v^*). \quad (3.21)$$

De nuevo, no obtenemos condiciones sobre  $\psi$ , por lo que hay que recurrir al orden 2. Conociendo (3.12) y (3.21), podemos sustituir en la ecuación de orden 2

$$\mathcal{L}P^{(2)} = [\partial_{t_1}\psi + v^{*2}\partial_{x^*}(-x^*\phi - \partial_{x^*}\phi) + v^*\partial_{x^*}\psi - x^*v^*\phi + x^*(x^*\phi + \partial_{x^*})(1 - v^{*2}) + \partial_\tau\phi]P_{\text{MB}}(v^*). \quad (3.22)$$

Procedemos como antes para obtener la condición de solubilidad de  $\psi$

$$0 = \langle P^{(0)}|\mathcal{L}|P^{(2)} \rangle = \langle P^{(0)}|g^{(2)} \rangle. \quad (3.23)$$

que conduce a

$$\partial_{t_1}\psi = -\partial_{x^*}[-x^*\phi - \partial_{x^*}\phi] - \partial_\tau\phi. \quad (3.24)$$

Como el segundo miembro de (3.24) no depende de  $t_1$ , esta ecuación implica

$$\partial_{x^*}[-x^*\phi - \partial_{x^*}\phi] + \partial_\tau\phi = 0, \quad (3.25)$$

Si no fuera cero, integrando (3.24) obtendríamos que  $\psi$  es lineal en  $t_1$  y divergiría en el límite  $t_1 \rightarrow \infty$ , lo cual no es físicamente aceptable. Notemos que la ecuación anterior puede reescribirse como

$$\partial_\tau\phi = \partial_{x^*}[x^*\phi + \partial_{x^*}\phi]. \quad (3.26)$$

Integrando  $P^{(0)}$ , dado por la ecuación (3.12), sobre las velocidades, es claro que  $\phi(x, \tau)$  es la probabilidad marginal de la posición al orden más bajo. La probabilidad marginal  $\phi$  solo evoluciona sobre la escala lenta  $\tau$ , como expresa la ecuación (3.17). Por tanto, la ecuación (3.26) no es otra cosa que la ecuación de Smoluchowski en variables adimensionales. De esta manera, hemos probado que la ecuación de Smoluchowski no es más que el límite sobreamortiguado de la ecuación de Kramers. Nótese además que hemos obtenido de manera natural la escala de tiempo más “lenta” en la que evoluciona la ecuación de Smoluchowski, que se traduce en la escala de tiempo a considerar para que la posición pueda considerarse un proceso de Markov por sí sola.

# Capítulo 4

## Partícula browniana confinada en el régimen sobreamortiguado

En el capítulo anterior, obtuvimos la ecuación de Smoluchowski como el límite sobreamortiguado de la ecuación de Kramers. En este capítulo vamos a resolver la ecuación de Smoluchowski para una partícula confinada. En concreto, consideraremos dos situaciones físicas de interés: (i) confinamiento armónico y (ii) confinamiento en una caja.

Para el caso de un confinamiento armónico, ya vimos que la ecuación de Kramers poseía la interesante propiedad de conservar el carácter gaussiano de sus soluciones. Es de esperar que las soluciones de la ecuación de Smoluchowski tengan la misma propiedad, y probaremos que efectivamente esto es así en este capítulo. El caso de una partícula browniana confinada en una caja también admite solución analítica, pero en este caso involucra una suma infinita sobre los modos de relajación del sistema. Para ambos tipos de confinamiento, presentamos simulaciones de la dinámica del sistema para comprobar que nuestras soluciones analíticas coinciden con las obtenidas en la simulación, utilizando para esto último el enfoque de Langevin.

### 4.1. Ecuación de Smoluchowski para el caso armónico

El problema que nos planteamos esta vez es la resolución de la ecuación (1.13) con una fuerza armónica  $F(x) = -\lambda x$  y condiciones iniciales gaussianas,

$$\frac{\partial P(x, t)}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial x} \left[ \frac{\lambda x}{\gamma} P(x, t) + D \frac{\partial P(x, t)}{\partial x} \right], \quad P(x, 0) = \frac{1}{\sigma_0 \sqrt{2\pi}} e^{-\frac{(x-\mu_0)^2}{2\sigma_0^2}}. \quad (4.1)$$

De manera análoga a lo que hicimos con la ecuación de Kramers, recurrimos al espacio de momentos, lo que simplifica la resolución. Podemos pasar al problema equivalente para la



función característica

$$G(k, t) = \int_{-\infty}^{+\infty} e^{ikx} P(x, t) dx \quad (4.2)$$

tomando la transformada de Fourier en (4.1),

$$\frac{\partial G(k, t)}{\partial t} = -\frac{\lambda k}{\gamma} \frac{\partial G(k, t)}{\partial k} - k^2 D G(k, t), \quad G(k, 0) = e^{i\mu k - \frac{1}{2}\sigma^2 k^2}. \quad (4.3)$$

En consecuencia, la ecuación que obedece  $Z(k, t) = \ln G(k, t)$ , la función generatriz de cumulantes, es

$$\frac{\partial Z(k, t)}{\partial t} = -\frac{\lambda k}{\gamma} \frac{\partial Z(k, t)}{\partial k} - k^2 D, \quad Z(k, 0) = i\mu_0 k - \frac{1}{2}\sigma_0^2 k^2. \quad (4.4)$$

Para obtener las ecuaciones para los cumulantes, realizamos un desarrollo en serie de potencias de  $k$  con coeficientes (cumulantes) dependientes del tiempo

$$Z(k, t) = \sum_{n=1}^{\infty} \kappa_n(t) \frac{(ik)^n}{n!}. \quad (4.5)$$

Igualando los coeficientes para las distintas  $n$  obtenemos las ecuaciones de evolución para los cumulantes.

Para  $n = 1$ , se tiene

$$\frac{d\kappa_1(t)}{dt} = \frac{\lambda}{\gamma} \kappa_1(t), \quad \kappa_1(0) = \mu_0. \quad (4.6)$$

Para mayor generalidad, podemos suponer que  $\lambda = \lambda(t)$ , esto es, la “constante elástica” puede depender del tiempo. La solución de (4.6) es

$$\mu(t) = \kappa_1(t) = \mu_0 e^{-\frac{1}{\gamma} \int_0^t \lambda(t') dt'}. \quad (4.7)$$

Particularizando para el caso  $\lambda$  constante, (4.7) queda

$$\mu(t) = \mu_0 e^{-\frac{\lambda}{\gamma} t}, \quad (4.8)$$

es decir, el valor medio de la posición decae de forma exponencial, propio del régimen sobreamortiguado, al mínimo de potencial. Para  $n = 2$  podemos escribir

$$\frac{d\kappa_2(t)}{dt} + \frac{2\lambda}{\gamma} \kappa_2(t) = 2D, \quad \kappa_2(0) = \sigma_0^2. \quad (4.9)$$

De igual forma, podemos considerar que  $D = D(t)$ , por ejemplo, si la temperatura es

función del tiempo. La solución para (4.9) es

$$\sigma^2(t) = \kappa_2(t) = \left[ \sigma_0^2 + \int_0^t 2D(t') e^{\frac{2}{\gamma} \int_0^{t'} \lambda(t'') \gamma dt''} dt' \right] e^{-\frac{2}{\gamma} \int_0^t \lambda(t') dt'}. \quad (4.10)$$

Para el caso  $\lambda$  y  $D$  constante, (4.10) pasa a ser

$$\sigma^2(t) = \frac{\gamma D}{\lambda} + \left( \sigma_0^2 - \frac{\gamma D}{\lambda} \right) e^{-2\frac{\lambda}{\gamma} t}, \quad (4.11)$$

es decir, la varianza decae exponencialmente al valor predicho por la estadística del equilibrio  $\frac{\gamma D}{\lambda} = \frac{k_B T}{\lambda}$ . Para  $n \geq 3$ , lo que obtenemos es

$$\frac{d\kappa_n(t)}{dt} + n\frac{\lambda}{\gamma}\kappa_n(t) = 0, \quad \kappa_n(0) = 0. \quad (4.12)$$

Son ecuaciones homogéneas con condiciones iniciales nulas, así que su solución es la trivial

$$\kappa_n(t) = 0, \quad n \geq 3. \quad (4.13)$$

Finalmente, la solución para la ecuación de evolución (4.4) para la función generatriz de cumulantes es

$$Z(k, t) = i\mu(t)k - \frac{1}{2}\sigma^2(t)k^2. \quad (4.14)$$

Vemos que tal como ocurría en el caso subamortiguado,  $P(x, t)$  sigue siendo una gaussiana, ya que la función generatriz de cumulantes es un polinomio de grado 2 en todo instante de tiempo.

Notemos que el procedimiento seguido también nos proporciona la solución general del problema, para condiciones iniciales arbitrarias, no gaussianas. En ese caso, los momentos de orden superior o igual a 3 decaerían a cero desde su valor inicial no nulo,

$$\kappa_n(t) = \kappa_n(0)e^{-n\frac{\lambda}{\gamma}t}, \quad n \geq 3. \quad (4.15)$$

Como sabemos la evolución temporal de todos los cumulantes, la función de distribución  $P(x, t)$  está unívocamente determinada.

### 4.1.1. Simulaciones

El procedimiento que emplearemos para realizar las simulaciones es el que detallamos en el Apéndice A. Sin embargo, si intentamos simular el problema directamente tendríamos que introducir varios parámetros propios del sistema, como  $T$  o  $\gamma$ . Para reducir al mínimo el número de parámetros que debemos introducir, comenzaremos por adimensio-

nalizar las variables.

Para simular el problema planteado en la sección anterior, es decir, la ecuación de Smoluchowski con un potencial armónico, adimensionalizamos la posición  $x$  y el tiempo  $t$  de manera similar a como hacíamos en el Capítulo 3

$$x^* = \frac{x}{x_0}, \quad x_0 = \sqrt{\frac{k_B T}{\lambda}}; \quad t^* = \frac{t}{t_0}, \quad t_0 = \frac{\gamma}{\lambda}. \quad (4.16)$$

Si hallamos ahora la ecuación (1.20) para las nuevas variables obtenemos

$$\frac{dx^*}{dt^*} = -x^* + \sqrt{2}\eta(t^*) \quad (4.17)$$

De esta forma, hemos eliminado por completo todos los parámetros involucrados en la ecuación original.

Aplicando el esquema iterativo que encontramos en el Apéndice A y utilizando el programa Matlab para los cálculos podemos simular la trayectoria de una partícula en este sistema. Cada trayectoria será simulada en el intervalo  $[0, t_{\text{máx}}^*]$ , con  $t_{\text{máx}}^* = 5$  y paso de tiempo  $\Delta t^* = 10^{-3}$ . Primero, realizamos una simulación de 500 trayectorias. Realizando el promedio de todas ellas para cada instante de tiempo, obtendremos el comportamiento del valor medio del sistema respecto al tiempo. De manera análoga, calculamos el comportamiento de la varianza respecto al tiempo. Una vez obtenidos, podemos compararlos con los valores analíticos proporcionados por la resolución de la ecuación de Smoluchowski, (4.8) y (4.11), ya que en la simulación nos restringiremos al caso  $\lambda$  y  $D$  constantes. Adimensionalizando (4.8) y (4.11),

$$\mu^*(t^*) = \mu_0^* e^{-t^*}, \quad \sigma^{*2}(t) = 1 + [\sigma_0^{*2} - 1] e^{-2t^*}. \quad (4.18)$$

Escogemos como condición inicial una gaussiana de valor medio  $\mu_0^* = 3$  y desviación estándar  $\sigma_0^* = 3$ .

En la Figura 4.1, podemos observar la media y varianza adimensionales frente al tiempo respectivamente. Vemos que ambas siguen el comportamiento esperado dado por (4.18), observando diferencias debidas al carácter aleatorio del proceso. Podemos calcular fácilmente la media y la varianza que tiene la distribución de la media simulada,  $\mu_{\text{sim}}$ , que estamos representando. Sabiendo que, para cada trayectoria  $i$ , la variable posición adimensionalizada,  $X_i^*(t^*)$ , debe seguir una distribución gaussiana de media y varianza

$$\langle X_i^*(t^*) \rangle = \mu^*(t^*), \quad \text{Var}[X_i^*(t^*)] = \sigma^{*2}(t). \quad (4.19)$$

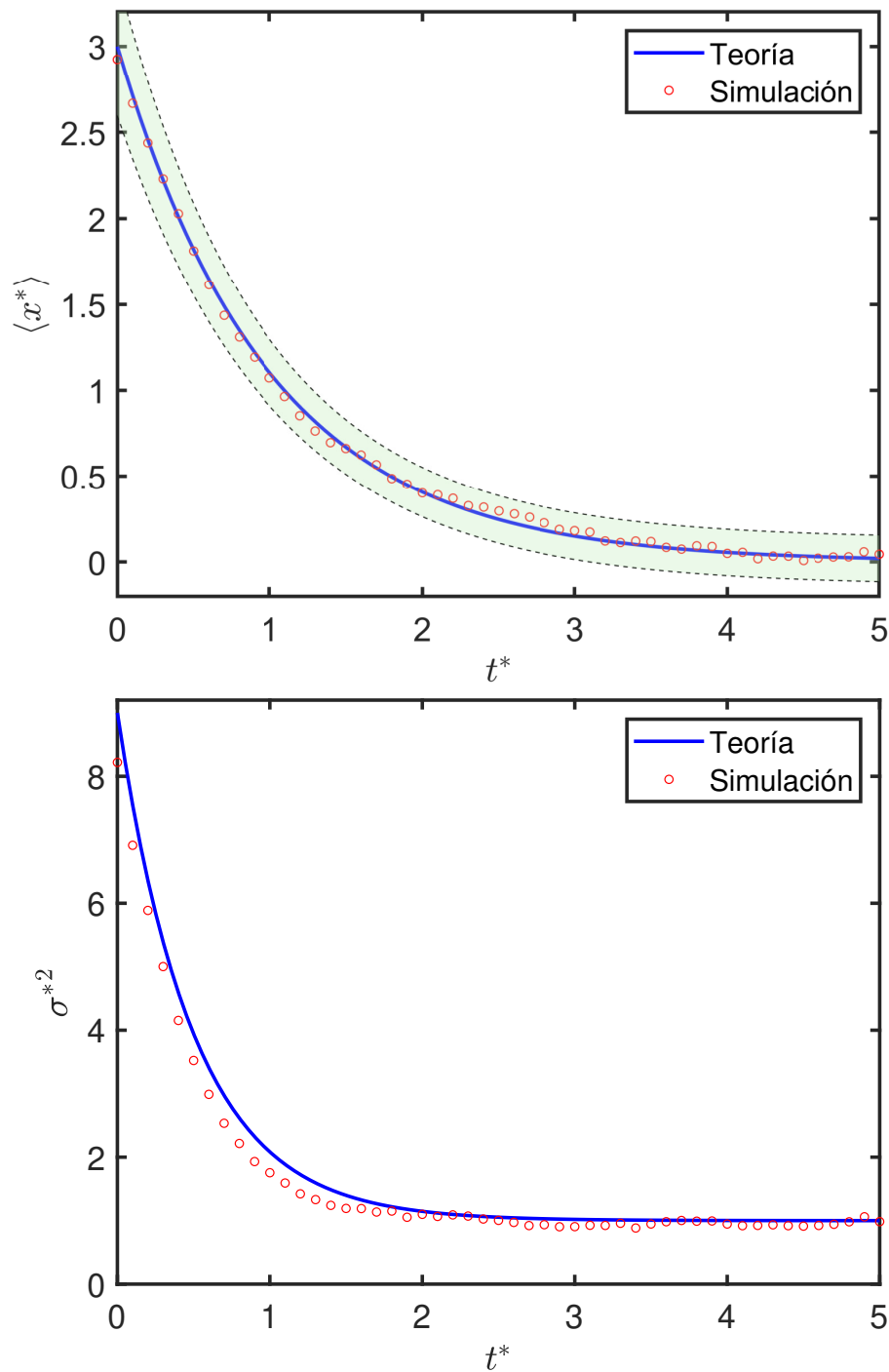


Figura 4.1: Media (arriba) y varianza (abajo) de la posición adimensional de una partícula browniana bajo un potencial armónico. Las simulaciones corresponden a  $N_{\text{Tray}} = 500$  trayectorias, con un paso de tiempo  $\Delta t^* = 10^{-3}$ . El sombreado corresponde a un rango de  $\mu \pm 3\sigma_{\mu_{\text{sim}}}$ , donde  $\sigma_{\mu_{\text{sim}}} = \sigma^* / \sqrt{N_{\text{Tray}}}$ .

Entonces,  $\mu_{\text{sim}}$  también seguirá una gaussiana de media y varianza

$$\langle \mu_{\text{sim}}(t^*) \rangle = \frac{\langle \sum_{i=1}^{N_{\text{Tray}}} X_i^*(t^*) \rangle}{N_{\text{Tray}}} = \mu^*(t^*), \quad (4.20a)$$

$$\sigma_{\mu_{\text{sim}}}^2(t^*) = \frac{\text{Var}[\sum_{i=1}^{N_{\text{Tray}}} X_i^*(t^*)]}{N_{\text{Tray}}^2} = \frac{\sigma^{*2}}{N_{\text{Tray}}}. \quad (4.20b)$$

De esta manera, si representamos una zona sombreada correspondiente al intervalo  $\mu^* \pm 3\sigma^*$ , las medias simuladas deberán caer en ella en un 99,73% de los casos. Observamos de nuevo en la primera gráfica de la Figura 4.1, que todos los puntos caen dentro de esta zona. Si aumentamos el número de trayectorias a 5000, esperamos que las fluctuaciones que observamos se reduzcan en gran medida. Esto es lo que vemos en la Figura 4.2. La coincidencia entre la simulación y (4.18) es mucho mayor aún. Seguimos teniendo los valores medios simulados dentro del intervalo  $\mu \pm 3\sigma_{\mu_{\text{sim}}}$ , siendo ahora  $\sigma_{\mu_{\text{sim}}}$  mucho más pequeño.

A partir de los datos de la simulación, también es posible hallar la función de probabilidad que siguen los datos de cada trayectoria. Para ello, basta representar el histograma con los puntos de todas las trayectorias para cada instante de tiempo, véase el Apéndice A. Podemos compararlo con la función de probabilidad teórica (en variables adimensionales)

$$P^*(x^*, t^*) = \frac{1}{\sigma^*(t^*)\sqrt{2\pi}} e^{-\frac{1}{2} \frac{[x^* - \mu^*(t^*)]^2}{\sigma^{*2}(t^*)}}. \quad (4.21)$$

En la Figura 4.3 podemos ver la distribución de probabilidad que siguen las 5000 trayectorias simuladas para distintos tiempos. Observamos una gran coincidencia entre la curva teórica y la envolvente del histograma, que nos da la densidad de probabilidad de las trayectorias simuladas. Esto supone una confirmación de que, en efecto, las posiciones de las trayectorias simuladas siguen una distribución normal. Podemos observar una rápida evolución al equilibrio, tal como predecía el decaimiento exponencial (4.18). Si atendemos más en detalle a la Figura 4.3d, vemos que prácticamente se ha alcanzado la distribución de equilibrio para  $t^* = 2.5$ , motivo por el cual se omite la distribución para  $t^* = 5$ .

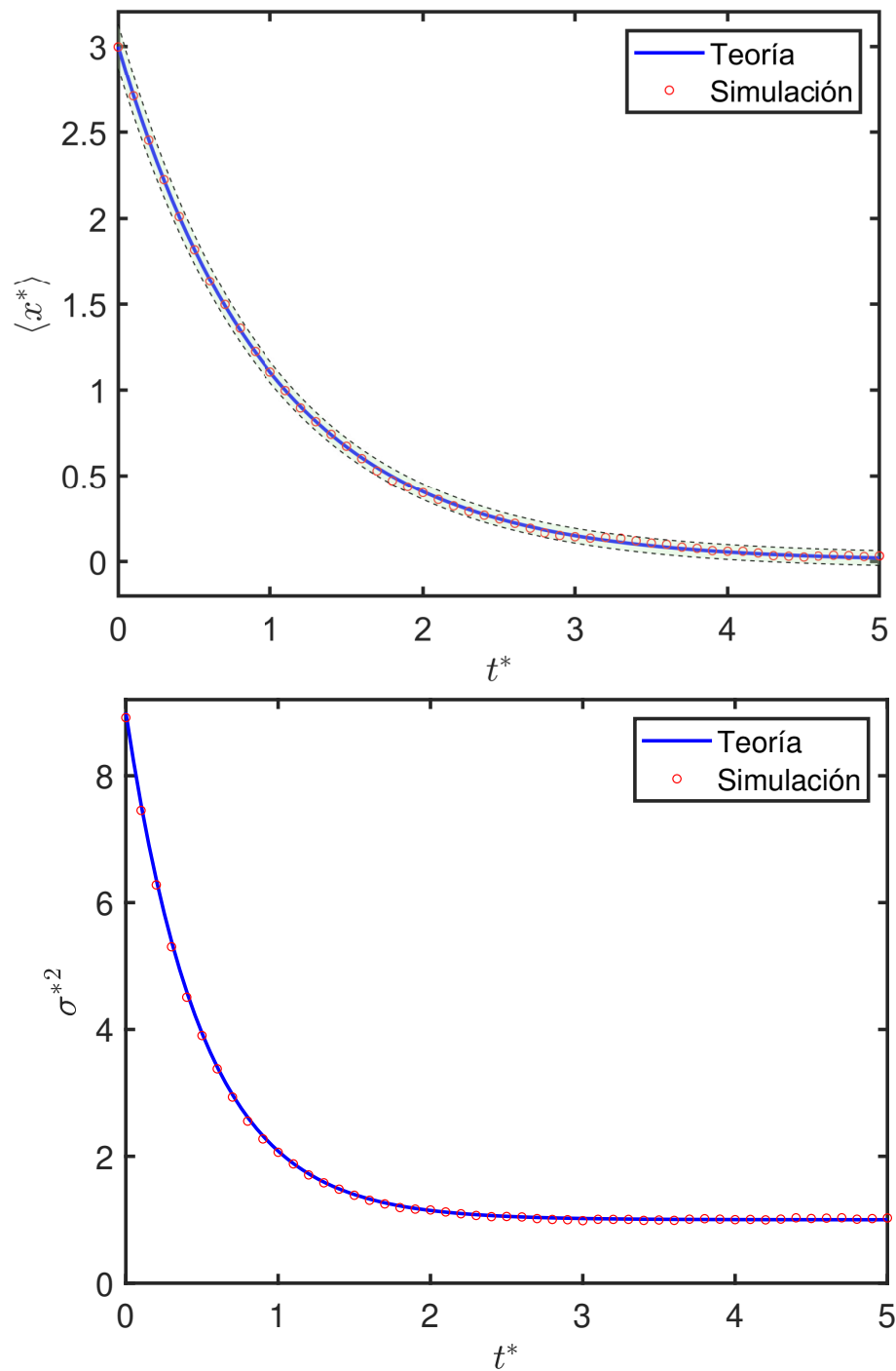


Figura 4.2: Media (arriba) y varianza (abajo) de la posición adimensional de una partícula browniana bajo un potencial armónico. El paso de tiempo es el mismo que en la figura 4.1, pero el número de trayectorias se ha incrementado por un factor 10,  $N_{\text{Tray}} = 5000$ . De nuevo, el sombreado corresponde a un rango de  $\mu \pm 3\sigma_{\mu_{\text{sim}}}$ , con  $\sigma_{\mu_{\text{sim}}} = \sigma^* / \sqrt{N_{\text{Tray}}}$ .

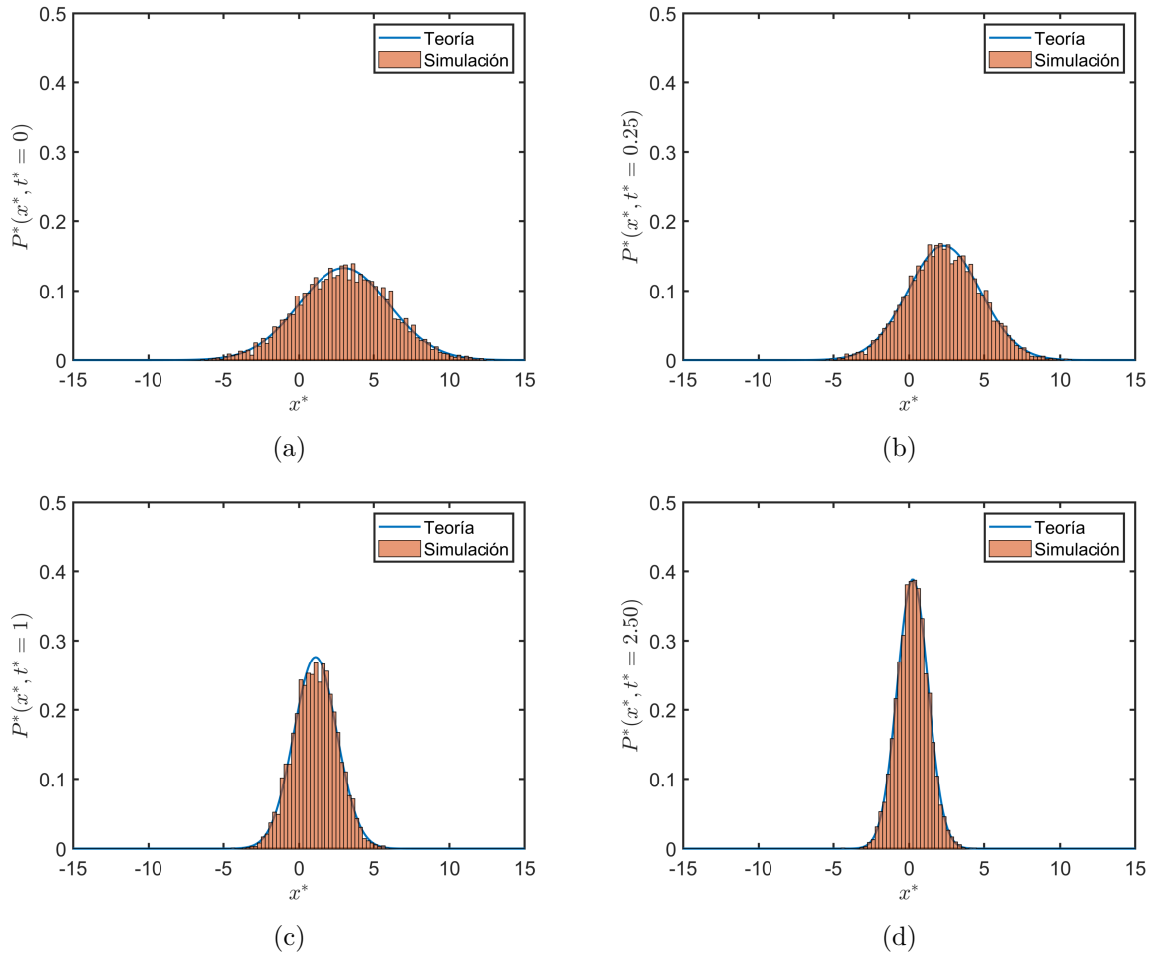


Figura 4.3: Distribución de probabilidad de la posición adimensionalizada de una partícula browniana bajo un potencial armónico para (a)  $t^* = 0$ , (b)  $t^* = 0.25$ , (c)  $t^* = 0.50$  y (d)  $t^* = 2.50$ . Igual que en la figura 4.2, hemos promediado sobre  $N_{\text{Tray}} = 5000$  trayectorias de la ecuación de Langevin, integrada con un paso de tiempo  $\Delta t^* = 10^{-3}$ .

## 4.2. Ecuación de Smoluchowski en un dominio finito

Hasta este momento, únicamente hemos resuelto ecuaciones, tanto de Kramers como de Smoluchowski, en un dominio infinito. Sin embargo, también resulta de gran interés físico el caso en el que tenemos una partícula confinada en una región finita del espacio.

En esta sección, nos centramos en resolver la ecuación de Smoluchowski, sin potencial aplicado, esto es, la ecuación de difusión, en una caja unidimensional de longitud  $L$ . Para resolver este problema en un dominio finito hay que ser cuidadosos al escribir explícitamente las condiciones de contorno. Recordando la interpretación de la ecuación de Fokker-Planck como una ecuación de continuidad, el dominio finito implica que la corriente debe anularse en los extremos, ya que no puede existir flujo de probabilidad

atravesando los bordes del dominio. Sabiendo esto, el problema a resolver es

$$\frac{\partial P(x, t)}{\partial t} = D \frac{\partial^2 P(x, t)}{\partial x^2}, \quad (4.22a)$$

$$J(0, t) = J(L, t) = 0 \Rightarrow \frac{\partial P(0, t)}{\partial x} = \frac{\partial P(L, t)}{\partial x} = 0, \quad (4.22b)$$

$$P(x, 0) = P_0(x). \quad (4.22c)$$

La condición inicial  $P_0(x)$  es una distribución de probabilidad arbitraria.

La ecuación (4.22) se resuelve con el método de separación de variables. La solución es

$$P(x, t) = \frac{1}{L} + \sum_{n=1}^{\infty} A_n e^{-\left(\frac{n\pi}{L}\right)^2 Dt} \cos\left(\frac{n\pi}{L}x\right), \quad (4.23)$$

donde

$$A_n = \frac{2}{L} \int_0^L P_0(x) \cos\left(\frac{n\pi}{L}x\right) dx. \quad (4.24)$$

La forma de la solución consta de una suma infinita de modos normales que decaen exponencialmente a 0, más una constante,  $1/L$ , que es precisamente el valor que tiene la densidad de probabilidad uniforme en el intervalo  $[0, L]$ . Esto es razonable desde un punto de vista físico, ya que en el límite de tiempos grandes esperamos que ese sea precisamente el estado de equilibrio en un proceso difusivo en un dominio finito.

En particular, consideramos la condición inicial correspondiente a que la partícula se encuentra muy próxima a un extremo de la caja, por ejemplo  $x = 0^+$ , para  $t = 0$ . Esto es, consideramos  $P_0(x^*) = \delta(x^{*+})$ .<sup>1</sup> Para esta condición inicial, la solución general (4.23) se reduce a

$$P(x, t) = \frac{1}{L} + \frac{2}{L} \sum_{n=1}^{\infty} e^{-\left(\frac{n\pi}{L}\right)^2 Dt} \cos\left(\frac{n\pi}{L}x\right). \quad (4.25)$$

### 4.2.1. Simulaciones

A continuación, comprobamos nuestras predicciones teóricas mediante la simulación del sistema. Como hicimos anteriormente, comenzamos por adimensionalizar las variables del problema. En este caso, al no tener un potencial actuando sobre el sistema, no podemos adimensionalizar la posición como hacíamos antes. Ahora escogemos

$$x^* = \frac{x}{x_0}, \quad x_0 = L; \quad t^* = \frac{t}{t_0}, \quad t_0 = \frac{L^2}{D}. \quad (4.26)$$

---

<sup>1</sup>La notación  $\delta(x^{*+})$  es una abreviatura para  $\delta(x^* - \epsilon)$ , con  $0 < \epsilon \ll 1$ . Esto evita problemas con la definición de la delta de Dirac en un extremo del intervalo.



De esta forma, la ecuación a simular es (4.17), la misma que en el caso anterior, salvo por la ausencia de la fuerza determinista y las condiciones de contorno. Tal como hemos adimensionalizado las variables, la partícula solo tiene permitido su movimiento en el intervalo  $[0, 1]$ . La implementación de las condiciones de contorno en la simulación es un problema delicado, véanse las referencias [17, 18] para un mayor detalle. Diferentes implementaciones microscópicas pueden dar lugar al mismo comportamiento macroscópico. Por simplicidad, en este trabajo hemos utilizado el siguiente criterio:

- Si  $x_i > 1 \Rightarrow x_i \rightarrow 1 - (x_i - 1)$ .
- Si  $x_i < 0 \Rightarrow x_i \rightarrow -x_i$ .

Realizamos una simulación con 5000 trayectorias en  $[0, t_{\text{máx}}^*]$ , con  $t_{\text{máx}}^* = 1$  y un paso de tiempo  $\Delta t^* = 10^{-3}$ . La condición inicial corresponde a la que hemos comentado antes, la partícula se encuentra perfectamente localizada en un punto arbitrariamente cerca de la pared izquierda, esto es, en  $x = 0^+$ , de modo que  $P_0(x^*) = \delta(x^{*+})$ . De igual forma que en el caso de un confinamiento armónico, obtenemos el valor medio y la varianza (adimensionales) de la posición como función del tiempo en la simulación, para compararlos con sus respectivos valores analíticos. Para calcular estos últimos, partimos de (4.25) adimensionalizada,

$$P^*(x^*, t^*) = 1 + 2 \sum_{n=1}^{\infty} e^{-(n\pi)^2 t^*} \cos(n\pi x^*). \quad (4.27)$$

La media y varianza analíticas resultan ser

$$\mu^*(t^*) = \frac{1}{2} + 2 \sum_{n=1}^{\infty} \frac{(-1)^n - 1}{n^2 \pi^2} e^{-(n\pi)^2 t^*}, \quad (4.28a)$$

$$\sigma^{2*}(t^*) = \frac{1}{3} + 2 \sum_{n=1}^{\infty} (-1)^n \frac{2}{n^2 \pi^2} e^{-(n\pi)^2 t^*} - \mu^{*2}(t^*). \quad (4.28b)$$

Estas soluciones analíticas involucran sumatorios infinitos sobre todos los modos  $n = 1, 2, \dots$ . En la práctica, esto significa que para evaluar las soluciones analíticas hay que introducir un “corte” en  $n$ ,  $n_{\text{máx}}$ , de manera que el sumatorio se hace realmente entre  $n = 1$  y  $n_{\text{máx}}$ . Esperamos que el error introducido por este corte disminuya al aumentar  $n_{\text{máx}}$ . En el caso que nos ocupa, tomar  $n_{\text{máx}} = 40$  es más que suficiente para obtener buenos resultados.

En la Figura 4.4 podemos observar el comportamiento del valor medio y varianza frente al tiempo adimensionalizado. Al igual que en el caso armónico, podemos hacer el mismo desarrollo para obtener información sobre la distribución  $\mu_{\text{sim}}$  y así determinar que en el área sombreada correspondiente a  $\mu \pm 3\sigma_{\mu_{\text{sim}}}$  deben caer los puntos en un 99.73% de los casos. Notemos que  $\mu_{\text{sim}}$  no sigue una distribución gaussiana en el caso que nos ocupa, salvo en el límite de un gran número de trayectorias, en el que podemos invocar

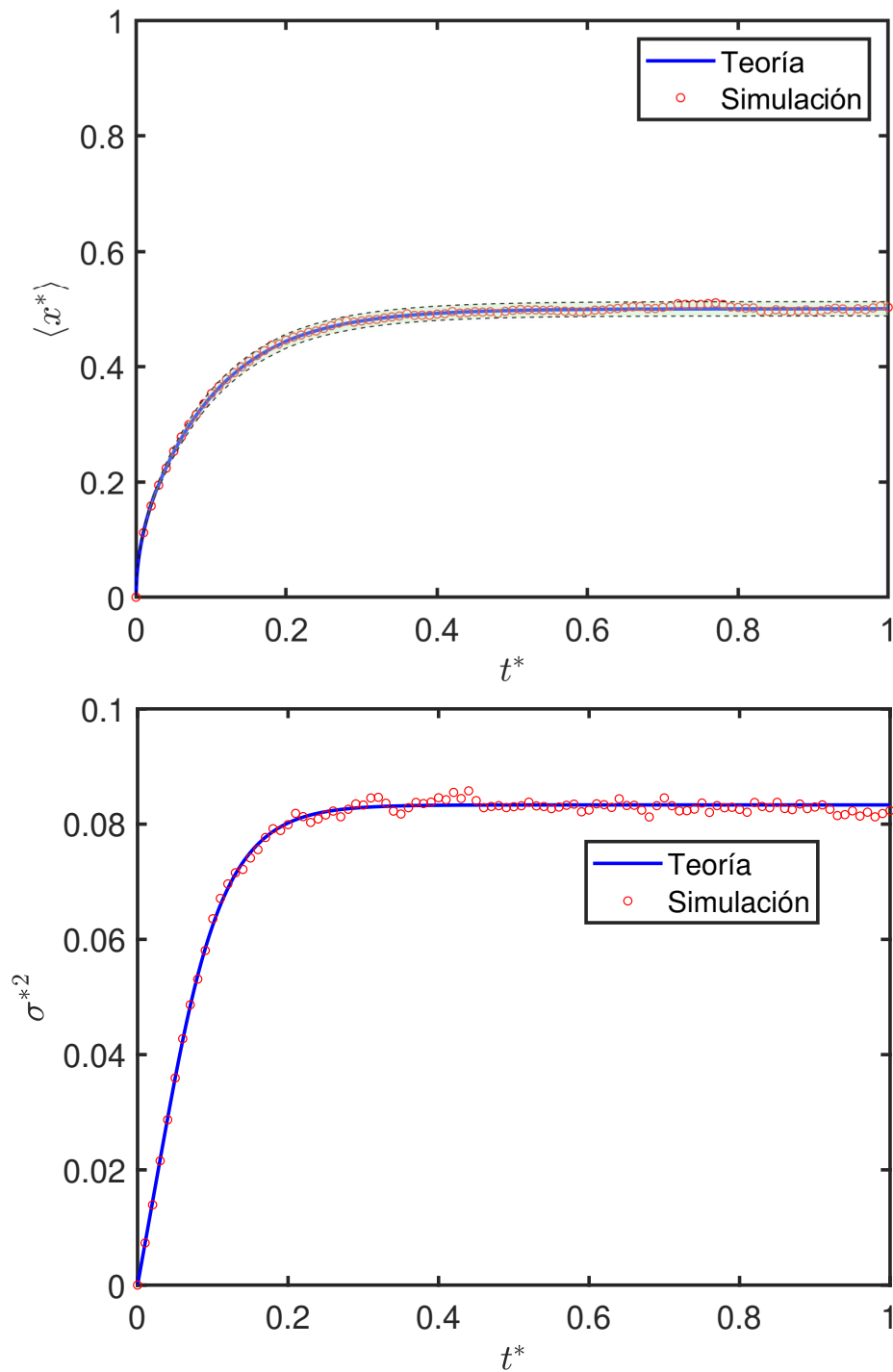


Figura 4.4: Media (arriba) y varianza (abajo) de la posición adimensional de una partícula browniana en un dominio finito. Hemos promediado sobre  $N_{\text{Tray}} = 5000$  trayectorias de la ecuación de Langevin, integrada con un paso de tiempo  $\Delta t^* = 10^{-3}$ . El sombreado corresponde a un rango de  $\mu \pm 3\sigma_{\mu_{\text{sim}}}$ , donde  $\sigma_{\mu_{\text{sim}}} = \sigma^* / \sqrt{N_{\text{Tray}}}$ .

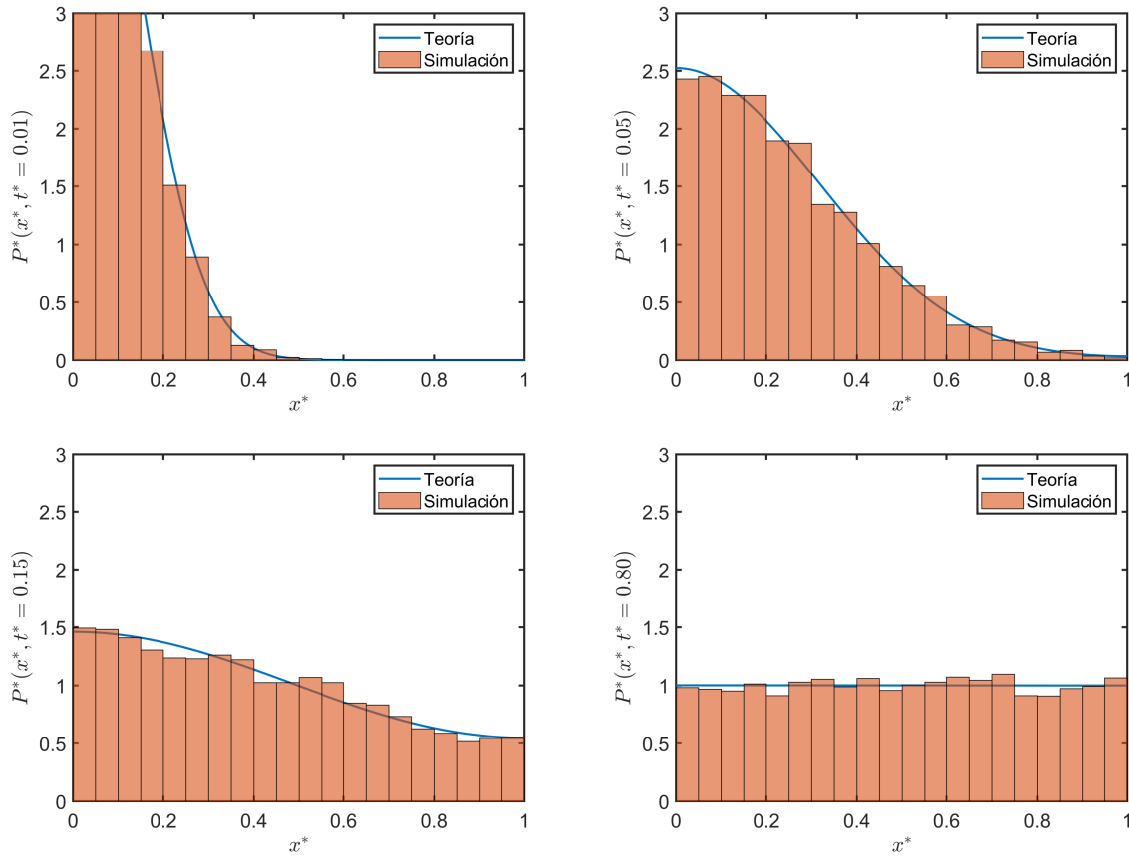


Figura 4.5: Distribución de probabilidad de la posición adimensionalizada de una partícula browniana en un dominio finito para (a)  $t^* = 0.01$ , (b)  $t^* = 0.05$ , (c)  $t^* = 0.15$ , (d)  $t^* = 0.80$ . El número de trayectorias y el paso de tiempo son los mismos que en la Figura 4.4.

el Teorema del Límite Central. Tal como cabría esperar teniendo en cuenta la forma de (4.28), el sistema evoluciona hacia valor medio  $1/2$  y varianza  $1/12$ , que son los propios de la distribución uniforme en  $[0, 1]$ . Asimismo, comprobamos que, en efecto, el sistema evoluciona hacia la distribución uniforme atendiendo a los histogramas de la Figura 4.5.

El desarrollo que hemos realizado en esta sección nos será de gran utilidad para el capítulo siguiente, donde trataremos con un dominio finito en expansión, ya que seremos capaces de reducir ese problema al analizado en este capítulo.

# Capítulo 5

## Movimiento browniano en un recinto en expansión

En el capítulo anterior, hemos estudiado el movimiento browniano en un dominio finito  $[0, L]$  estático, esto es, con  $L$  independiente del tiempo. Para ello, hemos resuelto analíticamente la ecuación de Smoluchowski en ese caso y comparado estos resultados con la integración numérica de la ecuación de Langevin. En este capítulo, vamos a considerar el movimiento browniano en un recinto en expansión, esto es, consideramos de nuevo un dominio finito  $[0, L]$  pero ahora  $L = L(t)$ , donde  $L(t)$  es una función arbitraria del tiempo. El estudio de este tipo de dominios tiene un gran interés en diversas áreas como la biología, donde algunos procesos involucran difusión junto con expansión del medio, o la cosmología, donde el estudio de sistemas difusivos en la expansión del universo puede tener aplicaciones a los rayos cósmicos [19].

Dependiendo del comportamiento del fluido en el que está inmerso la partícula browniana bajo la expansión, es decir, si el fluido no se ve afectado en absoluto por la expansión o si este se ve “arrastrado” por ella, tendremos dos casos bien diferenciados. En general, el problema que debemos resolver puede escribirse como

$$\frac{\partial P(x, t)}{\partial t} = -\frac{\partial J(x, t)}{\partial x}, \quad J(x, t) = \frac{F(x)}{\gamma} P(x, t) - D \frac{\partial P(x, t)}{\partial x}; \quad (5.1a)$$

$$J(0, t) = 0, \quad J(L(t), t) = \dot{L}(t) P(L(t), t), \quad (5.1b)$$

$$P(x, 0) = P_0(x). \quad (5.1c)$$

Ahora, el extremo superior  $L(t)$  es una función dada del tiempo y el término  $F(x)$  incluye tanto las posibles fuerzas externas actuando sobre el sistema como el posible efecto del arrastre debido a la expansión de la caja. Nótese que la condición de contorno en el extremo móvil garantiza la conservación de la probabilidad en el interior de la caja en

expansión,  $\int_0^{L(t)} P(x, t) dx = 1, \forall t$ .<sup>1</sup>

Para afrontar este problema de manera más sencilla, realizamos un cambio de variable

$$y = \frac{x}{L(t)} L_0, \quad (5.2)$$

donde  $L_0 = L(0)$ . A diferencia de casos anteriores donde el cambio de variable era independiente del tiempo, aquí debemos actuar con cautela a la hora de obtener la ecuación en la nueva variable. Primero, de la relación  $\tilde{P}(y, t) dy = P(x, t) dx$  obtenemos

$$P(x, t) = \frac{\tilde{P}(y, t)}{L(t)} L_0. \quad (5.3)$$

Para obtener la ecuación para la nueva variable debemos tener presente qué variables dejamos constante cuando tomamos derivadas parciales. Las relaciones entre estas son

$$\left( \frac{\partial}{\partial t} \right)_x = \left( \frac{\partial}{\partial t} \right)_y + \left( \frac{\partial y}{\partial t} \right)_x \left( \frac{\partial}{\partial y} \right)_t, \quad (5.4)$$

$$\left( \frac{\partial}{\partial x} \right)_t = \left( \frac{\partial y}{\partial x} \right)_t \left( \frac{\partial}{\partial y} \right)_t \quad (5.5)$$

Sustituyendo las relaciones anteriores en (5.1a) tenemos que el problema (5.1) para la nueva variable  $y \in [0, 1]$  puede escribirse como

$$\frac{\partial \tilde{P}(y, t)}{\partial t} = - \frac{\partial \tilde{J}(y, t)}{\partial y}, \quad \tilde{J}(0, t) = \tilde{J}(L_0, t) = 0, \quad \tilde{P}(y, 0) = \tilde{P}_0(y), \quad (5.6)$$

donde

$$\tilde{J}(y, t) = \left( \frac{\tilde{F}(y)}{\gamma} - \frac{\dot{L}(t)}{L_0} y \right) \frac{L_0}{L(t)} \tilde{P}(y, t) - \frac{DL_0^2}{L^2(t)} \frac{\partial \tilde{P}(y, t)}{\partial y}. \quad (5.7)$$

donde  $\tilde{F}(y) = F(x)$ . Nótese que el efecto del cambio de variable sobre la corriente es hacerla nula en los extremos de la caja, ya que ahora estos están fijos.

Analicemos ahora los dos posibles casos que tenemos, esto es, (i) que el fluido no se vea afectado por la expansión y por tanto no arrastre a la partícula y (ii) que el fluido se expanda “síncronamente” con la pared y arrastre en consecuencia a la browniana inmersa en el mismo. En el caso (i), si asumimos que no existen fuerzas externas, esto es,  $F(x) = 0$ , la ecuación para  $\tilde{P}(y, t)$  es

$$\frac{\partial \tilde{P}(y, t)}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial y} \left[ \frac{\dot{L}(t)}{L(t)} y \tilde{P}(y, t) + \frac{DL_0^2}{L^2(t)} \frac{\partial \tilde{P}(y, t)}{\partial y} \right]. \quad (5.8)$$

---

<sup>1</sup>Por concreción en el lenguaje, hablamos de un recinto en expansión, pero nuestros resultados son válidos tanto para  $\dot{L} > 0$  (expansión) como  $\dot{L} < 0$  (compresión), mientras que  $L(t)$  permanezca positiva.

Si atendemos más en detalle a los términos de (5.8), vemos esta ecuación es equivalente a la de una partícula browniana en una caja de longitud  $L_0$  sometida a un potencial armónico cuya “constante elástica”, en este caso  $\gamma\dot{L}(t)/L(t)$ , y coeficiente de difusión,  $DL_0^2/L^2(t)$  dependen del tiempo. Este caso, aunque para un dominio infinito, lo resolvimos en el Capítulo 4 con una condición inicial de tipo gaussiana.

En el caso (ii), cuando el movimiento de la pared “arrastra” al fluido, tratamos independientemente el movimiento de la partícula debido a su dinámica natural incluyendo las colisiones con el fluido, es decir, el movimiento browniano, y el debido exclusivamente al efecto de arrastre de la expansión. Así, la ecuación de movimiento de la partícula es

$$\frac{dx}{dt} = \left(\frac{dx}{dt}\right)_{\text{browniano}} + \left(\frac{dx}{dt}\right)_{\text{arrastre}}. \quad (5.9)$$

El término debido al movimiento browniano ya lo conocemos, es la ecuación de Langevin (1.19) donde asumiremos de nuevo  $F(x) = 0$ , es decir, difusión pura. Para calcular el de arrastre recurrimos al cambio de variable (5.2). En la variable  $y$  no hay arrastre, por lo que deducimos

$$\left(\frac{dx}{dt}\right)_{\text{arrastre}} = \frac{\dot{L}(t)}{L_0}y = \frac{\dot{L}(t)}{L(t)}x, \quad (5.10)$$

es decir, que el efecto del arrastre sobre la partícula es la aparición de una fuerza proporcional a la posición con el mismo sentido que la expansión de la caja. El efecto de esta fuerza en la ecuación de la nueva variable  $y$  es el de contrarrestar el primer término del segundo miembro de (5.8). De esta manera, la ecuación para  $\tilde{P}(y, t)$  queda

$$\frac{\partial \tilde{P}(y, t)}{\partial t} = \tilde{D}(t) \frac{\partial^2 \tilde{P}(y, t)}{\partial y^2}, \quad \tilde{D}(t) = \frac{DL_0^2}{L^2(t)}. \quad (5.11)$$

En la variable  $y$ , el problema pasa a ser un proceso puramente difusivo donde el coeficiente de difusión depende del tiempo. Tal como comentamos en el párrafo final del capítulo anterior, podemos reducir este problema al caso donde la difusión no depende del tiempo si definimos una nueva escala temporal  $\tau$  como

$$\partial_t = \tilde{D}(t) \partial_\tau \Rightarrow \tau = \int_0^t \tilde{D}(t') dt' = \int_0^t \frac{DL_0^2}{L^2(t')} dt'. \quad (5.12)$$

De esta forma, la ecuación (5.11) queda

$$\frac{\partial \tilde{P}(y, t)}{\partial \tau} = \frac{\partial^2 \tilde{P}(y, t)}{\partial y^2}, \quad (5.13)$$

que coincide con (4.22) tomando  $D = 1$ . La solución a esta ecuación la tenemos en (4.23).

Si deshacemos el cambio de variable (5.12), obtenemos la solución para (5.11).

## 5.1. Simulación

En esta sección simulamos el sistema correspondiente al caso (ii), es decir, donde la expansión de la caja afecta a la partícula “arrastrándola”. En particular, simulamos, partiendo de la distribución de equilibrio, la expansión de una caja unidimensional hasta que esta tenga una longitud que duplique su valor inicial, dejando un tiempo para que el sistema alcance el equilibrio tras esto. Para la expansión, escogemos  $L(t)$  de manera que su variación sea suave, utilizando para ello un polinomio de grado 3 en  $\frac{t}{t_{\text{exp}}}$ , donde  $t_{\text{exp}}$  es el tiempo que va a estar la caja en expansión. Definir así  $L(t)$  nos permitirá controlar de manera directa la expansión a través del tiempo total simulado sin tener que cambiar el polinomio utilizado. Para  $t = 0$ ,  $L(0) = L_0$  y para  $t = t_{\text{exp}}$ ,  $L(t_{\text{exp}}) = 2L_0$ , valor que permanecerá constante para  $t > t_{\text{exp}}$ . Además, exigimos que tanto  $t = 0$  como  $t = t_{\text{exp}}$  sean extremos locales.<sup>2</sup> Con todo esto,

$$L(t) = \begin{cases} L_0 \left[ 1 + 3 \left( \frac{t}{t_{\text{exp}}} \right)^2 - 2 \left( \frac{t}{t_{\text{exp}}} \right)^3 \right], & 0 < t \leq t_{\text{exp}}. \\ 2L_0, & t > t_{\text{exp}}. \end{cases} \quad (5.14)$$

Tenemos dos formas de simular este problema. Podemos optar por simular directamente la ecuación (5.9) o partir de la difusión pura en una caja y deshacer los cambios de variable tanto en el tiempo (5.12) como en la posición (5.2). Ambas formas deben ofrecer las mismas soluciones, por lo que para mayor simplicidad empleamos la primera. Sin embargo, a la hora de calcular la solución analítica del problema, usamos la segunda, pues ya tenemos la solución de la ecuación de difusión en una caja estática (4.23). Antes de comenzar, conviene adimensionalizar nuestras variables. Escogiendo la adimensionalización

$$x^* = \frac{x}{x_0}, \quad x_0 = L_0; \quad t^* = \frac{t}{t_0}, \quad t_0 = \frac{L_0^2}{D}, \quad (5.15)$$

la ecuación de Langevin a simular es

$$\frac{dx^*}{dt^*} = \frac{\dot{L}(t^*)}{L(t^*)} x^* + \sqrt{2}\eta(t^*) \quad (5.16)$$

Realizamos 2500 trayectorias en el intervalo  $[0, t_{\text{máx}}^*]$  con  $t_{\text{máx}}^* = 5$ ,  $\Delta t^* = 10^{-3}$  y  $t_{\text{exp}}^* = t_{\text{máx}}^* - 2 = 3$ .

De nuevo, comparamos el valor medio y varianza de la posición adimensional en distintos instantes con los valores analíticos obtenidos de la solución de (5.1). Para obtenerlos,

---

<sup>2</sup>Esto es, que  $\dot{L}$  se anule en los tiempos inicial y final de la expansión.

partiendo de (4.23) para  $D = 1$  y  $\tilde{P}_0(y) = \frac{1}{L_0}$  (recordemos que partimos de la distribución de equilibrio para la longitud inicial) y deshaciendo el cambio de variable  $\tau$  obtenemos la solución de (5.11),

$$\tilde{P}(y, t) = \frac{1}{L_0} + \frac{2}{L_0^2} \sum_{n=1}^{\infty} \left[ \int_0^{L_0} \cos\left(\frac{n\pi}{L_0} y'\right) dy' \right] \exp\left[-(n\pi)^2 D \int_0^t \frac{dt'}{L^2(t')}\right] \cos\left(\frac{n\pi}{L_0} y\right) = \frac{1}{L_0}. \quad (5.17)$$

Deshaciendo el cambio de variable  $y$ , mediante (5.3), la probabilidad para  $x$  es

$$P(x, t) = \frac{1}{L(t)}, \quad x \in [0, L(t)], \quad (5.18)$$

es decir, esperamos que el sistema, conforme se expanda, no abandone su distribución de equilibrio instantánea. Si adimensionalizamos (5.18),

$$P^*(x^*, t^*) = \frac{1}{L^*(t^*)}, \quad x^* \in [0, L^*(t^*)], \quad (5.19)$$

donde

$$L^*(t^*) = 1 + 3 \left( \frac{t^*}{t_{\text{exp}}^*} \right)^2 - 2 \left( \frac{t^*}{t_{\text{exp}}^*} \right)^3. \quad (5.20)$$

Por tanto, el valor medio y varianza de la posición adimensionales son los correspondientes a la distribución uniforme para cada instante de tiempo, es decir,

$$\mu^*(t^*) = \frac{L^*(t^*)}{2}, \quad \sigma^{*2}(t^*) = \frac{L^{*2}(t^*)}{12}. \quad (5.21)$$

En la Figura 5.1, observamos que la evolución de la posición media y varianza adimensional de las trayectorias simuladas y las expresiones analíticas (5.21) coinciden salvo las fluctuaciones habituales. Esto nos confirma que, en efecto, ambas maneras de resolver el problema ofrecen los mismos resultados. También observamos lo que predice (5.19), que el sistema siempre se encuentra en su distribución de equilibrio instantáneo. Esto se observa claramente en la Figura 5.2

Para finalizar el estudio de este sistema, por analogía con el capítulo anterior, donde simulamos una partícula browniana en un caja de extremos fijos partiendo desde el extremo izquierdo, simulamos este sistema bajo esa misma condición inicial, es decir,  $\tilde{P}_0(y) = \delta(y^{*+})$ . Procediendo como antes, usando (4.25) y deshaciendo el cambio de variable (5.12), la solución analítica de este sistema en la variable  $y$  es

$$\tilde{P}(y, t) = \frac{1}{L_0} + \frac{2}{L_0} \sum_{n=1}^{\infty} \exp\left[-(n\pi)^2 D \int_0^t \frac{dt'}{L^2(t')}\right] \cos\left(\frac{n\pi}{L_0} y\right), \quad (5.22)$$



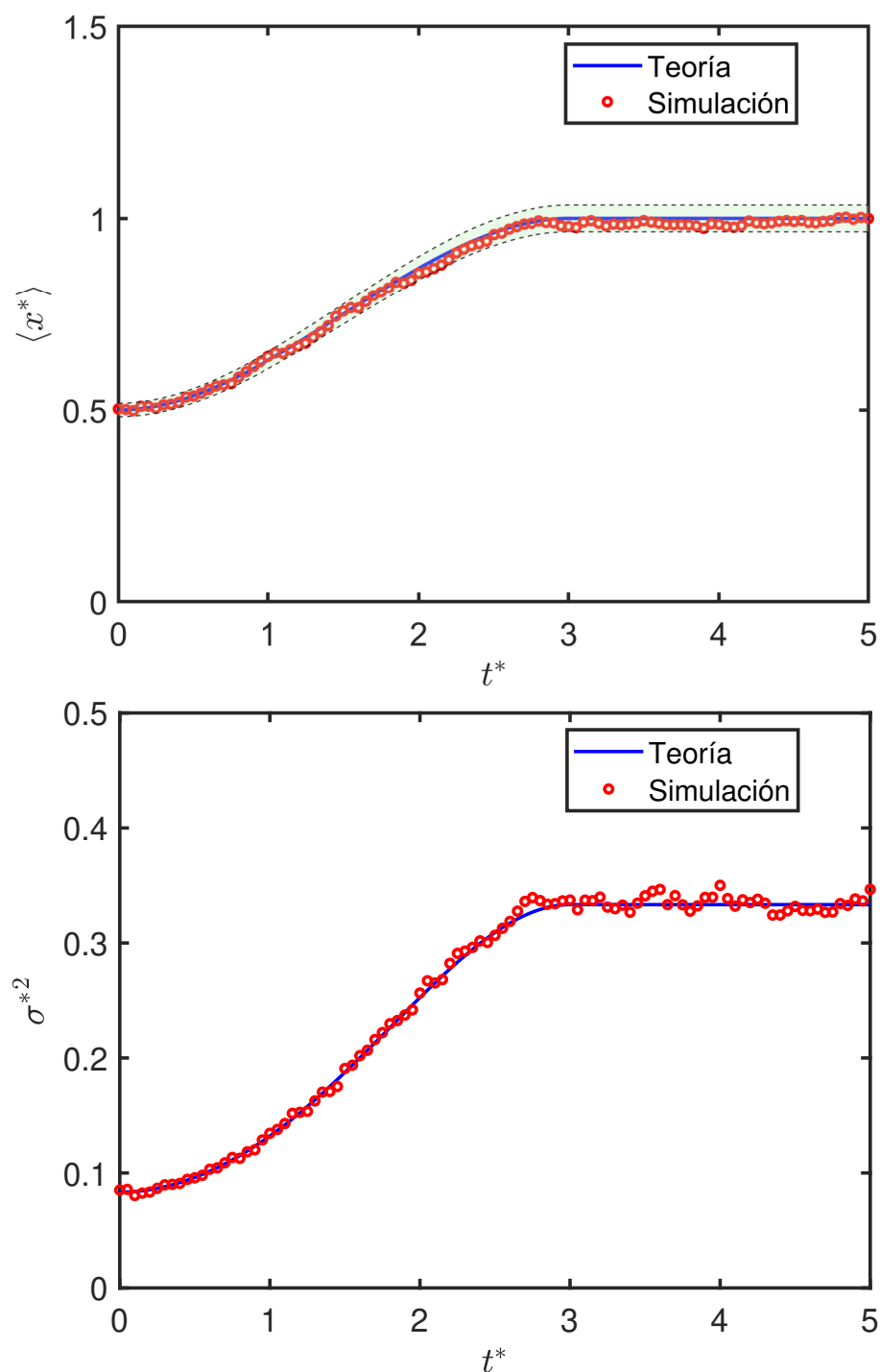


Figura 5.1: Media (arriba) y varianza (abajo) de la posición adimensional de la partícula browniana en un dominio finito en expansión. Hemos promediado sobre  $N_{\text{Tray}} = 2500$  trayectorias con un paso de tiempo  $\Delta t^* = 10^{-3}$  y un tiempo de expansión del recinto  $t_{\text{exp}}^* = 3$ . El sombreado corresponde a un rango de  $\mu \pm 3\sigma_{\mu_{\text{sim}}}$ , donde  $\sigma_{\mu_{\text{sim}}} = \sigma^* / \sqrt{N_{\text{Tray}}}$ .

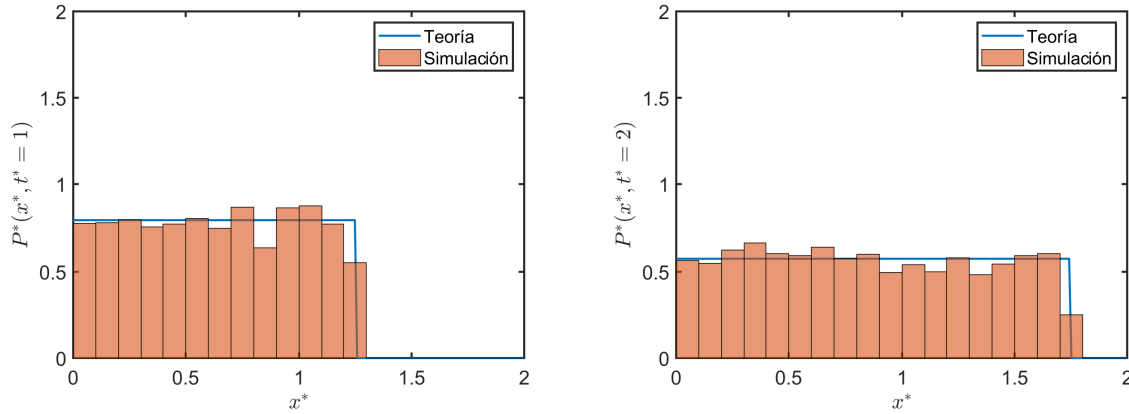


Figura 5.2: Distribución de probabilidad de la posición adimensionalizada para  $t^* = 1$  (izquierda) y  $t^* = 2$  (derecha) de una partícula browniana en un dominio finito en expansión. El protocolo de expansión, el número de trayectorias y el tiempo de paso es el mismo que en Figura 5.1.

donde esta vez los modos de excitación no se anulan, y como consecuencia la distribución tardará un tiempo en alcanzar el equilibrio. Si deshacemos el cambio en  $y$  obtenemos la probabilidad para  $x$ ,

$$P(x, t) = \frac{1}{L(t)} + \frac{2}{L(t)} \sum_{n=1}^{\infty} \exp\left[-(n\pi)^2 D \int_0^t \frac{dt'}{L^2(t')}\right] \cos\left(\frac{n\pi}{L(t)} x\right), \quad (5.23)$$

que adimensionalizando queda

$$P^*(x^*, t^*) = \frac{1}{L^*(t^*)} + \frac{2}{L^*(t^*)} \sum_{n=1}^{\infty} \exp\left[-(n\pi)^2 \int_0^{t^*} \frac{dt'^*}{L^{*2}(t'^*)}\right] \cos\left(\frac{n\pi}{L^*(t^*)} x^*\right). \quad (5.24)$$

A fin de poder observar simultáneamente la difusión y el arrastre debido a la expansión del medio sobre la misma escala de tiempo, es favorable que la expansión de la caja sea rápida, ya que las frecuencias características de relajación contienen un término proporcional a  $[L^*(t'^*)]^{-2}$ . Simulamos 2500 trayectorias en el intervalo  $[0, t_{\text{máx}}^*]$  con  $t_{\text{máx}}^* = 2.1$ ,  $\Delta t^* = 10^{-4}$  y  $t_{\text{exp}}^* = 0.1$ . En la Figura 5.3 podemos observar la distribución de probabilidad de los puntos simulados frente a la analítica dada por (5.24). La difusión uniformiza la distribución de probabilidad mientras que al mismo tiempo, el dominio se va expandiendo. Como la expansión de la caja es lo suficientemente rápida, ambas cosas suceden sobre la misma escala temporal, no habiéndose alcanzado el equilibrio aún cuando el protocolo de expansión finaliza, como vemos en la Figura 5.3b.<sup>3</sup> Una vez se ha alcanzado la longitud final de la caja, el proceso pasa a ser una difusión pura, coincidiendo con el sistema que simulamos en el capítulo anterior salvo por la extensión del dominio. Finalmente, para

<sup>3</sup>En un protocolo de expansión lento, la difusión uniformiza la probabilidad sin un cambio apreciable de la longitud. A partir de ahí, el sistema permanecería prácticamente uniforme recorriendo el equilibrio instantáneo correspondiente a  $L(t)$ .

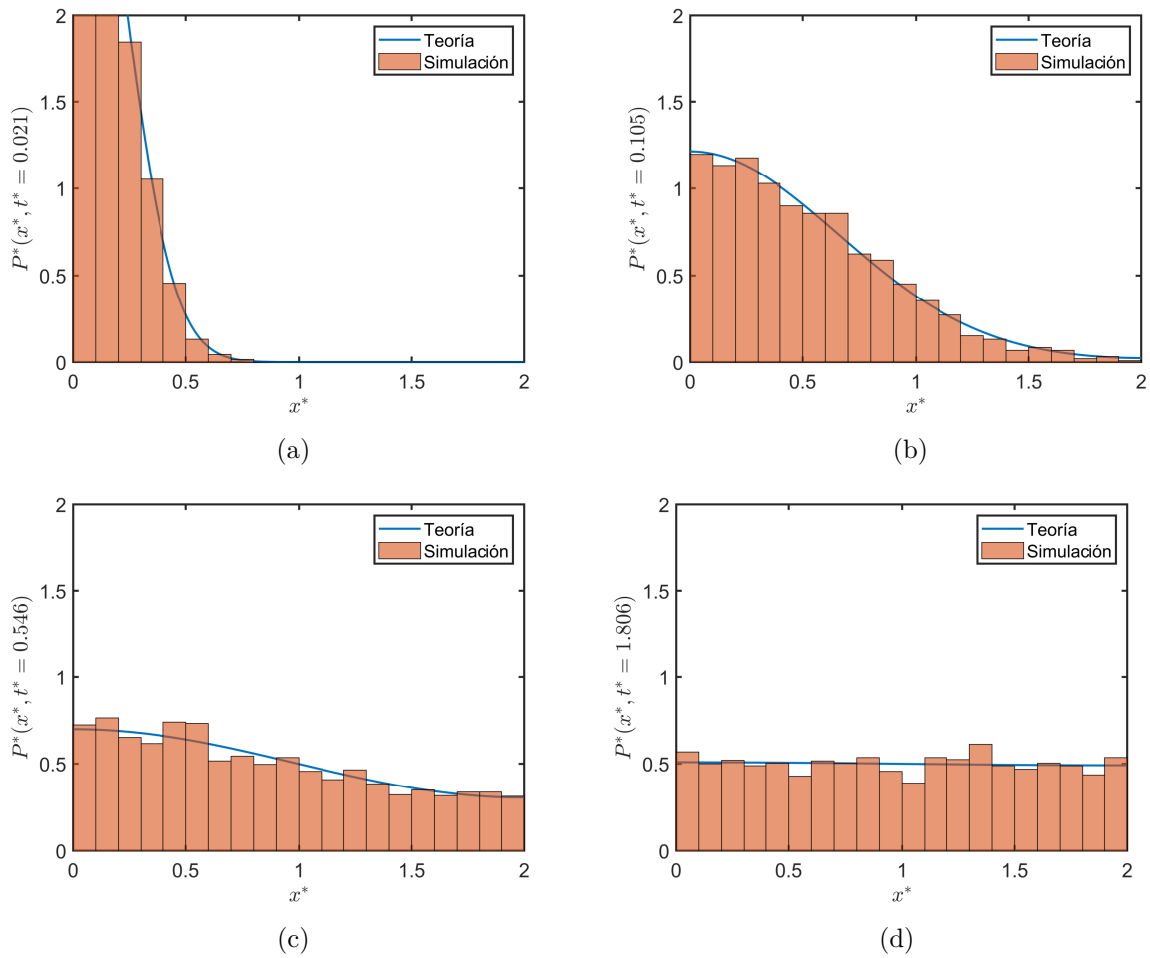


Figura 5.3: Distribución de probabilidad de la posición adimensionalizada de una partícula browniana en un dominio finito en expansión para (a)  $t^* = 0.021$ , (b)  $t^* = 0.105$ , (c)  $t^* = 0.546$ , (d)  $t^* = 1.806$ . Hemos promediado sobre  $N_{\text{Tray}} = 2500$  trayectorias con un paso de tiempo  $\Delta t^* = 10^{-4}$  y un tiempo de expansión  $t_{\text{exp}}^* = 0.1$ .

$t^* = 1.806$  vemos en la Figura 5.3d que prácticamente se ha alcanzado la distribución de equilibrio, esto es, la distribución uniforme para  $L^* = 2$ .

# Capítulo 6

## Conclusiones

En el presente trabajo hemos estudiado el movimiento browniano a través de la ecuación de Fokker-Planck, un tipo de ecuación de evolución fundamental en la teoría de procesos estocásticos y, en particular, markovianos. Hemos comenzado en el Capítulo 1 presentando el movimiento browniano tanto desde un punto de vista de su desarrollo histórico como desde un enfoque moderno, usando el marco teórico de los procesos de Markov. Seguidamente, hemos introducido el enfoque de Langevin, que nos ofrece, además de una manera de describir el proceso muy intuitiva desde el punto de vista físico, una forma sencilla de poder simular distintos sistemas brownianos. Comenzando por un breve estudio del régimen subamortiguado, descrito por la ecuación de Kramers, en el Capítulo 2 probamos una propiedad interesante que cumple la solución de esta ecuación bajo el efecto de una fuerza armónica, los estados gaussianos permanecen gaussianos. Un punto central de esta memoria es probar que la ecuación de Smoluchowski, que describe el régimen sobreamortiguado del movimiento browniano, puede obtenerse como un límite riguroso de la ecuación de Kramers, sobre una escala de tiempos más “gruesa”. Esto se ha llevado a cabo en el Capítulo 3, mediante un desarrollo perturbativo singular utilizando el método de escalas múltiples. En el Capítulo 4 realizamos un estudio para la ecuación de Smoluchowski que es el análogo al desarrollado en el Capítulo 2 para la ecuación de Kramers. A continuación, hemos comparado simulaciones numéricas del sistema browniano con resultados analíticos para dos confinamientos distintos, armónico y en una caja. Por último, en el Capítulo 5 hemos analizado una partícula browniana confinada en un recinto en expansión.

Como resultado de este trabajo, podemos extraer una serie de conclusiones:

1. La importancia histórica del movimiento browniano como uno de los apoyos fundamentales a la teoría discontinua de la materia, además de como punto de partida para el desarrollo de nuevas teorías físico-matemáticas, como es el caso de la teoría de ecuaciones diferenciales estocásticas.

2. Respecto a la descripción moderna del movimiento browniano, hemos visto que este fenómeno se enmarca dentro de los procesos de Markov, procesos “sin memoria” donde el estado inmediatamente posterior está únicamente determinado por el estado actual. Hay que tener especial precaución con la elección de la escala de tiempo y las variables para garantizar que el proceso considerado sea markoviano. En el caso browniano hay dos escalas bien diferenciadas, una “rápida”, donde el proceso markoviano involucra a la posición y la velocidad (subamortiguado), y otra “lenta” donde la velocidad se puede considerar en equilibrio y la posición solo depende de su estado en el instante anterior y, como consecuencia, es markoviana.
3. Siguiendo con la descripción del movimiento browniano en el enfoque de Langevin, esta nos proporciona un método para realizar simulaciones numéricas de una manera más sencilla que resolver numéricamente la ecuación en derivadas parciales de Fokker-Planck. Mediante la comparación de los resultados analíticos, fruto de la resolución de la ecuación de Fokker-Planck, y numéricos de los distintos sistemas que hemos simulado, hemos sido capaces de demostrar numéricamente la equivalencia entre ambos enfoques.
4. Para resolver analíticamente la ecuación de Kramers y Smoluchowski hemos aplicado distintos métodos de resolución. Para la partícula confinada por un potencial armónico hemos optado por pasar al espacio de momentos para simplificar el problema y así obtener la solución a través de los sistemas que siguen los cumulantes asociados a la distribución de probabilidad. En cambio, para la partícula browniana sobreamortiguada confinada en una caja este método no es factible y hemos encontrado la solución mediante el método de separación de variables, que lleva a que la solución del problema es una suma infinita sobre modos de relajación.
5. A través de un desarrollo riguroso hemos conseguido demostrar que la ecuación de Smoluchowski es el límite sobreamortiguado de la ecuación de Kramers. Este desarrollo nos permite además determinar las condiciones físicas en las cuales esto es posible: el tiempo de relajación de la velocidad debe ser mucho menor que el tiempo característico de las oscilaciones provocadas por la fuerza. Aplicando el método de escalas múltiples observamos que la distribución de probabilidades marginal de la posición solo evoluciona en la escala “lenta”, en concordancia con la consideración necesaria para que la posición sea un proceso markoviano.
6. Finalmente, queremos destacar el interés de estudiar el movimiento browniano en medios en expansión. El efecto de la expansión del recinto, donde el fluido se expande a la vez que este, es la aparición de una fuerza proporcional a la posición

y dependiente de la forma funcional de la expansión. Mediante un cambio de variable adecuado, podemos reducir el problema al caso de un dominio fijo, donde el coeficiente de difusión depende del tiempo.

Este trabajo, eminentemente académico por sus características, ha dado lugar a perspectivas futuras en el contexto de la investigación estrechamente relacionadas con los resultados presentados. En particular, las perspectivas más inmediatas se centran en continuar el estudio de recintos en expansión. En el trabajo nos hemos centrado en la resolución del caso en el que el medio se expande en sincronía con el recinto, relegando el caso sin arrastre a una breve descripción del problema. Aunque menos sencillo desde un punto de vista matemático, debido al término forzado que aparece, el problema sigue pareciendo abordable. En este sistema, un ciclo de expansión y compresión puede utilizarse como un modelo sencillo de un pistón clásico con el que construir una máquina térmica, esto es, un motor. Caracterizar las magnitudes termodinámicas de este motor desde el punto de vista de la mecánica estadística representaría una prometedora contribución al campo de la termodinámica estocástica.

# Apéndice A

## Simulaciones: Integración numérica de la ecuación de Langevin

En este apéndice detallamos el procedimiento que hemos seguido para realizar las simulaciones presentadas en el trabajo. De manera general, queremos integrar numéricamente la ecuación de Langevin

$$\frac{dx}{dt} = \frac{F(x)}{\gamma} + \sqrt{2D}\eta(t), \quad (\text{A.1})$$

con  $\eta(t)$  un término de ruido blanco gaussiano de media nula y varianza  $\langle \eta(t)\eta(t') \rangle = \delta(t - t')$ . Si integramos (A.1) entre  $t$  y  $t + \Delta t$ , obtenemos

$$x(t + \Delta t) = x(t) + \int_t^{t+\Delta t} F(x, t') dt' + \int_t^{t+\Delta t} \sqrt{2D(t')} \eta(t') dt', \quad (\text{A.2})$$

donde de manera más general estamos considerando que tanto la fuerza como el coeficiente de difusión pueden depender explícitamente del tiempo (esto último puede suceder si, por ejemplo, la temperatura varía con el tiempo). Si escogemos un  $\Delta t$  lo suficientemente pequeño, podemos escribir (A.2) como

$$x(t + \Delta t) = x(t) + F(x, t)\Delta t + \sqrt{2D(t)}R(t), \quad (\text{A.3})$$

donde  $R(t) = \int_t^{t+\Delta t} \eta(t') dt'$ . Como  $\eta(t)$  es un ruido blanco gaussiano,  $R(t)$  es una suma de variables gaussianas y también seguirá una distribución gaussiana. Podemos calcular su media y varianza, siendo estas

$$\langle R(t) \rangle = \int_t^{t+\Delta t} \langle \eta(t') \rangle dt' = 0, \quad (\text{A.4a})$$

$$\langle R^2(t) \rangle = \int_t^{t+\Delta t} dt' \int_t^{t+\Delta t} dt'' \langle \eta(t')\eta(t'') \rangle = \int_t^{t+\Delta t} dt' \int_t^{t+\Delta t} dt'' \delta(t' - t'') = \Delta t. \quad (\text{A.4b})$$

Conociendo esto, expresamos (A.3) como

$$x(t + \Delta t) = x(t) + \frac{F(x, t)}{\gamma} \Delta t + \sqrt{2D(t)\Delta t} N(t), \quad (\text{A.5})$$

donde ahora  $N(t)$  es una variable aleatoria gaussiana de media nula y varianza unidad.<sup>1</sup>

Esta última ecuación nos proporciona un método iterativo para poder hallar la solución del problema de manera numérica. Para construir una trayectoria en el intervalo de tiempo  $[0, t_{\text{máx}}]$ , hallamos la posición en distintos instantes de tiempo equiespaciados por una cantidad  $\Delta t$ , que denominamos paso de tiempo. Si llamamos  $x_i^j$  al valor de  $x(t_i)$  en la trayectoria  $j$ -ésima, donde  $t_i = i\Delta t$ , podemos hallar  $x_{i+1}^j$  como

$$x_{i+1}^j = x_i^j + \frac{F(x_i^j, t_i)}{\gamma} \Delta t + \sqrt{2D(t)\Delta t} N_i^j, \quad (\text{A.6})$$

donde  $N_i^j$  es un número aleatorio que extraemos de una distribución gaussiana de media nula y varianza unidad. Este método de resolución numérica para la ecuación de Langevin se conoce como método de Euler.

El valor medio de cualquier función de  $x$  en cada instante  $t_i$  se obtiene como un promedio sobre trayectorias. Esto es, en la simulación realizamos un número de trayectorias  $N_{\text{Tray}}$  suficientemente grande e identificamos

$$\langle f(x, t_i) \rangle_{\text{sim}} = \frac{1}{N_{\text{Tray}}} \sum_{j=1}^{N_{\text{Tray}}} f(x_i^j, t_i). \quad (\text{A.7})$$

A través de (A.7), calculamos la media y varianza de las trayectorias simuladas en función del tiempo.

También hemos calculado la distribución de probabilidad a partir de los datos obtenidos en la simulación. Para ello, utilizamos histogramas. El primer paso para construir los histogramas es definir un intervalo de estudio lo suficientemente grande para asegurarnos que la totalidad de los puntos de las trayectorias caen en su interior. A continuación, realizamos una equipartición de este intervalo, de manera que tendremos muchos subintervalos con la misma anchura  $\Delta_{\text{hist}}$ . En cada instante  $t_i$ , contamos el número de puntos  $x_i^j$  de las distintas trayectorias que caen en cada subintervalo, y tomamos como la altura del histograma en dicho subintervalo este número dividido por  $N_{\text{Tray}}\Delta_{\text{hist}}$ . De esta manera, el área del histograma (sumatorio de la altura de cada subintervalo por la anchura del mismo) está normalizada a la unidad, y su representación nos ofrece la estimación numérica de la distribución de probabilidad buscada.

---

<sup>1</sup>El error cometido al escribir (A.5) es de orden  $(\Delta t)^{3/2}$ .



# Apéndice B

## Hermiticidad del operador

$$\partial_{v^*} [v^* + \partial_{v^*}]$$

En este apéndice probamos que, bajo el producto escalar definido en (3.13), el operador

$$\mathcal{L} = \partial_{v^*} [v^* + \partial_{v^*}] \quad (\text{B.1})$$

es hermítico. Recordemos que un operador es hermítico si cumple

$$\langle \varphi | \mathcal{L} | \psi \rangle = \langle \psi | \mathcal{L} | \varphi \rangle, \quad \forall \psi, \varphi \in X. \quad (\text{B.2})$$

donde, en el caso que nos ocupa,  $X$  es el espacio de funciones de cuadrado integrable con peso  $1/P_{\text{MB}}(v^*)$ , con  $P_{\text{MB}}(v^*) = (2\pi)^{-1/2} \exp(-v^2/2)$ , lo suficientemente regulares.

Probemos que  $\mathcal{L}$  es un operador hermítico. Sean  $\varphi, \psi$  funciones arbitrarias de  $X$ : tenemos que

$$\langle \varphi | \mathcal{L} | \psi \rangle = \int_{-\infty}^{+\infty} \frac{\varphi \partial_{v^*} [v^* + \partial_{v^*}] \psi}{P_{\text{MB}}} dv^* = \int_{-\infty}^{+\infty} \frac{\varphi \psi + \varphi v^* \partial_{v^*} \psi + \varphi \partial_{v^*}^2 \psi}{P_{\text{MB}}} dv^*. \quad (\text{B.3})$$

Ahora integramos por partes una vez,

$$\begin{aligned} \langle \varphi | \mathcal{L} | \psi \rangle &= \int_{-\infty}^{+\infty} \frac{\psi \varphi}{P_{\text{MB}}} dv^* + \int_{-\infty}^{+\infty} \frac{\varphi v^* \partial_{v^*} \psi}{P_{\text{MB}}} dv^* + \int_{-\infty}^{+\infty} \frac{\varphi \partial_{v^*}^2 \psi}{P_{\text{MB}}} dv^* \\ &= \int_{-\infty}^{+\infty} \frac{\psi \varphi}{P_{\text{MB}}} dv^* + \int_{-\infty}^{+\infty} \frac{\varphi v^* \partial_{v^*} \psi}{P_{\text{MB}}} dv^* + \cancel{\int_{-\infty}^{+\infty} \frac{\partial_{v^*} \varphi \partial_{v^*} \psi}{P_{\text{MB}}} dv^*} \Big|_{-\infty}^{+\infty} - \int_{-\infty}^{+\infty} \partial_{v^*} \left( \frac{\varphi}{P_{\text{MB}}} \right) \partial_{v^*} \psi dv^*. \end{aligned} \quad (\text{B.4})$$

A continuación, utilizando la forma explícita de la distribución de Maxwell-Boltzmann,

$$\partial_{v^*} P_{\text{MB}}(v^*) = -v^* P_{\text{MB}}(v^*), \quad (\text{B.5})$$

y entonces

$$\begin{aligned}
 \langle \varphi | \mathcal{L} | \psi \rangle &= \int_{-\infty}^{+\infty} \frac{\psi \varphi}{P_{\text{MB}}} dv^* + \int_{-\infty}^{+\infty} \frac{\varphi v^* \partial_{v^*} \psi}{P_{\text{MB}}} dv^* - \int_{-\infty}^{+\infty} \frac{\varphi v^* \partial_{v^*} \psi}{P_{\text{MB}}} dv^* - \int_{-\infty}^{+\infty} \frac{\partial_{v^*} \varphi \partial_{v^*} \psi}{P_{\text{MB}}} dv^* \\
 &= \int_{-\infty}^{+\infty} \frac{\psi \varphi}{P_{\text{MB}}} dv^* - \frac{\partial_{v^*} \varphi \psi}{P_{\text{MB}}} \Big|_{-\infty}^{+\infty} + \int_{-\infty}^{+\infty} \partial_{v^*} \left( \frac{\partial_{v^*} \varphi}{P_{\text{MB}}} \right) \psi dv^*. \tag{B.6}
 \end{aligned}$$

Finalmente, usando de nuevo (B.5), tenemos que

$$\langle \varphi | \mathcal{L} | \psi \rangle = \int_{-\infty}^{+\infty} \frac{\psi \varphi + \psi v^* \partial_{v^*} \varphi + \psi \partial_{v^*}^2 \varphi}{P_{\text{MB}}} dv^* = \langle \psi | \mathcal{L} | \varphi \rangle, \tag{B.7}$$

esto es,  $\mathcal{L}$  es hermítico.

# Anexos: Códigos de simulación

En este anexo incluimos algunos de los códigos en el programa MATLAB para la simulación de los sistemas estudiados.

## Partícula browniana sobreamortiguada bajo un potencial armónico

```
1 %% Simulacion numerica de movimiento browniano
   sobreamortiguado de una particula sometida a un potencial
   armonico en una dimension.
2 % A(x)=-k/(gamma)x, B(x)=2D, donde D=k_BT/gamma.
3 % La ecuacion que describe la posicion de la particula segun
   el enfoque de
4 % Langevin es dx/dt=A(x)+B(x)^(1/2)*eta(t), donde eta(t) es
   ruido blanco
5 % gaussiano.
6 % Utilizando el metodo de Euler podemos calcular la
7 % trayectoria de la particula:
8 % x(t+Deltat)=x(t)+A(x)Deltat+(B(x)*Deltat)^(1/2)N(t), donde
   ahora N(t) es
9 % un numero aleatorio que sigue una distribucion normal de
   medio 0 y
10 % varianza 1.
11
12 %% Adimensionalizacion
13 % Antes de simular, es conveniente adimensionalizar la
   ecuacion con la que
14 % trabajaremos:
15 % x*=x/x_o , x_o=raiz(k/(k_BT)), t*=tk/(gamma)
16 % dx*/dt*=-x*(t*)+raiz(2)eta(t*)
```

```
17 % con x*(0) siguiendo una distribucion gaussiana de media mu
    *(0) y varianza var(x*)(0).
18 %
19 %% Simulacion
20 % Escogemos Delta_t=1e-3.
21 % Simularemos cada trayectoria con 5000 puntos cada
22 % una, es decir, llegando a t*=5. Realizaremos un numero
    elevado de trayectorias, y para
23 % cada t* hallaremos la media de x*, y compararemos con la
    expresion
24 % teorica <x*(t*)>=mu*(0)exp(-t*).
25 % Tambien la compararemos con la expresion teorica para la
    varianza
26 % var(x*)=(-1+var(x*)(0)exp(-2t*))+1.
27 Delta_t=1e-3;
28 Tmax=5;
29 Trayectorias=5000;
30 NPasos=Tmax/Delta_t;
31 medias=zeros(1,NPasos/100+1);
32 momento2=zeros(1,NPasos/100+1);
33 % Histogramas equiespaciados:
34 NHistogramas=100; % Sin contar el inicial.
35 xmin=-15;
36 xmax=15;
37 Anchura=0.25;
38 Bordes=xmin:Anchura:xmax; % Elegimos estos como "cajas"
    globales.
39 HistData=zeros(NHistogramas+1,length(Bordes)-1);
40 % Media y desviacion estandar de x* en t=0
41 mu_o=3;
42 sigma=3;
43 for i=1:Trayectorias
44     x_o=normrnd(mu_o,sigma);
45     medias(1)=medias(1)+x_o;
46     momento2(1)=momento2(1)+x_o^2;
47     N0=histcounts(x_o,Bordes);
48     HistData(1,:)=HistData(1,:)+N0;
```

```
49     for j=1:NPasos
50         x_1=x_o*(1-Delta_t)+sqrt(2*Delta_t)*normrnd(0,1);
51         x_o=x_1;
52         if mod(j,100)==0
53             medias((j)/100+1)=medias((j)/100+1)+x_1;
54             momento2((j)/100+1)=momento2((j)/100+1)+x_1^2;
55         end
56         if mod(j,NPasos/NHistogramas)==0
57             if x_o>xmax
58                 HistData(j/(NPasos/NHistogramas)+1,end)=HistData(j/(
59                     NPasos/NHistogramas)+1,end)+1;
60             elseif x_o<xmin
61                 z=x_o-xmin;
62                 HistData(j/(NPasos/NHistogramas)+1,1)=HistData(j/(
63                     NPasos/NHistogramas)+1,1)+1;
64             else
65                 z=x_o-xmin;
66                 N=ceil(z/Anchura);
67                 HistData(j/(NPasos/NHistogramas)+1,N)=HistData(j/(
68                     NPasos/NHistogramas)+1,N)+1;
69             end
70         end
71     end
72 end
73 medias=medias/Trayectorias;
74 varianza=(momento2/Trayectorias-medias.^2);
```

## Partícula browniana sobreamortiguada en un dominio finito

```

1  %% Simulacion del movimiento monodimensional de una partícula
    browniana sobreamortiguada en una caja de longitud L
    debido unicamente a la difusion.
2  % La ecuacion que rige este comportamiento es:
3  %  $dx/dt = \text{raiz}(2*k_{BT}/(\text{gamma})) * \eta(t)$ 
4  % Si adimensionalizamos  $x^*=x/L$ ,  $t^*=t/(L^2/D)$ 
5  %  $dx^*/dt^* = \text{raiz}(2) * \eta(t^*)$ 
6  % Supondremos que la condicion inicial es  $x^*(t^*=0)=0$ . Por
    encontrarse en
7  % una caja, tendremos por condiciones de contorno  $0 < x < L \Rightarrow 0 <
    x^* < L^*$ , donde
8  %  $L^*=1$ ).
9
10
11 %% Simulacion
12 % Vamos a simular la ecuacion anterior de la siguiente manera
    :
13 %  $x(t^* + \Delta t^*) = x(t^*) + \text{raiz}(2 * \Delta t^*) N(t)$  donde  $N(t) =
    \text{normrnd}(0, 1)$ .
14 Delta_t=1e-3;
15 Tmax=1;
16 Trayectorias=5000;
17 NPasos=Tmax/Delta_t;
18 NPuntos=100; % Sin contar el inicial
19 medias=zeros(1, NPuntos+1);
20 momento2=zeros(1, NPuntos+1);
21 % Media y varianza de  $x^*$  en  $t=0$ 
22 x_0=0;
23 NHistogramas=100;
24 Anchura=5e-2;
25 Bordes=0:Anchura:1;
26 HistData=zeros(NHistogramas+1, length(Bordes)-1); % Sin contar
    el inicial

```

```
27 for i=1:Trayectorias
28     x_o=x_0;
29     medias(1)=medias(1)+x_o;
30     momento2(1)=momento2(1)+x_o^2;
31     N0=histcounts(x_o,Bordes);
32     HistData(1,:)=HistData(1,:)+N0;
33     for j=1:NPasos
34         x_1=x_o+sqrt(2*Delta_t)*normrnd(0,1);
35         if x_1>1
36             x_1=1-(x_1-1);
37         end
38         if x_1<0
39             x_1=-x_1;
40         end
41         x_o=x_1;
42         if mod(j,NPasos/NPuntos)==0
43             medias(j/(NPasos/NPuntos)+1)=medias(j/(NPasos/
44                 NPuntos)+1)+x_1;
45             momento2(j/(NPasos/NPuntos)+1)=momento2(j/(NPasos
46                 /NPuntos)+1)+x_1^2;
47         end
48         if mod(j,NPasos/NHistogramas)==0
49             N=histcounts(x_o,Bordes);
50             HistData(j/(NPasos/NHistogramas)+1,:)=HistData(j/(
51                 NPasos/NHistogramas)+1,:)+N;
52         end
53     end
54 end
55 medias=medias/Trayectorias;
56 varianza=(momento2/Trayectorias-medias.^2);
```

# Bibliografía

- [1] S. Gray. «III. Several microscopical observations and experiments, made by Mr. Stephen Gray». En: *Phil. Trans. R. Soc.* **19** (1696), págs. 280-287.
- [2] R. Brown. «XXVII. A brief account of microscopical observations made in the months of June, July and August 1827, on the particles contained in the pollen of plants; and on the general existence of active molecules in organic and inorganic bodies». En: *The philosophical magazine* **4** (1828), págs. 161-173.
- [3] L. Gouy. «Note sur le mouvement brownien». En: *Journal de Physique* **7** (1888), págs. 561-564.
- [4] A. Einstein. *Investigations on the Theory of the Brownian Movement*. Dover Corporation, 1956.
- [5] H. B. Callen y T. A. Welton. «Irreversibility and generalized noise». En: *Physical Review* **83** (1951), pág. 34.
- [6] J. Perrin. *Brownian movement and molecular reality*. Dover Corporation, 2013.
- [7] J. Perrin (17 de abril de 2013). *Mouvement brownien et molécules*. Laboratoire de chimie physique de la Sorbonne. URL: <https://images.cnrs.fr/video/2080>.
- [8] D. S. Lemons y A. Gythiel. «Paul Langevin’s 1908 paper “On the theory of Brownian motion”[“Sur la théorie du mouvement brownien,” cr Acad. Sci.(Paris) 146, 530–533 (1908)]». En: *American Journal of Physics* **65** (1997), págs. 1079-1081.
- [9] C. W. Gardiner. *Stochastic Methods: A Handbook for the Natural and Social Sciences*. Springer, 2009.
- [10] M. D. Haw. «Colloidal suspensions, Brownian motion, molecular reality: a short history». En: *Journal of Physics: Condensed Matter* **14** (2002), pág. 7769.
- [11] C. A. Plata, D. Guéry-Odelin, E. Trizac y A. Prados. «Building an irreversible Carnot-like heat engine with an overdamped harmonic oscillator». En: *Journal of Statistical Mechanics: Theory and Experiment* **2020** (2020), pág. 093207.
- [12] N. G. Van Kampen. *Stochastic Processes in Physics and Chemistry*. Elsevier, 1992.
- [13] C. M. Bender y S. A. Orszag. *Advanced Mathematical Methods for Scientists and Engineers I: Asymptotic Methods and Perturbation Theory*. Springer Science & Business Media, 1999.
- [14] S. Ciliberto. «Experiments in stochastic thermodynamics: short history and perspectives». En: *Phys. Rev. X* **7** (2017), pág. 021051.
- [15] L. D. Landau y E. M. Lifshitz. *Mechanics: Volume 1*. Elsevier Science, 1982.
- [16] A. G. Ramm. «A simple proof of the Fredholm alternative and a characterization of the Fredholm operators». En: *The American Mathematical Monthly* **108** (2001), págs. 855-860.



- [17] A. V. Skorokhod. «Stochastic equations for diffusion processes in a bounded region». En: *Theory of Probability & Its Applications* **6** (1961), págs. 264-274.
- [18] A. V. Skorokhod. «Stochastic equations for diffusion processes in a bounded region. II». En: *Theory of Probability & Its Applications* **7** (1962), págs. 3-23.
- [19] F. Le Vot, S. B. Yuste y E. Abad. «Standard and fractional Ornstein-Uhlenbeck process on a growing domain». En: *Physical Review E* **100** (2019), pág. 012142.