

T. S-20

R. 371

UNIVERSIDAD DE SEVILLA
 FACULTAD DE FÍSICA
 SECRETARÍA

25-6-82

ENTRADA N.º 313

UNIVERSIDAD DE SEVILLA

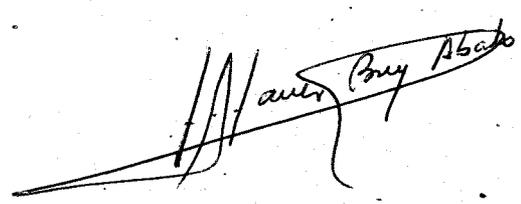
FACULTAD DE FÍSICA

DEPARTAMENTO DE FÍSICA TEÓRICA

EFFECTO DE LAS FLUCTUACIONES SOBRE LAS ECUACIONES DE TRANSPORTE EN SISTEMAS NO LINEALES.

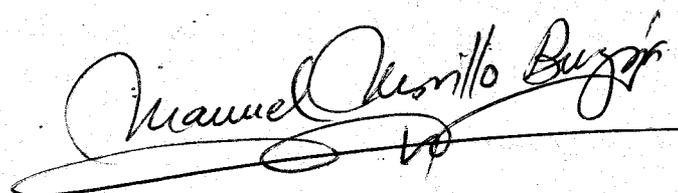
DIRECTOR

JOSE JAVIER BREY ABALO. Catedrático de Mecánica Estadística de la Facultad de Física de la Universidad de Sevilla.



José Javier Brey Abalo

MEMORIA presentada para aspirar al Grado de Doctor en Ciencias Físicas por el Licenciado en Ciencias MANUEL MORILLO BUZON.



Manuel Morillo Buzón





AGRADEZCO

Al Prof. J.J. Brey su inestimable ayuda, estímulo y enseñanzas que han hecho posible la realización de esta Tesis,

Al Prof. J. de la Rubia por su ayuda y comprensión mientras estuvo en el Departamento de Fisica Teorica de esta Universidad,

A los Dres. J. Gómez y J.M. Casado por nuestras multiples conversaciones de provecho.

A ellos, y a los demás miembros de nuestro grupo de Mecanica Estadistica, por el agradable ambiente de trabajo

A la Srta. Millán por la mecanografia de esta memoria.

INDICE

I. INTRODUCCION	1
II. TEORIAS ESTOCASTICAS	10
1. Teorias estocásticas del movimiento de una partícula Browniana	11
2. Sistemas lineales	19
3. Sistemas no lineales	23
4. El método de Keizer	26
5. Desarrollo Ω de van Kampen	28
6. Ecuaciones de transporte a partir de la ecuación de Fokker-Planck	34
7. Desarrollo en α	37
8. El método de Kubo	43
9. ¿Qué ocurre cerca de una inestabilidad?	56
III. TEORIA MECANICO-ESTADISTICA	59
1. Ecuación de Langevin no lineal	61
2. La ecuación de Fokker-Planck	66
3. Ecuaciones de transporte renormalizadas para situaciones cercanas al equilibrio	92
4. Resolución formal de la ecuación de Fokker-Planck	97
5. Ecuaciones aproximadas de evolución	105
CONCLUSIONES	116
REFERENCIAS	118

I. INTRODUCCION

Dentro de los muchos e interesantes campos de investigación de la Mecánica Estadística, el estudio de las fluctuaciones en sistemas de muchas partículas ha adquirido en los últimos años una gran relevancia. Ello es debido a que, además del interés que presentan las fluctuaciones dentro del marco de la Física, su influencia se sabe que es esencial para describir fenómenos en otros campos tan diversos como la Ecología, la Econometría, la Química, la Sociología, etc⁽¹⁾. En todas estas disciplinas, se trata con sistemas formados por un gran número de elementos, donde los conceptos probabilísticos juegan un papel esencial y donde las fluctuaciones pueden incluso generar un orden observable.

La descripción macroscópica o determinista de los sistemas se efectúa a partir de leyes muy generales, tales como la de conservación de la masa, la energía, etc., que son completadas por aproximaciones más o menos fenomenológicas. En esta descripción no se tiene en cuenta el carácter discreto de los sistemas o, en otras palabras, las variables que determinan el sistema se supone que son funciones normales que obedecen a ciertas ecuaciones diferenciales de evolución temporal. En resumen, se desprecian las fluctuaciones de estas variables. Sin embargo, en muchas situaciones, el efecto de estas fluctuaciones es esencial para una correcta descripción del sistema. El problema que se aborda en la presente tesis es precisamente como tener en cuenta las fluctuaciones y analizar su efecto sobre el comportamiento observable del sistema.

En el caso de sistemas lineales, próximos al equilibrio térmico, el problema de las fluctuaciones está bastante bien entendido, tanto desde un punto de vista estocástico como desde un punto de vista mecánico-estadístico. La situación es distinta para sistemas no lineales. Diversos investigadores utilizan distintos enfoques iniciales y distinta meto-

dología, introduciendo diversas aproximaciones que llevan a resultados distintos. Y esto ocurre tanto en los tratamientos estocásticos o fenomenológicos como en los que parten de una formulación microscópica de los sistemas.

En principio, toda la información que puede observarse a nivel macroscópico está contenida implícitamente en las ecuaciones microscópicas del movimiento de todas las partículas que forman el sistema*. Sin embargo, al extraer esta información no es tarea fácil. Precisamente, éste es el objetivo fundamental de la Mecánica Estadística. Naturalmente, sería imposible resumir aquí toda la investigación realizada en este sentido. Queremos, sin embargo, destacar dos resultados recientes referentes a sistemas no lineales. Concretamente nos referimos a la obtención de las ecuaciones hidrodinámicas no lineales para flúidos en régimen laminar y de la ecuación de las fluctuaciones de las variables hidrodinámicas en situaciones alejadas del equilibrio térmico^{(2), (3)}.

A pesar de lo dicho en el párrafo anterior, todavía no existe una justificación microscópica satisfactoria de los fenómenos irreversibles no lineales, observables a nivel macroscópico. Por esta razón algunos autores han desarrollado un programa de trabajo menos ambicioso. En lugar de partir de una descripción microscópica, proponen partir de lo que se ha dado en llamar una formulación mesoscópica, intermedia entre la descripción puramente macroscópica o determinista, que no tiene en cuenta las fluctuaciones, y la descripción hamiltoniana. Esta formulación mesoscópica va más allá de la puramente determinista, en el sentido de que introduce las fluctuaciones mediante hipótesis fenomenológicas que pretenden representar, al menos en sus aspectos esenciales, el comportamiento discreto de la Naturaleza.

* A lo largo de toda la tesis, utilizaremos un lenguaje físico. Sin embargo, los resultados son directamente trasladables a otras disciplinas. Así, por ejemplo, el término partículas puede sustituirse por las individualidades de que se trate.

Una descripción mesoscópica muy utilizada es la conocida con el nombre de descripción de tipo Langevin. El origen está en el tratamiento que dio Langevin al movimiento de una partícula pesada en el seno de un fluido en equilibrio (movimiento Browniano). La ley macroscópica, que da cuenta del decaimiento de la velocidad de la partícula como consecuencia de su fricción en el fluido, se convierte en una ecuación estocástica mediante la introducción de un término de fuerza aleatoria con propiedades adecuadas. Este término representa de modo aproximado el efecto de las muchísimas colisiones entre la partícula Browniana y las partículas que conforman el fluido. De este modo, quedan incorporadas las fluctuaciones a la descripción macroscópica. Posteriormente, este procedimiento ha sido generalizado y utilizado para describir las fluctuaciones de las variables relevantes de un sistema que se encuentra próximo a una situación de equilibrio⁽⁴⁾. Esta es precisamente la base de la Termodinámica de los Procesos Irreversibles en la región lineal. Este modo de proceder en la región lineal ha sido también justificado desde un punto de vista Mecánico-Estadístico⁽⁵⁾, por lo que hay pocas dudas acerca de su validez en dicha región. Sin embargo, su extensión directa al caso de ecuaciones macroscópicas no lineales es objeto de fuertes críticas. Más aún, se ha demostrado a partir de un análisis microscópico, su inconsistencia en el caso de las ecuaciones hidrodinámicas no lineales en régimen laminar^{(3), (6)}. La conclusión es que no se puede dar cuenta de las fluctuaciones añadiendo simplemente un término aleatorio a las leyes fenomenológicas no lineales y sustituyendo las variables de las leyes fenomenológicas por variables estocásticas. Es necesario alterar la propia estructura de las ecuaciones.

Otro tipo de descripción mesoscópica es la denominada de Fokker-Planck, también basada en la descripción de Fokker y Planck del movimiento Browniano. La velocidad de la partícula Browniana se considera como una variable estocástica y se busca una ecuación de evolución para la distribución de

probabilidades de la misma ⁽⁷⁾. De nuevo, en la región lineal parece haber un consenso general acerca de la validez del método, mientras que aparecen grandes dificultades en los sistemas no lineales. Van Kampen ha criticado duramente el uso de ecuaciones de Fokker-Planck como punto de partida para estudiar las fluctuaciones en sistemas no lineales, sobre la base de que una tal descripción representa una aproximación en la que parte de lo que se desprecia es del mismo orden que lo que se incluye. La cuestión no está a nuestro entender resuelta. Parece ser que, efectivamente, cuando se parte de una ecuación maestra, la objeción de van Kampen es correcta. Sin embargo, cuando se realiza un estudio microscópico de sistemas hamiltonianos, es posible obtener ecuaciones generalizadas de Fokker-Planck no lineales al menos en el caso de algunos modelos estudiados. ^{(8), (9)} Estas ecuaciones contienen, no obstante, expresiones formales de muy difícil evaluación explícita.

Para intentar aclarar un poco la cuestión de la validez de una descripción mediante una ecuación de Fokker-Planck de los sistemas no lineales, nosotros hemos estudiado un modelo hamiltoniano de partícula Browniana interaccionando con un foco térmico y sometida a un campo de fuerzas no lineal ⁽¹⁰⁾. Modelando adecuadamente la interacción entre la partícula Browniana y el foco se obtiene, bajo condiciones bien definidas, una ecuación de Fokker-Planck con un término convectivo no lineal. El modelo hamiltoniano considerado es susceptible de generalización tanto al caso en que la partícula Browniana interaccione con más de un baño térmico, como al caso en que la interacción Browniana-foco sea tal que conduzca a ecuaciones de Fokker-Planck no lineales con la no linealidad apareciendo también en el término difusivo ⁽¹¹⁾.

Otra tercera posibilidad de descripción mesoscópica la constituye el uso de ecuaciones maestras para la distribución de probabilidades de las variables físicas. Aquí, como en la descripción de Fokker-Planck, se admite que el proceso que se estudia es Markoviano. En general, es de esperar que, con una buena elección de las variables y en una escala de

tiempo adecuada, una descripción Markoviana sea aceptable. La justificación microscópica del uso de ecuaciones maestras es también un importantísimo problema de la Mecánica Estadística, que ha sido tratado por muchos autores⁽¹²⁾. Sin embargo, excepto para algunos modelos sencillos, la ecuación maestra es una ecuación escrita ad hoc, usando razonamientos físicos muy generales y una gran dosis de intuición.

Cualquiera que sea la descripción mesoscópica utilizada, queda el problema de la resolución de la ecuación de partida, sea la de Fokker-Planck, Langevin o una ecuación maestra. La solución exacta de estas ecuaciones queda fuera de nuestro alcance, excepto en algunos modelos lineales muy sencillos, triviales desde un punto de vista físico, tales como el de una partícula Browniana libre. En general, hay que acudir a métodos asintóticos aproximados.

Para sistemas descritos por una ecuación de tipo Fokker-Planck no lineal, Zwanzig y otros autores^{(9), (13)}, han propuesto métodos de ataque basados en el uso de cumulantes. La idea de estos trabajos es la de obtener ecuaciones de evolución para los valores medios de las variables físicas de interés que tengan en cuenta las fluctuaciones, que invariablemente van a influir en el comportamiento observable. Dado que los cumulantes obedecen una jerarquía de infinitas ecuaciones, a fin de obtener ecuaciones cerradas, se recurre a truncamientos más o menos justificados de la jerarquía, o a aproximaciones acerca del comportamiento de los cumulantes. Tendremos ocasión de comentar estos trabajos en el capítulo siguiente.

Para el caso en que se parte de una ecuación maestra, dos son los principales métodos asintóticos que se han propuesto para tratar las fluctuaciones: el denominado desarrollo de van Kampen⁽¹⁴⁾ y el basado en la hipótesis de extensividad de Kubo⁽¹⁵⁾. En ambos casos se tiene en cuenta que en todo sistema macroscópico existe un parámetro, Ω , que a veces

coincide con el tamaño del sistema, tal que mide la amplitud de las fluctuaciones, en el sentido de que si $\Omega \rightarrow \infty$ el efecto de las fluctuaciones es prácticamente despreciable. Los dos métodos permiten obtener las ecuaciones macroscópicas deterministas que corresponden al orden de aproximación en que las fluctuaciones no juegan ningún papel. También da cuenta de la evolución de las fluctuaciones, así como de su influencia en las ecuaciones de evolución de los valores medios. Conviene señalar que estos desarrollos asintóticos dejan de ser válidos cuando el sistema se encuentra cerca de una inestabilidad. La razón de ello es que en estas situaciones críticas, las fluctuaciones se amplifican enormemente incluso si $\Omega \rightarrow \infty$ y, por tanto, no es Ω el único parámetro que va a caracterizar la influencia de las fluctuaciones (16).

En el capítulo siguiente de esta memoria se realiza un estudio crítico de las diversas teorías estocásticas utilizadas para describir las fluctuaciones en los sistemas no lineales. En particular, se presentan con cierto detalle los métodos asintóticos de van Kampen y Kubo, que son aplicados al modelo de movimiento Browniano no lineal antes mencionado. Las dos teorías llevan a resultados idénticos, al menos hasta el orden de aproximación considerado. Conviene señalar que, incluso en el primer orden no trivial, la no linealidad del sistema acopla la evolución de las fluctuaciones con la evolución de los valores medios, de modo que las ecuaciones de transporte no coinciden con las ecuaciones macroscópicas que se obtendrían si despreciáramos por completo el efecto de las fluctuaciones. En otras palabras, las ecuaciones macroscópicas son renormalizadas por las fluctuaciones.

Aunque el origen físico de las fluctuaciones está en las interacciones de la partícula Browniana con las que componen el foco térmico, la no linealidad altera sustancialmente las fluctuaciones así como el efecto de las mismas sobre los valores medios. Es decir, si no hay foco térmico, no hay gene-

ración de fluctuaciones, y por tanto no habrá disipación. Si hay foco térmico pero el problema es lineal, las fluctuaciones no influyen en absoluto en la ecuación de transporte, de modo que la disipación es debida exclusivamente a la interacción con el foco. Si hay foco térmico y además no linealidad, las fluctuaciones renormalizan la ecuación de transporte e influyen sobre los efectos disipativos.

En el siguiente capítulo, que constituye la parte más original de la tesis, se presenta una justificación Hamiltoniana de los métodos estocásticos desarrollados en el Capítulo II. Partiendo de un Hamiltoniano en que las partículas del foco no interaccionan entre sí, pero están acopladas a la partícula Browniana, se obtiene rigurosamente una ecuación de Langevin no lineal. Como en problemas análogos, uno espera que el efecto de las condiciones iniciales no sea importante, debido al rápido decaimiento de las mismas en la escala de tiempo de la magnitud física que se estudia. Nosotros tomaremos como condición inicial una en que no se conocen exactamente las posiciones y velocidades de cada una de las partículas del foco; sino que éstas están distribuidas probabilísticamente. Este tipo de condición inicial viene sugerido por el método general de la Mecánica Estadística o, si se prefiere, por la Teoría de la Información. Se demuestra entonces que el término de fuerza aleatoria que aparece en la ecuación de Langevin tiene las propiedades deseadas. Además si la dinámica del sistema posee ciertas características bien definidas, la ecuación de Langevin obtenida se vuelve Markoviana.

A continuación abordaremos el problema de la deducción de la correspondiente ecuación de Fokker-Planck. Ello no se hace, como es corriente en las teorías estocásticas, usando la ecuación de Langevin como punto de partida, sino que se obtiene directamente a partir de la ecuación de Liouville para el sistema completo foco-Browniana. Como ya ha apuntado Zwanzig⁽⁹⁾, a partir de un Hamiltoniano pueden obtenerse tanto

ecuaciones de Langevin como de Fokker-Planck, pero el paso directo de unas a otras no está exento de dificultades.

Utilizando técnicas de proyectores independientes del tiempo, se obtiene, a partir del hamiltoniano, una ecuación formal no lineal y no Markoviana de tipo Fokker-Planck. A continuación se estudia detenidamente bajo que circunstancias es posible pasar a una ecuación de Fokker-Planck sin efectos de memoria. La sencillez del Hamiltoniano permite la realización de los cálculos explícitos, así como establecer claramente el rango de validez de las aproximaciones que se efectúan. La ecuación de Fokker-Planck obtenida se utiliza para analizar la situación particular en que la partícula Browniana está desplazada sólo ligeramente de su situación de equilibrio. El resultado que se obtiene es el mismo que se obtendría usando el algoritmo de Mori directamente sobre la ecuación de Liouville^{(9), (17)}.

El último apartado del Capítulo III, está dedicado a presentar un nuevo método para abordar el problema de la renormalización de las ecuaciones de transporte y del comportamiento de las fluctuaciones en sistemas descritos por ecuaciones de Fokker-Planck no lineales. En vez de presentar el método de un modo general y abstracto, hemos preferido por sencillez y a efectos de comparación aplicarlo al caso de la partícula Browniana estudiado con anterioridad. Este método pretende justificar, desde un punto de vista más fundamental, los resultados obtenidos en el Capítulo II usando las teorías de van Kampen y Kubo.

Para llevar a cabo esta tarea, se utilizan proyectores dependientes del tiempo. Esta técnica ha sido utilizada repetidamente por distintos autores para abordar diversos problemas de la Mecánica Estadística. La clave para su utilidad está en la elección del proyector a utilizar o, más exactamente, en la función de distribución de referencia que, se escoja. Este punto será discutido con gran detalle más adelante. En cualquier caso, se ha encontrado una solución for-

mal de la ecuación de Fokker-Planck, la cual permite escribir una expresión, también formal, para los valores medios de cualquier variable dinámica. Esta expresión contiene efectos de memoria, es decir es no Markoviana, y altamente no lineal, por lo que resulta poco manejable desde un punto de vista matemático.

En este punto, introducimos nuestra hipótesis fundamental acerca del comportamiento temporal de las fluctuaciones en relación con los valores medios. Supondremos que las fluctuaciones son de intensidad y duración tales que decaen muy rápidamente en la escala de tiempo característica de los valores medios. Esta hipótesis entronca directamente con las realizadas en otros problemas de la Mecánica Estadística del no-equilibrio, tales como en los problemas hidrodinámicos, o en la propia deducción de la ecuación Fokker-Planck. Allí se admite que las variables irrelevantes decaen muy rápidamente comparadas con las variables de interés.

Admitida esta hipótesis se obtienen expresiones Markovianas para los valores medios. A fin de comparar con los resultados de las teorías fenomenológicas obtenidos en el capítulo anterior, se hace un desarrollo en potencias del parámetro α , relacionado con la amplitud de las fluctuaciones, y que es precisamente el considerado en las mencionadas teorías estocásticas.

Finalmente, se resumen las principales conclusiones que se deducen del estudio que hemos realizado.

II. TEORIAS ESTOCASTICAS

En este capítulo abordaremos el problema de las fluctuaciones en sistemas macroscópicos desde un punto de vista fenomenológico. Recordaremos, en primer lugar, la teoría estocástica clásica del movimiento Browniano de una partícula pesada inmersa en un baño térmico en equilibrio, utilizando sucesivamente la descripción de tipo Langevin y la descripción de tipo Fokker-Planck. A continuación se añadirá una fuerza externa no lineal actuando sobre la partícula Browniana. Un caso particular de esta situación es el denominado oscilador de Duffing en el que el potencial externo contiene términos de segundo y cuarto orden.

Esta descripción estocástica de una partícula Browniana ha sido el punto de partida de numerosas teorías que intentan explicar las fluctuaciones de las variables macroscópicas de un sistema. En la región lineal, próxima al equilibrio, una descripción de tal tipo parece ser legítima. Sin embargo, la extensión a la región no lineal, en la que las ecuaciones macroscópicas son intrínsecamente no lineales no aparece tan clara. Aquí analizaremos las teorías de Keizer,⁽¹⁸⁾ de van Kampen⁽¹⁴⁾ y Kubo⁽¹⁵⁾ para describir el efecto de las fluctuaciones en sistema no lineales.

1. Teorías estocásticas del movimiento de una partícula Browniana

La descripción estocástica del movimiento de una partícula Browniana en el seno de un fluido en equilibrio cuenta con una bibliografía muy extensa, que arranca de los famosos trabajos de Einstein⁽¹⁹⁾.

La descripción de Langevin de este proceso consiste en admitir que la velocidad de la partícula Browniana es una variable aleatoria, cuya evolución temporal viene dada por

$$\frac{d\vec{v}}{dt} = -\zeta \vec{v} + \vec{F}(t) \quad (1)$$

donde ζ representa el coeficiente de fricción del fluido y $\vec{F}(t)$ es una fuerza aleatoria que pretende representar, de modo fenomenológico, el efecto de las múltiples colisiones entre la partícula Browniana y las moléculas del fluido. Esta fuerza aleatoria se supone distribuida con arreglo a una ley de probabilidades de Gauss, con los dos primeros momentos dados por

$$\langle \vec{F}(t) \rangle = 0 \quad (2a)$$

$$\langle F_i(t) F_j(t') \rangle = \frac{2 k_B T}{m^2} \delta(t-t') \delta_{ij} \quad (2b)$$

donde los paréntesis angulares indican un promedio sobre la ley aleatoria de $\vec{F}(t)$ y donde T mide la temperatura absoluta del fluido.

Dada la linealidad de la ecuación (1), la velocidad \vec{v} es también una variable aleatoria con una ley de distribución Gaussiana. Siguiendo el método de Wang-Uhlenbeck⁽⁷⁾ se demuestra que todas las propiedades estadísticas del proceso pueden calcularse a partir del conocimiento de la matriz de autocorrelación $\chi_{ij}(t_2-t_1)$ definida como

$$\chi_{ij}(t_2-t_1) = \left\{ \langle v_i(t_2) v_j(t_1) \rangle \right\} \quad (3)$$

donde las llaves indican el promedio sobre la distribución inicial de velocidades de la partícula Browniana

Veamos a continuación la descripción de Fokker-Planck de este problema. La Ec. (1) garantiza que el proceso es Markoviano, de modo que si $P(\vec{r}, \vec{v}; t)$ representa la probabilidad de encontrar la partícula Browniana en un entorno del punto \vec{r}, \vec{v} , en el instante t y $K_{\Delta t}(\vec{r}-\Delta\vec{r}, \vec{v}-\Delta\vec{v} | \Delta\vec{r}, \Delta\vec{v})$ es la probabilidad de que se produzca una transición de $\vec{r}-\Delta\vec{r}, \vec{v}-\Delta\vec{v}$ a \vec{r}, \vec{v} en un intervalo Δt , podemos escribir

$$P(\vec{r}, \vec{v}; t) = \int d(\Delta\vec{r}) d(\Delta\vec{v}) K_{\Delta t}(\vec{r}-\Delta\vec{r}, \vec{v}-\Delta\vec{v} | \Delta\vec{r}, \Delta\vec{v}) \quad (4)$$

$$P(\vec{r}-\Delta\vec{r}, \vec{v}-\Delta\vec{v}; t-\Delta t)$$

Admitiendo que para intervalos Δt suficientemente cortos la velocidad de la partícula permanece prácticamente constante, podemos escribir

$$K_{\Delta t}(\vec{r}-\Delta\vec{r}, \vec{v}-\Delta\vec{v} | \Delta\vec{r}, \Delta\vec{v}) = L_{\Delta t}(\vec{r}-\Delta\vec{r}, \vec{v}-\Delta\vec{v} | \Delta\vec{v}) \delta(\Delta\vec{r}-\vec{v}\Delta t) \quad (5)$$

Introduciendo la Ec. (5) en (4) y suponiendo que $L_{\Delta t}$ es apreciable solo para valores pequeños de $\Delta \vec{v}$ podemos efectuar un desarrollo en serie de Taylor, que tras algunos cálculos conduce a (7)

$$\begin{aligned} \frac{\partial P(\vec{r}, \vec{v}, t)}{\partial t} = & -\vec{v} \cdot \frac{\partial P}{\partial \vec{r}} - \frac{\partial}{\partial \vec{v}} \cdot \left(P \frac{\langle \Delta \vec{v} \rangle_{\Delta t}}{\Delta t} \right) \\ & + \frac{1}{2} \frac{\partial}{\partial \vec{v}} \frac{\partial}{\partial \vec{v}} : \left(\frac{\langle \Delta \vec{v} \Delta \vec{v} \rangle_{\Delta t}}{\Delta t} P \right) \\ & + \mathcal{O} \left(\frac{\Delta \vec{v}^3}{\Delta t} \right) \end{aligned} \quad (6)$$

donde

$$\langle \Delta \vec{v} \rangle_{\Delta t} = \int d(\Delta \vec{v}) \Delta \vec{v} L_{\Delta t}(\vec{r}, \vec{v} / \Delta \vec{v}) \quad (7)$$

$$\langle \Delta \vec{v} \Delta \vec{v} \rangle_{\Delta t} = \int d(\Delta \vec{v}) \Delta \vec{v} \Delta \vec{v} L_{\Delta t}(\vec{r}, \vec{v} / \Delta \vec{v}) \quad (8)$$

Nótese que estamos admitiendo que los valores medios (7) y (8) existen incluso en el límite $\Delta t \rightarrow 0$. Admitiremos además que los mencionados valores medios pueden ser calculados a partir de la ecuación de Langevin (1), esto es, que

$$\langle \Delta \vec{v} \rangle_{\Delta t} = -\frac{\zeta}{m} \vec{v} \Delta t + \int_0^t dz \langle \vec{F}(z) \rangle \quad (9)$$

$$\begin{aligned} \langle \Delta \vec{v} \Delta \vec{v} \rangle_{\Delta t} &= \frac{\zeta^2}{m^2} \vec{v} \vec{v} \Delta t^2 - \frac{2\zeta}{m} \vec{v} \Delta t \int_0^{\Delta t} dz \langle \vec{F}(z) \rangle \\ &+ \int_0^{\Delta t} \int_0^{\Delta t} dz dz' \langle \vec{F}(z) \vec{F}(z') \rangle \end{aligned} \quad (10)$$

Teniendo en cuenta (2a) y (2b) obtenemos

$$\langle \Delta \vec{v} \rangle_{\Delta t} = -\frac{\zeta}{m} \vec{v} \Delta t \quad (11)$$

$$\langle \Delta \vec{v} \Delta \vec{v} \rangle = \frac{\zeta^2}{m^2} \vec{v} \vec{v} \Delta t^2 + \frac{2k_B T}{m^2} \zeta \underline{1} \quad (12)$$

Introduciendo los resultados (11) y (12) en (6) nos queda finalmente

$$\frac{\partial P}{\partial t} = -\vec{v} \cdot \frac{\partial P}{\partial \vec{r}} + \frac{\zeta}{m} \frac{\partial}{\partial \vec{v}} \cdot \left[\vec{v} + \frac{k_B T}{m} \frac{\partial}{\partial \vec{v}} \right] P \quad (13)$$

Esta ecuación se conoce con el nombre de ecuación de Fokker-Planck. Las hipótesis básicas que se admiten para obtenerla son: a) que el proceso es Markoviano y b) que los momentos pueden ser calculados usando la ecuación de Langevin y promediando sobre la ley de distribución de la fuerza aleatoria.

Hasta ahora, hemos considerado el movimiento Browniano de una partícula libre. El resultado ha sido la obtención de una ecuación de Fokker-Planck lineal. Dada la confusión que existe en la literatura, conviene especificar lo que entenderemos por linealidad o no linealidad de la ecuación de Fokker-Planck. Generalizando (13) a un proceso Markoviano genérico, podemos escribir

$$\frac{\partial P(\vec{y}; t)}{\partial t} = - \sum_i \frac{\partial}{\partial y_i} \left[A_i(\vec{y}) P(\vec{y}; t) \right] + \frac{1}{2} \sum_{k, l} \frac{\partial^2}{\partial y_k \partial y_l} \left[B_{kl}(\vec{y}) P(\vec{y}; t) \right] \quad (14)$$

Si el término $A_i(\vec{y})$ es una función lineal de la \vec{y} y $B_{kl}(\vec{y})$ es una constante, la ecuación (14) diremos que es una ecuación de Fokker-Planck lineal. En caso contrario, la ecuación de Fokker-Planck se considerará no lineal. El problema de si una ecuación Fokker-Planck no lineal es una buena descripción de las fluctuaciones en los sistemas no lineales es un problema abierto. Ya comentaremos más adelante las objeciones que van Kampen hace a una tal descripción. Nosotros ahora vamos a comprobar que, al menos para un sistema sencillo como el mencionado oscilador Duffing, es posible escribir una ecuación de Fokker-Planck no lineal. En el capítulo siguiente se demostrará como esta ecuación no lineal puede obtenerse microscópicamente a partir de un Hamiltoniano, con condiciones iniciales adecuadas y bajo hipótesis bien definidas.

Consideremos el movimiento monodimensional de una partícula sometida a un campo de fuerzas externas $-U'(x)$ e inmersa en un fluido en equilibrio a la temperatura T . La ecuación de Langevin correspondiente a este sistema es

$$\frac{dx}{dt} = v \quad (15a)$$

$$\frac{dv}{dt} = -U'(x) - \gamma v + F(t) \quad (15b)$$

con $F(t)$ Gaussiana y tal que

$$\langle F(t) \rangle = 0 \quad ; \quad \langle F(t) F(t') \rangle = 2\alpha \delta(t-t') \quad (16)$$

donde $\alpha = k_B T \gamma$

Observamos que la ecuación de Langevin correspondiente a este caso es no lineal debido al término $U'(x)$. Sin embargo, el proceso $[x(t), v(t)]$ es Markoviano. A partir de (15) se obtiene

$$\Delta v = -U'(x) \Delta t - \gamma v \Delta t + \int_t^{t+\Delta t} F(\xi) d\xi \quad (17)$$

$$\Delta v \Delta v = [u'(x) + \gamma v]^2 \Delta t^2 - 2[u'(x) + \gamma v] \Delta t$$

$$\int_t^{t+\Delta t} F(\xi) d\xi + \iint_0^{\Delta t} F(\xi) F(\xi') d\xi d\xi'$$

(18)

Promediando (17) y (18) con la ley de probabilidades de la fuerza aleatoria e identificando estos resultados con $\langle \Delta v \rangle_{\Delta t}$, $\langle \Delta v \Delta v \rangle_{\Delta t}$ se obtiene

$$\langle \Delta v \rangle_{\Delta t} = -[u'(x) + \gamma v] \Delta t$$

(19)

$$\langle \Delta v \Delta v \rangle_{\Delta t} = [u'(x) + \gamma v]^2 \Delta t^2 + 2\alpha \Delta t$$

(20)

La introducción de (19) y (20) en la correspondiente ecuación (16) nos lleva a

$$\frac{\partial P(x, v, t)}{\partial t} = -v \frac{\partial P}{\partial x} + u'(x) \frac{\partial P}{\partial v} + \gamma \frac{\partial}{\partial v} (vP) + \alpha \frac{\partial^2 P}{\partial v^2} \quad (21)$$

La ecuación (21) es la ecuación de Fokker-Planck no lineal que describe las propiedades estadísticas de la partícula Browniana cuya ecuación de Langevin es (15).

La obtención de la ecuación de Fokker-Planck no lineal para la distribución de probabilidades (21) puede hacerse con más rigor matemático usando la teoría de las ecuaciones diferenciales estocásticas⁽²⁰⁾. Sin embargo, no hemos de olvidar que los razonamientos se basan en la validez de la ecuación de Langevin de partida, por lo que desde un punto de vista físico, no parece útil un mayor rigor en el paso de (15) a (21).

2. Sistemas lineales

Las ideas expuestas en el apartado anterior pueden extenderse sin dificultad a situaciones más generales. La física macroscópica trata con magnitudes asociadas con sistemas compuestos por un número enorme de partículas. Estas magnitudes macroscópicas tales como la carga eléctrica, la densidad, la concentración de reactivos químicos, la velocidad local de un fluido, etc. obedecen a una serie de ecuaciones que se obtienen, a nivel macroscópico, a partir de consideraciones generales y de principios de conservación, junto con ciertas hipótesis de naturaleza fenomenológica, tales como la ley de Ohm o la ley de Fick. Si llamamos a al conjunto de variables macroscópicas necesarias para describir el estado de un sistema, las ecuaciones macroscópicas pueden escribirse formalmente como

$$\dot{a} = f(a) \quad (22)$$

donde $f(a)$ es en general una función no lineal de las a . Desde un punto de vista estricto, la descripción macroscópica de un sistema no es completa, pues aparecen ciertos coeficientes cuyos valores no pueden ser determinados por la teoría. Existe otra objeción a las ecuaciones macroscópicas que es a la que nosotros prestaremos más atención. La descripción macroscópica desprecia el carácter de la naturaleza y trata las variables macroscópicas como si correspondiesen a sistemas rigurosamente continuos. En otras palabras, ~~no~~ incluyen las fluctuaciones de las variables macroscópicas. Bien es verdad que, en muchas situaciones, estas fluctuaciones no alteran la validez de la descripción macroscópica. Sin embargo, como tendremos ocasión de comprobar a lo largo de esta memoria, en ciertos casos el papel de las fluctuaciones es muy relevante.

El problema de las fluctuaciones cae de lleno dentro de la Mecánica Estadística de no equilibrio, dado que, en principio,

toda la información está contenida en las ecuaciones microscópicas. Pero el paso de una descripción microscópica a una macroscópica no es tarea fácil. Por ello, en una teoría estocástica lo que se hace es añadir las fluctuaciones en las ecuaciones macroscópicas de una manera ad hoc. Un ejemplo de este proceder lo hemos visto en el apartado anterior, en donde el movimiento de la partícula Browniana ha sido estudiado añadiendo a la descripción determinista una fuerza aleatoria, que pretende representar el efecto de las colisiones de todo el baño con la partícula Browniana.

Revisemos brevemente la teoría estocástica de las fluctuaciones en sistemas lineales. Decimos que un sistema es lineal si las variables macroscópicas obedecen a ecuaciones fenomenológicas lineales. Esto es, si

$$\dot{a} = -Y_0 a \quad (23)$$

siendo Y_0 una matriz constante.

Dado el éxito obtenido por el método de Langevin o Fokker-Planck con el movimiento Browniano, podemos usar los mismos razonamientos para incluir fluctuaciones en (23). Para ello consideramos una serie de variables estocásticas A que obedecen a una ecuación de tipo Langevin.

$$\dot{A} = -Y_0 A + K(t) \quad (24)$$

en que $K(t)$ es una función que varía muy rápida e irregularmente con el tiempo, y que, por tanto, sólo puede describirse mediante sus propiedades estocásticas. En concreto, se supone

$$\langle K(t) \rangle = 0 \quad (25)$$

donde $\langle \rangle$ significa promediar sobre un tiempo largo comparado con las variaciones de $K(t)$ y corto comparado con el tiempo fenomenológico de relajación $1/\gamma_0$. También puede considerarse como promedio sobre un colectivo. Además se

$$\langle K(t) K(t') \rangle = \Gamma \delta(t-t') \quad (26)$$

Entonces entonces que las leyes fenomenológicas (23) se recuperan rápidamente sin más que promediar en la Ec. (24). Además la función de autocorrelación de equilibrio

$$\langle A(0) A(t) \rangle_{eq} \quad (27)$$

puede obtenerse fácilmente. De hecho,

$$\langle A(0) A(t) \rangle_{eq} = \langle A^2 \rangle_{eq} e^{-\gamma_0 t} \quad (28)$$

De modo análogo al seguido en el apartado anterior, se puede pasar a la descripción de Fokker-Planck para la función de distribución de probabilidades de las variables A , $P(A, t)$.

Se obtiene:

$$\frac{\partial P(A, t)}{\partial t} = \gamma_0 \frac{\partial}{\partial A} (AP) + \frac{\Gamma}{2} \frac{\partial^2 P}{\partial A^2} \quad (29)$$

Esta formulación es la seguida por Onsager y Machlup⁽⁴⁾ en la teoría termodinámica de los procesos irreversibles para sistemas cercanos a una situación de equilibrio.

Posteriormente, este método ha sido extendido y generalizado por Fox y Uhlenbeck⁽⁴⁾ y por Bixon y Zwanzig⁽²¹⁾ entre muchos otros. Mori⁽⁵⁾ ha demostrado la certeza de una tal descripción para sistemas que inicialmente se encuentran cerca del equilibrio total, partiendo de una formulación hamiltoniana del sistema y bajo ciertas condiciones de escalas temporales.

Conviene por último señalar que si se exige que la Ec. (29) tenga como solución estacionaria la distribución de equilibrio, se establece una relación entre Γ , la amplitud de la correlación de la fuerza aleatoria y γ_0 el término de disipación. Este teorema denominado de fluctuación-disipación por ligar las fluctuaciones con la disipación, constituye la base del denominado método de Green-Kubo para la obtención de coeficientes de transporte.

3. Sistemas no lineales

Un sistema se dice no lineal si la ecuación macroscópica es no lineal. De entrada, recalquemos otra vez que la teoría de las fluctuaciones para sistemas no lineales no está tan bien entendida como en el caso lineal.

Para problemas del tipo movimiento Browniano de una partícula sometida a una fuerza externa no lineal, parece ser que no hay nada de que una descripción estocástica de tipo Langevin no lineal o Fokker-Planck no lineal, es válida. Esto viene corroborado por el análisis microscópico del problema que presentaremos en el siguiente capítulo.

Otro tipo de problemas no lineales lo constituyen las ecuaciones hidrodinámicas. Estas ecuaciones son intrínsecamente no lineales en cualquier situación lejana al equilibrio. Por analogía con el movimiento Browniano, Landau y Lifshitz⁽⁴⁾ propusieron describir las fluctuaciones de las magnitudes hidrodinámicas añadiendo al tensor de presiones y al flujo de calor sendos términos aleatorios con propiedades estocásticas bien definidas. Este modo de proceder no es válido, en el caso no lineal, dado que, además de no recuperarse las ecuaciones microscópicas al tomar valores medios, no conducen a los resultados bien establecidos de la teoría lineal, como ha sido analizado por Fox⁽²²⁾. El problema de la obtención de las ecuaciones hidrodinámicas no lineales para describir flúidos en régimen laminar, así como el de las fluctuaciones, ha sido analizado recientemente por Brey, Zwanzig y Dorfman⁽²⁾⁽³⁾. Estos autores han obtenido las ecuaciones no lineales de Navier-Stokes a partir de la ecuación de Liouville, así como las ecuaciones de evolución de las fluctuaciones en esta aproximación, en pequeños gradientes de las variables hidrodinámicas y en régimen laminar. El método seguido parece ser útil para abordar el problema de la hidrodinámica en el orden de Burnett y superiores, permitiendo el estudio de la divergencia de los coeficientes de transporte hidrodinámicos⁽²³⁾.

Parece ser, por tanto, que en aquellas situaciones en que la Mecánica Estadística ha avanzado lo suficiente, las dificultades de las teorías estocásticas se clarifican y resuelven. Ahora bien, existen multitud de situaciones donde un ~~estudio microscópico~~ microscópico no es aún factible, tal y como por ~~ejemplo, en~~ sistemas de reacciones químicas, los sistemas ecológicos, etc. Para este tipo de problemas, van Kampen propone que se ~~se~~ facilite una descripción "mesoscópica" de los mismos. En principio, una posible descripción mesoscópica es la de añadir un término estocástico a la ecuación macroscópica, siguiendo la idea de Langevin en el problema del movimiento Browniano, obteniéndose por tanto ecuaciones de Langevin no lineales o de Fokker-Planck no lineales. No obstante, van Kampen ⁽⁴⁾ ha criticado duramente el uso de una descripción de tipo Langevin o Fokker-Planck y en su lugar propone una descripción mesoscópica en términos de una ecuación maestra. Se parte de la función de distribución de probabilidades compuesta $P(q_1, q_2, \dots, t)$. Esta función obedece a una ecuación

$$\dot{P}(q, t) = \int dq' \left\{ W(q/q') P(q'; t) - W(q'/q) P(q; t) \right\}$$

(30)

donde $q = \{q_1, q_2, \dots\}$ y $W(q/q')$, con $q \neq q'$, representa la probabilidad de transición entre q' y q por unidad de tiempo. Admitir que la Ec. (30) es válida implica admitir que el proceso estocástico descrito por $P(q)$ es un proceso de Markov. Esta es una hipótesis fuerte, que en la mayoría de las aplicaciones es sólo aproximadamente cierta. Un problema difícil, pero obviamente interesante, es el de establecer ~~la ecuación maestra~~ la ecuación maestra a partir de una descripción microscópica ~~del problema~~. Tal estudio establecería claramente la escala temporal en que (30) representa una buena descripción, así como permitiría obtener las expresiones explícitas de las probabilidades de transición. Hasta la fecha este programa

no ha sido desarrollado satisfactoriamente en general. De cualquier forma las probabilidades de transición $W(q/q')$ tienen normalmente una interpretación física directa en término de cantidades microscópicas, tales como secciones eficaces, etc.

Señalaremos además que, a menudo, para establecer una ecuación maestra no se requieren más hipótesis que las que hay que admitir para establecer las propias ecuaciones macroscópicas. En apartados posteriores presentaremos el denominado desarrollo Ω propuesto por van Kampen para obtener información partiendo de una ecuación maestra, pero antes vamos a comentar otro método de análisis de fluctuaciones en sistemas no lineales debido a Keizer.

4. El método de Keizer

En los últimos años, Keizer⁽¹⁸⁾ ha venido desarrollando una teoría fenomenológica de las fluctuaciones en sistemas no lineales, que está basada en tres postulados. La formulación original de Keizer es del tipo Langevin, pero Fox⁽²⁴⁾ ha demostrado que los mismos resultados pueden deducirse a partir de una ecuación maestra y utilizando un único postulado.

Las tres hipótesis de Keizer son:

1er. postulado Sea n el conjunto de las variables aleatorias de interés, y $\langle n \rangle_t$ su valor medio condicionado por un valor inicial n_0 . Se admite que existe una ecuación cerrada de evolución para $\langle n \rangle_t$ que puede ser no lineal y que puede escribirse en términos de lo que Keizer denomina "sucesos elementales".

$$\frac{d}{dt} \langle n_i \rangle_t = R_i(\langle n \rangle_t) \quad (31)$$

Esta ecuación se supone equivalente a la ecuación macroscópica. Los procesos elementales son tales que n_j aumenta o disminuye una cantidad infinitesimal ω_{kj} y a ellos asociamos unas cantidades V_{ki}^+ y V_{ki}^- que miden, respectivamente, las contribuciones positivas y negativas de los procesos elementales a la evolución de $\langle n_i \rangle_t$. Las desviaciones entre n_i y $\langle n_i \rangle_t$ se denotan por $\delta n(t)$, o sea

$$n(t) = \langle n \rangle_t + \delta n(t) \quad (32)$$

2º postulado

Las desviaciones obedecen a una ecuación lineal

$$\frac{d}{dt} \delta n(t) = H[\langle n \rangle_t] \delta n(t) + X(t) \quad (33)$$

donde la matriz \underline{H} tiene elementos que se obtienen como derivadas funcionales de las $R_i(\langle n \rangle_t)$

$$H_{ij} = \frac{\delta R_i(\langle n \rangle_t)}{\delta \langle n_j \rangle_t} \quad (34)$$

y donde $\chi(t)$ es un término aleatorio tal que su valor medio es cero

3er. resultado

La función $\chi(t)$ es Gaussiana y no estacionaria, con el segundo momento dado por

$$\langle \chi(t) \chi^T(s) \rangle = \underline{\Gamma}(t) \delta(t-s) \quad (35)$$

donde

$$\Gamma_{ij} = \sum_k (\pm)_{ki} \left[V_{ki}^+(t) + V_{ki}^-(t) \right] \omega_j \quad (36)$$

A nuestro entender, la limitación más fuerte de este método es la de admitir la existencia de una ecuación cerrada para los valores medios, y que además coincide con la ecuación macroscópica. Esto es, una ecuación de evolución para los valores medios independiente, no renormalizada por las fluctuaciones.

Keizer ha aplicado su método a una multitud de situaciones de la cinética química, de la ecología, e incluso a la ecuación de Boltzmann fluctuante⁽¹⁸⁾. Un caso particularmente interesante donde este método ha sido aplicado es el de las ecuaciones hidrodinámicas⁽⁶⁾. Los resultados obtenidos coinciden plenamente con los resultados obtenidos mediante teorías microscópicas más fundamentales^{(2),(3)}.

5. Desarrollo Ω de van Kampen⁽¹⁴⁾

La idea básica del método es que en todo sistema macroscópico existe un parámetro Ω , que usualmente está relacionado con el tamaño del sistema, de modo que para valores de Ω suficientemente grandes las fluctuaciones son relativamente pequeñas.

Para nuestro estudio, siguiendo a van Kampen consideraremos un sistema descrito por la ecuación maestra

$$\dot{P}(n, t) = \sum_{n'} [W(n|n')P(n', t) - W(n'|n)P(n, t)] \quad (37)$$

donde n es una variable discreta. Definimos los momentos $a_p(n)$ como

$$a_p(n) = \sum_{n'} (n'-n)^p W(n'|n); \quad p = 1, 2, \dots \quad (38)$$

La línea de razonamiento de van Kampen puede esquematizarse en los siguientes puntos:

A.- Supongamos que $W(n'|n)$ depende de Ω en la forma

$$W(n'|n) = f(\Omega) \left[\Phi_0\left(\frac{n'}{\Omega}; n-n'\right) + \Omega^{-1} \Phi_1\left(\frac{n'}{\Omega}; n-n'\right) + \dots \right] \quad (39)$$

Debido a la presencia del factor Ω ,

El factor Φ_j admite un desarrollo de Taylor con respecto al primer argumento, pero es una función discreta del segundo. El factor $f(\Omega)$ puede ser absorbido sin problemas introduciendo una escala apropiada para la variable tiempo. Los momentos $a_p(n)$ se transforman en

$$a_p(n) = f(\Omega) \alpha_p\left(\frac{n}{\Omega}\right) \quad (40)$$

donde α_p una función cuya expresión no explicitamos aquí. En lo que sigue, y por sencillez en el cálculo, supondremos que Φ_1, Φ_2, \dots se anulan.

Sustituyendo (39) en (37) y usando la variable $\nu = n - n'$ queda

$$\dot{P}(n; t) = f(\Omega) \sum_{\nu} \left\{ \Phi_0\left(\frac{n-\nu}{\Omega}; \nu\right) P(n-\nu; t) - \Phi_0\left(\frac{n}{\Omega}; -\nu\right) P(n; t) \right\} \quad (41)$$

B. - Admitamos que la variable estocástica n consta de una parte macroscópica $\Omega \psi(t)$, que es puramente determinista, mas correcciones debidas a las fluctuaciones, que son de orden $\Omega^{1/2}$. Es decir, esperamos que $P(n, t)$ sea una distribución muy localizada alrededor de $\Omega \psi(t)$ con una anchura del orden de $\Omega^{1/2}$. La cantidad $\Omega \psi(t)$ representa, por tanto, el máximo de $P(n, t)$ para cada valor de t . Así pues escribi-

$$n = \Omega \psi(t) + \Omega^{1/2} x \quad (42)$$

El carácter estocástico de n se ha trasladado por consiguiente a la variable x . Definimos una nueva distribución $\Pi(x, t)$ tal que

$$P(n;t) \Delta n = \Pi(x;t) \Delta x = \Omega^{1/2} \mathcal{P}[\Omega\psi(t) + \Omega^{1/2}x; t] \Delta x$$

(43)

de modo que se tiene

$$\frac{\partial \Pi}{\partial x} = \Omega^{1/2} \frac{\partial \mathcal{P}}{\partial n} \quad ; \quad \frac{\partial \Pi}{\partial t} = \Omega^{1/2} \left[\Omega \dot{\psi}(t) \frac{\partial \mathcal{P}}{\partial n} + \frac{\partial \mathcal{P}}{\partial t} \right]$$

La distribución $\Pi(x;t)$ obedecerá la ecuación

$$\frac{\partial \Pi}{\partial t} - \Omega^{1/2} \dot{\psi}(t) \frac{\partial \Pi}{\partial x} = f(\Omega) \left[\sum_{\nu} \Phi_0(\psi(t) + \Omega^{-1/2}(x - \Omega^{-1/2}\nu); \nu) \Pi(x - \Omega^{-1/2}\nu; t) - \sum_{\nu} \Phi_0(\psi(t) + \Omega^{-1/2}x; -\nu) \Pi(x; t) \right] = f(\Omega)$$

$$\sum_{\nu} \left\{ -\Omega^{-1/2}\nu \frac{\partial}{\partial x} + \frac{1}{2} \Omega^{-1}\nu^2 \frac{\partial^2}{\partial x^2} - \dots \right\} \Phi_0(\psi + \Omega^{-1/2}x; \nu) \Pi(x; t)$$

(44)

C.- Iguaemos los coeficientes de los distintos órdenes en Ω en la ecuación (44). Si definimos una variable temporal τ por

$$f(\Omega)t = \Omega \tau$$

(45)

entonces los términos dominantes a ambos lados de (44) son de orden $\Omega^{1/2}$, y al igualarlos resulta

$$\frac{d\varphi}{dz} \frac{\partial \pi}{\partial x} = \frac{\partial \pi}{\partial x} \sum_{\nu} \nu \Phi_{\nu}(\varphi; \nu)$$

La solución de esta ecuación nos da

$$\dot{\varphi}(z) = \sum_{\nu} \nu \Phi_{\nu}(\varphi; \nu) = \alpha_1(\varphi(z)) \quad (46)$$

que constituye la ecuación macroscópica de evolución de la variable n .

D.- Los términos de orden Ω^0 nos darán la aportación debida a las fluctuaciones en el orden más bajo. Identificando en (44) nos queda

$$\frac{\partial \pi}{\partial z} = - \left\{ \sum_{\nu} \nu \Phi'_{\nu}(\varphi; \nu) \right\} \frac{\partial}{\partial x} x \pi + \frac{1}{2} \left\{ \sum_{\nu} \nu^2 \Phi_{\nu}(\varphi; \nu) \right\} \frac{\partial^2 \pi}{\partial x^2}$$

$$= - \alpha_1'(\varphi) \frac{\partial}{\partial x} x \pi + \frac{1}{2} \alpha_2(\varphi) \frac{\partial^2 \pi}{\partial x^2}$$

(47)

Es decir las fluctuaciones de n alrededor de la parte macroscópica vienen gobernadas por una ecuación de Fokker-Planck en el orden $\Omega^{1/2}$.

La corrección de orden siguiente nos lleva a

$$\frac{\partial \pi}{\partial t} = - \frac{\partial}{\partial x} \left\{ \alpha_1' x + \frac{1}{2} \Omega^{-1/2} \alpha_1'' x^2 + \frac{1}{3!} \Omega^{-1} \alpha_1''' x^3 + \dots \right\} \pi$$

$$\begin{aligned}
& + \frac{1}{2} \frac{\partial^2}{\partial x^2} \left\{ \alpha_2 + \Omega^{-1/2} \alpha_2' x + \frac{1}{2} \Omega^{-1} \alpha_2'' x^2 + \dots \right\} \Pi \\
& - \frac{1}{3!} \Omega^{-1/2} \frac{\partial^3}{\partial x^3} \left\{ \alpha_3 + \Omega^{-1/2} \alpha_3' x + \dots \right\} \Pi \\
& + \frac{1}{4!} \Omega^{-1} \frac{\partial^4}{\partial x^4} \left\{ \alpha_4 + \dots \right\} \Pi
\end{aligned}$$

(48)

Una ecuación de Fokker-Planck no lineal que se hubiera obtenido añadiendo términos fluctuantes a la descripción macroscópica, contendría todos los términos contenidos en las dos primeras llaves de (48), pero ignoraría las restantes contribuciones, que contienen términos del primer orden en Ω . Es decir, la aproximación de la descripción de las fluctuaciones por una ecuación de Fokker-Planck no lineal es inconsistente, al menos para sistemas donde es posible partir de una ecuación maestra. Este resultado, es la causa por la que van Kampen ha criticado tan duramente el uso de los métodos de Langevin y Fokker-Planck para describir fluctuaciones en sistemas no lineales en general. Naturalmente, esto no significa que dichos métodos no sean aplicables en algunas situaciones concretas, como por ejemplo veremos en el caso de un oscilador no lineal.

A partir de las expresiones anteriores, podemos obtener las ecuaciones de evolución de los momentos. Así de (47) se obtiene

$$\frac{d}{dt} \langle x \rangle_{\Sigma} = \alpha_1'(\psi(z)) \langle x \rangle_{\Sigma} \quad (49)$$

Obsérvese que ésta es la ecuación variacional correspondiente a la ecuación macroscópica. Dado que esta ecuación variacional determina la estabilidad de la solución macroscópica,

resulta que la estabilidad macroscópica también determina si la parte del valor medio debida a las fluctuaciones crece o no con el tiempo.

Para el segundo momento se obtiene también de (47)

$$\frac{d}{dt} \langle x^2 \rangle_t = 2 \alpha_1'(\varphi(t)) \langle x^2 \rangle_t + \alpha_2(\varphi(t)) \quad (50)$$

Si tomamos como condición inicial $\Pi(x; 0) = \delta(x)$ resulta que para $t=0$, $\langle x \rangle_0 = 0$ y $\langle x^2 \rangle_0 = 0$, por lo que $\langle x \rangle_t = 0$ para todo $t > 0$. En resumen, hasta el orden Ω^0 resulta que

$$\langle n \rangle_t = \Omega \varphi(t) + \mathcal{O}(1) \quad (51)$$

es decir, hasta el orden Ω^0 , la parte macroscópica de n coincide con su valor medio.

Nótese que si $\varphi(t)$ es estable, de la Ec. (50) se sigue que $\langle x^2 \rangle$ permanece finito. Este hecho es crucial. Si $\langle x^2 \rangle$ crece exponencialmente con el tiempo, la separación en potencias de Ω no es válida mas que para un tiempo del orden de $\ln \Omega$

Reteniendo hasta el orden Ω^{-1} , tenemos la ecuación

$$\frac{d}{dt} \langle x \rangle_t = \alpha_1'(\varphi) \langle x \rangle + \frac{1}{2} \Omega^{-1} \alpha_1''(\varphi) \langle x^2 \rangle + \mathcal{O}(\Omega^{-1}) \quad (52)$$

y, por tanto, ya no coinciden el valor medio de n con su valor macroscópico. Se dice que la ecuación de evolución macroscópica es renormalizada por el efecto de las fluctuaciones.

6. Ecuaciones de transporte a partir de la ecuación de Fokker-Planck

Hemos visto que algunos sistemas pueden ser descritos fenomenológicamente mediante una ecuación de Fokker-Planck no lineal. Tal ocurre con el oscilador no lineal mencionado anteriormente, en que la no linealidad se debe a un campo de fuerzas externo. Un problema de considerable interés es la obtención de ecuaciones de transporte a partir de una ecuación de Fokker-Planck. Entendemos por ecuación de transporte una ecuación Markoviana y cerrada para la evolución temporal de los primeros momentos (valores medios) de las variables estudiadas⁽⁹⁾ (25).

Consideremos la ecuación de Fokker-Planck (21). A partir de ella se obtiene inmediatamente

$$\frac{d}{dt} \langle x \rangle_t = \langle v \rangle_t \quad (53a)$$

$$\frac{d}{dt} \langle v \rangle_t = - \langle u'(x) \rangle_t - \gamma \langle v \rangle_t \quad (53b)$$

donde $\langle \rangle_t$ significa valor medio en el instante t . Las ecuaciones (53) no son ecuaciones de transporte, pues no son cerradas en $\langle x \rangle_t$ y $\langle v \rangle_t$. Esto se debe a que, en general,

$$\langle u'(x) \rangle_t \neq u'(\langle x \rangle_t) \quad (54)$$

Es claro que si no existiesen fluctuaciones iniciales y tampoco se generasen en el transcurso del tiempo, esto es,

si $P(x, v, t)$ fuese cero excepto para $x=x_0(t)$ y $v=v_0(t)$, los dos miembros de (54) serían iguales y tendríamos las denominadas ecuaciones macroscópicas:

$$\frac{dx_0(t)}{dt} = v_0(t) \quad (55a)$$

$$\frac{dv_0(t)}{dt} = -U'(x_0(t)) - \gamma v_0(t) \quad (55b)$$

Ahora bien, ésta no es una descripción completa del movimiento de la partícula Browniana, ni siquiera con condiciones iniciales adecuadas. En efecto la función de distribución supuesta es fácil ver que no es solución de la ecuación de Fokker-Planck, excepto en el caso trivial $\alpha = 0$.

Supongamos que $U(x)$ admite un desarrollo en serie de la forma

$$U(x) = U(\langle x \rangle_t) + (x - \langle x \rangle_t) U'(\langle x \rangle_t) + \frac{1}{2!} (x - \langle x \rangle_t)^2 U''(\langle x \rangle_t) + \dots \quad (56)$$

Introduciendo este desarrollo en (53b), se obtiene

$$\frac{d}{dt} \langle v \rangle_t = -\gamma \langle v \rangle_t - U'(\langle x \rangle_t) - \frac{1}{2!} \langle (x - \langle x \rangle_t)^2 \rangle_t U''(\langle x \rangle_t) + \dots \quad (57)$$

A la vista de (57) podemos sacar varias consecuencias. Primero, la descripción macroscópica no fluctuante, no coincide con la descripción en términos de valores medios. Segundo, si el desarrollo es convergente, una ecuación de transporte existe, pero renormalizada por las fluctuaciones. Tercero, las fluctuaciones son la causa de la

relación (54). Así pues, vemos que, incluso aunque las fluctuaciones sean de pequeña duración e intensidad tal como ocurre lejos de una inestabilidad, tienen un efecto importantísimo en la evolución de los valores medios, dado que se acoplan a los mismos como consecuencia de la no linealidad del sistema.

Se plantea entonces el problema de como tratar el efecto de estas fluctuaciones. Este asunto ha sido planteado con gran lucidez por Nordholm y Zwanzig⁽¹³⁾. Estos autores introducen los cumulantes de la distribución $\langle a_{L_1}, \dots, a_{L_r} \rangle_t$ definidos como

$$\langle a_{L_1}, \dots, a_{L_r} \rangle_t = (-1)^r \frac{\partial^r \ln \phi_a(\vec{\xi})}{\partial \xi_1 \dots \partial \xi_r} \Big|_{\vec{\xi}=0} \quad (58)$$

donde $\phi_a(\vec{\xi}) \equiv \langle e^{\vec{\xi} \cdot \vec{a}} \rangle$ es la función característica de la distribución $P(a)$. Es fácil ver que los distintos términos $\langle (x - \langle x \rangle_t)^n \rangle_t$ en el desarrollo (57) son proporcionales a algunos de los cumulantes de $\mathcal{P}(x, v; t)$.

Usando una generalización del método de Picard de aproximaciones sucesivas para las ecuaciones integrales no lineales⁽²⁶⁾, se demuestra formalmente la existencia de una renormalización por las fluctuaciones de las ecuaciones de transporte macroscópicas. Sin embargo, este modo de proceder no es adecuado para obtener resultados concretos. Por ello, los citados autores proponen distintas estrategias, basadas bien en hipótesis de equilibrio o de equilibrio local, bien en un corte de la jerarquía de ecuaciones diferenciales a las que obedecen los cumulantes de distintos órdenes, despreciando los cumulantes de orden superior a uno dado. Otras veces, un desarrollo en potencias de un parámetro característico de la intensidad de la no linealidad permite justificar el truncamiento de la jerarquía⁽¹³⁾⁽⁹⁾.

7. Desarrollo en α

Ahora vamos a aplicar el método de van Kampen a la ecuación de Fokker-Planck (24) que es la ecuación maestra de la partícula Browniana. El parámetro α juega el mismo papel que jugaba Ω^{-1} en la ecuación maestra considerada en el apartado 5. Como se puede comprobar, si $\alpha=0$ la Ec. (21) admite como solución una distribución de Dirac alrededor de un punto fásico $(x_0(t), v_0(t))$, que evoluciona en el tiempo según las ecuaciones (55). Estamos ante un problema esencialmente determinista, en el sentido de que no aparecen fluctuaciones generadas por el sistema durante su evolución. Esto indica que el parámetro α , que es una medida de la amplitud de la fuerza aleatoria, está relacionado con la amplitud de las fluctuaciones de las variables estocásticas de la partícula Browniana.

Partimos pues de la ecuación de Fokker-Planck

$$\frac{\partial P}{\partial t} = -v \frac{\partial P}{\partial x} + u'(x) \frac{\partial P}{\partial v} + \gamma \frac{\partial}{\partial v} (v P) + \alpha \frac{\partial^2 P}{\partial v^2} \quad (59)$$

y realizamos la siguiente transformación dependiente del tiempo

$$\begin{aligned} x &= \phi(t) + \alpha^{1/2} \xi \\ \dot{v} &= \psi(t) + \alpha^{1/2} \eta \end{aligned} \quad (60)$$

Las Ecs. (60) expresan la idea de que las variables estocásticas x y v constan de una parte macroscópica determinista $\phi(t)$, $\eta(t)$ y de una parte fluctuante, que admitimos

que es del orden de $\alpha^{1/2}$. La distribución de probabilidades se transforma en

$$P(x, v; t) = P[\phi(t) + \alpha^{1/2} \xi, \psi(t) + \alpha^{1/2} \eta; t] = \Pi(\xi, \eta; t) \quad (61)$$

Por otro lado

$$\begin{aligned} u(x) = u(\phi + \alpha^{1/2} \xi) &= u(\phi) + \alpha^{1/2} \xi u'(\phi) + \frac{1}{2} \alpha \xi^2 u''(\phi) \\ &+ \frac{1}{3!} \alpha^{3/2} \xi^3 u'''(\phi) + \dots \end{aligned} \quad (62)$$

Teniendo en cuenta que

$$\begin{aligned} \alpha^{1/2} \frac{\partial P}{\partial x} &= \frac{\partial \Pi}{\partial \xi} \quad ; \quad \alpha^{1/2} \frac{\partial P}{\partial v} = \frac{\partial \Pi}{\partial \eta} \\ \frac{\partial \Pi}{\partial t} &= \frac{\partial P}{\partial t} + \alpha^{-1/2} \dot{\phi} \frac{\partial \Pi}{\partial \xi} + \alpha^{-1/2} \dot{\psi} \frac{\partial \Pi}{\partial \eta} \end{aligned} \quad (63)$$

La Ec. (59) se transforma en

$$\begin{aligned} \frac{\partial \Pi}{\partial t} - \alpha^{-1/2} \dot{\phi} \frac{\partial \Pi}{\partial \xi} - \alpha^{-1/2} \dot{\psi} \frac{\partial \Pi}{\partial \eta} &= -\alpha^{-1/2} \psi \frac{\partial \Pi}{\partial \xi} - \eta \frac{\partial \Pi}{\partial \eta} \\ &+ \alpha^{-1} \left[\alpha^{1/2} u'(\phi) + \alpha \xi u''(\phi) + \frac{1}{2} \alpha^{3/2} \xi^2 u'''(\phi) + \dots \right] \frac{\partial \Pi}{\partial \eta} \\ &+ \alpha^{-1/2} \gamma \psi \frac{\partial \Pi}{\partial \eta} + \gamma \frac{\partial}{\partial \eta} \eta \Pi + \frac{\partial^2 \Pi}{\partial \eta^2} \end{aligned} \quad (64)$$

Igualando los términos de orden $\alpha^{-1/2}$ obtenemos las ecuaciones macroscópicas

$$\begin{aligned}\dot{\phi} &= \psi \\ \dot{\psi} &= -u'(\phi) - \gamma \psi\end{aligned}\tag{65}$$

Introduciendo (65) en (64) nos queda

$$\begin{aligned}\frac{\partial \eta}{\partial t} &= -\gamma \frac{\partial \eta}{\partial \xi} + \xi u''(\phi) \frac{\partial \eta}{\partial \eta} + \gamma \frac{\partial}{\partial \eta} (\eta \eta) + \frac{\partial^2 \eta}{\partial \eta^2} \\ &+ \frac{1}{2} \alpha^{1/2} \xi^2 u'''(\phi) \frac{\partial \eta}{\partial \eta} + O(\alpha)\end{aligned}\tag{66}$$

A partir de (66) podemos encontrar las ecuaciones de evolución de los distintos momentos de ξ y η . En particular se obtienen sin dificultad

$$\frac{d}{dt} \langle \xi \rangle_t = \langle \eta \rangle_t\tag{67}$$

$$\frac{d}{dt} \langle \eta \rangle_t = -u''(\phi) \langle \xi \rangle_t - \gamma \langle \eta \rangle_t - \frac{1}{2} \alpha^{1/2} u'''(\phi) \langle \xi^2 \rangle_t + O(\alpha)\tag{68}$$

$$\frac{d}{dt} \langle \xi^2 \rangle_t = 2 \langle \xi \eta \rangle_t\tag{69}$$

$$\frac{d}{dt} \langle \xi \eta \rangle_t = \langle \eta^2 \rangle_t - u''(\phi) \langle \xi^2 \eta \rangle_t - \gamma \langle \xi \eta \rangle_t - \alpha^{1/2} \frac{1}{2} u'''(\phi) \langle \xi^3 \eta \rangle_t + O(\alpha) \quad (70)$$

$$\frac{d}{dt} \langle \eta^2 \rangle_t = -2u''(\phi) \langle \xi \eta \rangle_t - 2\gamma \langle \eta^2 \rangle_t + 2 - \alpha^{1/2} u'''(\phi) \langle \xi^2 \eta \rangle_t + O(\alpha) \quad (71)$$

A partir de (65)-(68) resulta que los valores medios obedecen las ecuaciones

$$\frac{d}{dt} \langle x \rangle_t = \langle v \rangle_t \quad (72a)$$

$$\begin{aligned} \frac{d}{dt} \langle v \rangle_t = & -\gamma v - \alpha^{1/2} \gamma \langle \eta \rangle_t - u'(\phi) - \alpha^{1/2} u''(\phi) \langle \xi \rangle_t \\ & - \alpha \frac{1}{2} u'''(\phi) \langle \xi^2 \rangle_t + O(\alpha) \end{aligned} \quad (72b)$$

Ahora bien, observemos que

$$u'(\langle x \rangle_t) = u'(\phi) + \alpha^{1/2} u''(\phi) \langle \xi \rangle_t + \frac{1}{2} \alpha u'''(\phi) \langle \xi^2 \rangle_t + O(\alpha^{3/2}) \quad (73)$$

Introduciendo (73) en (72b), nos queda la ecuación de transporte válida hasta el orden $\alpha^{3/2}$

$$\frac{d}{dt} \langle v \rangle_t = -\gamma \langle v \rangle_t - u'(\langle x \rangle_t) - \frac{1}{2} \alpha u'''(\phi) \langle \langle \xi^2 \rangle \rangle_t + O(\alpha^{3/2}) \quad (74)$$

donde

$$\langle\langle \xi^2 \rangle\rangle_t = \langle \xi^2 \rangle_t - \langle \xi \rangle_t^2 \quad (75)$$

que es un cumulante de segundo orden.

Dado que queremos restringirnos a términos de orden α en la ecuación de transporte, el cumulante de segundo orden ha de ser evaluado en el orden cero. Usando las Ecs. (67)-(71) tenemos que en el orden cero en α

$$\frac{d}{dt} \langle\langle \xi^2 \rangle\rangle_t = 2 \langle\langle \xi \eta \rangle\rangle_t \quad (76a)$$

$$\frac{d}{dt} \langle\langle \xi \eta \rangle\rangle_t = -\mathcal{U}''(\phi) \langle\langle \xi^2 \rangle\rangle_t - \gamma \langle\langle \xi \eta \rangle\rangle_t - \langle\langle \eta^2 \rangle\rangle_t \quad (76b)$$

$$\frac{d}{dt} \langle\langle \eta^2 \rangle\rangle_t = -2\mathcal{U}''(\phi) \langle\langle \xi \eta \rangle\rangle_t - 2\gamma \langle\langle \eta^2 \rangle\rangle_t + 2 \quad (77c)$$

donde ϕ es la solución de las ecuaciones deterministas (65).

La Ec. (74) muestra cómo las fluctuaciones, caracterizadas por los cumulantes, renormalizan la ecuación macroscópica. Por otro lado, la evolución de las fluctuaciones depende del estado macroscópico considerado. En el apartado anterior comentábamos que uno de los procedimientos propuestos por Zwanzig y Nordholm para tratar el efecto de las fluctuaciones consiste en sustituir los cumulantes por sus valores de equilibrio. Esto es, aproximar

$$\frac{d}{dt} \langle v \rangle_t = -\gamma \langle v \rangle_t - \mathcal{U}'(\langle x \rangle_t) - \frac{1}{2} \alpha \mathcal{U}'''(\phi) \langle\langle \xi^2 \rangle\rangle_{eq} \quad (77)$$

Vemos que esta aproximación no es sistemática, pues no corresponde a un desarrollo en ningún parámetro bien definido⁽²⁷⁾.

8. El método de Kubo

Otro método interesante para resolver asintóticamente la ecuación maestra es el propuesto por Kubo y colaboradores (15). Este método viene sugerido por la siguiente observación de la Mecánica Estadística del Equilibrio. La función de distribución de probabilidades de una macrovariable X de un sistema macroscópico en equilibrio térmico a la temperatura T viene dada por

$$P_e(X) = C e^{\Phi_e(X)} = C e^{\Omega \phi_e(x)} \quad (78)$$

donde $\Phi_e(X)$ es, cambiada de signo, la energía libre del sistema dividida por $k_B T$ (k_B , constante de Boltzmann), $\phi_e(x)$ es Φ_e por unidad de volumen Ω del sistema, y

$$x = \frac{X}{\Omega} \quad (79)$$

El valor más probable X_e de X se determina haciendo máxima $\Phi_e(X)$. Si desarrollamos alrededor de este valor y retenemos hasta los términos cuadráticos, la distribución de fluctuaciones obedece la ley Gaussiana

$$P_e(X) \propto e^{-\frac{(X-X_e)^2}{2\Omega\sigma_e^2}} \propto e^{-\frac{\Omega}{2\sigma_e^2}(x-x_e)^2} \quad (80)$$

donde, evidentemente, $\hat{x}_e = X_e/\Omega$.

Hay que señalar que (78) contiene mucha más información que la ley Gaussiana, aunque las desviaciones respecto de \hat{x}_e son de un interés muy limitado en la mayoría de las aplicaciones prácticas. Una notable excepción ocurre cuando el sistema se encuentra cerca de un punto crítico, donde la función ϕ_e puede perder la analiticidad, implícitamente supuesta en la aproximación Gaussiana.

Los colaboradores han generalizado este concepto de extensividad a situaciones de no equilibrio mediante lo que se denomina hipótesis de Kubo (Kubo's Ansatz). Suponen que la función de distribución de una variable extensiva $P(X,t)$ en un instante t toma la forma asintótica

$$P(X;t) \approx C \exp[\Omega \Psi_0(x;t)] \quad (81)$$

para Ω grandes. Suzuki⁽¹⁶⁾ ha demostrado rigurosamente la propiedad de extensividad cuando el Hamiltoniano dinámico del sistema y la macrovariable que se considera, son extensivos, en el sentido de que vienen expresados como integrales de volumen de densidades locales.

En esta memoria, vamos a aplicar el método de Kubo, originariamente desarrollado para la ecuación maestra, a la situación concreta que nos interesa, esto es, el oscilador de Duffing descrito mediante la ecuación de Fokker-Planck

$$\frac{\partial P(x,v;t)}{\partial t} = -v \frac{\partial P}{\partial x} + U'(x) \frac{\partial P}{\partial v} + \gamma \frac{\partial}{\partial v} (vP) + \alpha \frac{\partial^2 P}{\partial v^2} \quad (82)$$

donde supondremos que α juega el papel de un pequeño parámetro. La hipótesis de extensividad nos permite escribir

$$P(x,v;t) \approx \exp\left[\frac{1}{\alpha} \Psi_0(x,v;t)\right] \quad (83)$$

En el límite $\alpha \rightarrow 0$, e introduciendo (83) en (82) se tiene que $\Psi_0(x,v;t)$ obedece la ecuación

$$\frac{\partial \Psi_0}{\partial t} = -v \frac{\partial \Psi_0}{\partial x} + U'(x) \frac{\partial \Psi_0}{\partial v} + \gamma v \frac{\partial \Psi_0}{\partial v} + \left(\frac{\partial \Psi_0}{\partial v}\right)^2 + \theta(\alpha) \quad (84)$$

Definamos la función característica

$$\Psi(\lambda, \mu; t) = \int dx dv e^{\frac{1}{\alpha}(\lambda x + \mu v)} P(x, v; t) \quad (85)$$

La función satisface

$$\partial_t \Psi(\lambda, \mu; t) = \lambda \frac{\partial}{\partial \mu} \Psi - \frac{\mu}{\alpha} U'(\alpha \frac{\partial}{\partial \lambda}) - \gamma \mu \frac{\partial \Psi}{\partial \mu} + \frac{1}{\alpha} \mu^2 \Psi \quad (86)$$

que se obtiene sin más que derivar con respecto al tiempo en la Ec. (85), usar la Ec. (82), realizar algunas integra- ciones por partes, teniendo en cuenta que

$$\int dx dv e^{\frac{1}{\alpha}(\lambda x + \mu v)} U'(x) P(x, v; t) = U'(\alpha \frac{\partial}{\partial \lambda}) \Psi(\lambda, \mu; t) \quad (87)$$

donde $U'(\alpha \frac{\partial}{\partial \lambda})$ representa un operador que se obtiene sus- tituyendo cada potencia de x en $U'(x)$ por la derivada par- cial con respecto a λ de orden idéntico al de la poten- cia.

Admitamos que la función característica puede escribirse como

$$\Psi(\lambda, \mu; t) \simeq C_2 \exp\left[\frac{1}{\alpha} \Psi_0(\lambda, \mu; t)\right] \quad (88)$$

Llevando (88) a (86) se tiene

$$\begin{aligned} \partial_t \Psi = \Psi \frac{1}{\alpha} \partial_t \Psi_0 = \Psi \left[\lambda \frac{1}{\alpha} \frac{\partial \Psi_0}{\partial \mu} - \frac{\mu}{\alpha} u' \left(\frac{\partial \Psi_0}{\partial \lambda} \right) \right. \\ \left. - \gamma \frac{\mu}{\alpha} \frac{\partial \Psi_0}{\partial \mu} + \frac{1}{\alpha} \mu^2 \right] + \mathcal{O}(\alpha^2, \alpha', \dots) \end{aligned} \quad (89)$$

y, por tanto, en el límite $\alpha \rightarrow 0$ nos queda

$$\partial_t \Psi_0 = \lambda \frac{\partial \Psi_0}{\partial \mu} - \mu u' \left(\frac{\partial \Psi_0}{\partial \lambda} \right) - \gamma \mu \frac{\partial \Psi_0}{\partial \mu} + \mu^2 + \mathcal{O}(\alpha) \quad (90)$$

Es fácil ver que la Ec. (90) es consistente con la ecuación (84). De hecho, (84) se obtiene a partir de (90), sin más que hacer

$$\Psi_0(x, v; t) = \Psi_0(\lambda, \mu; t) - \lambda x - \mu v \quad (91)$$

de donde sigue

$$\frac{\partial \Psi_0}{\partial t} = \frac{\partial \Psi_0}{\partial t}$$

$$\frac{\partial \Psi_0}{\partial x} = -\lambda \quad ; \quad \frac{\partial \Psi_0}{\partial v} = -\mu$$

$$\frac{\partial \Psi_0}{\partial \lambda} = x \quad ; \quad \frac{\partial \Psi_0}{\partial \mu} = v$$

(92)

La relación (91) es consecuencia de

$$P(x, v; t) = \frac{C}{2\pi i} \int_{c-i\infty}^{c+i\infty} d\lambda' d\mu' e^{-\frac{1}{\alpha}(\lambda'x + \mu'v)} \Psi(\lambda', \mu'; t) \quad (93)$$

$$\approx C' \exp\left[\frac{1}{\alpha}(\Psi_0(\lambda, \mu; t) - \lambda x - \mu v)\right] \quad (94)$$

El paso de (93) a (94) está basado en el método del punto de silla, donde el punto de silla λ, μ está dado por la raíz real de las dos últimas Ecs. (92).

Tratemos ahora de encontrar la ecuación de evolución de los momentos en la aproximación en que (88) es válida. De la definición de Ψ , (85), y de la ecuación (88) se deduce que

$$\langle x \rangle_t = \alpha \left. \frac{\partial \Psi}{\partial \lambda} \right|_{\lambda=0, \mu=0} = \left. \frac{\partial \Psi_0}{\partial \lambda} \right|_{\lambda=0, \mu=0} \quad (95)$$

$$\langle v \rangle_t = \alpha \left. \frac{\partial \Psi}{\partial \mu} \right|_{\lambda=0, \mu=0} = \left. \frac{\partial \Psi_0}{\partial \mu} \right|_{\lambda=0, \mu=0} \quad (96)$$

Por tanto, a partir de (90) resulta

$$\begin{aligned} \frac{d}{dt} \langle x \rangle_t &= \frac{\partial}{\partial \lambda} \left. \frac{\partial \Psi_0}{\partial t} \right|_0 = \frac{\partial}{\partial \lambda} \left[\lambda \frac{\partial \Psi_0}{\partial \mu} - \mu u' \left(\frac{\partial \Psi_0}{\partial \lambda} \right) - \gamma \mu \frac{\partial \Psi_0}{\partial \mu} + \mu^2 \right] \Big|_0 \\ &= \langle v \rangle_t \end{aligned} \quad (97a)$$

$$\frac{d}{dt} \langle v \rangle_t = \frac{\partial}{\partial \mu} \left. \frac{\partial \psi_0}{\partial t} \right|_0 = -u' \left(\frac{\partial \psi_0}{\partial \lambda} \right) - \gamma \left. \frac{\partial \psi_0}{\partial \mu} \right|_0 = -\gamma \langle v \rangle_t - u'(\langle x \rangle_t)$$

(97b)

Analogamente para los cumulantes de segundo orden se tiene

$$\langle x^2 \rangle_{c,t} = \langle \langle x^2 \rangle \rangle_t = \alpha^2 \left. \frac{\partial^2 \ln \psi}{\partial \lambda^2} \right|_0 = \alpha \left. \frac{\partial^2 \psi_0}{\partial \lambda^2} \right|_0$$

(98a)

$$\langle xv \rangle_{c,t} = \langle \langle xv \rangle \rangle_t = \alpha^2 \left. \frac{\partial^2 \ln \psi}{\partial \lambda \partial \mu} \right|_0 = \alpha \left. \frac{\partial^2 \psi_0}{\partial \lambda \partial \mu} \right|_0$$

(98b)

$$\langle v^2 \rangle_{c,t} = \langle \langle v^2 \rangle \rangle_t = \alpha^2 \left. \frac{\partial^2 \ln \psi}{\partial \mu^2} \right|_0 = \alpha \left. \frac{\partial^2 \psi_0}{\partial \mu^2} \right|_0$$

(98c)

donde el subíndice cero indica que deben tomarse $\lambda=0, \mu=0$ después de efectuar las derivaciones.

Derivando respecto al tiempo las ecuaciones (98), obtenemos las ecuaciones de evolución de los cumulantes de segundo orden:

$$\frac{d}{dt} \langle\langle x^2 \rangle\rangle_t = 2\alpha \left. \frac{\partial^2 \psi_0}{\partial \lambda \partial \mu} \right|_0 = 2 \langle\langle xv \rangle\rangle_t \quad (99a)$$

$$\begin{aligned} \frac{d}{dt} \langle\langle xv \rangle\rangle_t &= \left[\alpha \frac{\partial^2 \psi_0}{\partial \mu^2} - \alpha U'' \left(\frac{\partial \psi_0}{\partial \lambda} \right) \frac{\partial^2 \psi_0}{\partial \lambda^2} - \gamma \frac{\partial^2 \psi_0}{\partial \lambda \partial \mu} \right]_0 \\ &= -U''(\langle x \rangle_t) \langle\langle x^2 \rangle\rangle_t - \gamma \langle\langle xv \rangle\rangle_t + \langle\langle v^2 \rangle\rangle_t \end{aligned} \quad (99b)$$

$$\begin{aligned} \frac{d}{dt} \langle\langle v^2 \rangle\rangle_t &= \left[-2\alpha U'' \left(\frac{\partial \psi_0}{\partial \lambda} \right) \frac{\partial^2 \psi_0}{\partial \lambda \partial \mu} - 2\alpha \gamma \frac{\partial^2 \psi_0}{\partial \mu^2} + 2\alpha \right]_0 \\ &= -2U''(\langle x \rangle_t) \langle\langle xv \rangle\rangle_t - 2\gamma \langle\langle v^2 \rangle\rangle_t + 2\alpha. \end{aligned} \quad (99c)$$

Las Ecs. (95), (96) y (98) indican claramente que en este nivel de aproximación los primeros momentos no dependen de α , mientras que los cumulantes de orden dos son de orden α . Recordando la definición de cumulante, se ve fácilmente que el cumulante de orden n depende de α^{n-1} . Restringiéndonos a correcciones de orden lineal en α , esto es, despreciando los cumulantes de orden superior al segundo, la distribución de probabilidades obedece la ley Gaussiana

$$\begin{aligned} P(x, v; t) &= \frac{1}{2\pi \sigma^2 (1-\rho^2)^{1/2}} \exp \left\{ -\frac{1}{2(1-\rho^2)} \left[\frac{(x - \langle x \rangle_t)^2}{\sigma^2} \right. \right. \\ &\quad \left. \left. + \frac{(v - \langle v \rangle_t)^2}{\tau^2} - \frac{2\rho}{\sigma\tau} (x - \langle x \rangle_t)(v - \langle v \rangle_t) \right] \right\} \end{aligned} \quad (100)$$

donde $\langle x \rangle_t$, $\langle v \rangle_t$ son las soluciones de las ecuaciones (97) y donde $\sigma(t) = \langle \langle x^2 \rangle \rangle_t$, $\tau(t) = \langle \langle v^2 \rangle \rangle_t$ y $\rho(t) = \langle \langle xv \rangle \rangle_t / \sigma(t)\tau(t)$, siendo los cumulantes las soluciones de las Ecs. (99).

Esta ley Gaussiana es una aproximación de la expresión más general (83) que corresponde a la hipótesis de extensividad. La aproximación es bastante buena siempre y cuando el sistema esté lejos de una inestabilidad. Cerca o en una situación inestable, las fluctuaciones crecen con el tiempo lo que invalida la propia hipótesis de extensividad.

Obsérvese que en este orden de aproximación no aparece renormalización por las fluctuaciones de las ecuaciones de transporte, aunque la dinámica de las fluctuaciones depende de la solución macroscópica, a consecuencia de la no linealidad de $U'(x)$. Para dar cuenta de la renormalización hay que ir más allá de la aproximación (88), y considerar

$$\Psi(\lambda, \mu; t) \approx \exp \left[\frac{1}{\alpha} \Psi_0(\lambda, \mu; t) + \Psi_1(\lambda, \mu; t) \right] \quad (101)$$

lo que lleva a

$$\begin{aligned} \frac{\partial}{\partial t} \Psi &= \left(\frac{1}{\alpha} \frac{\partial \Psi_0}{\partial t} + \frac{\partial \Psi_1}{\partial t} \right) \Psi = \lambda \left(\frac{1}{\alpha} \frac{\partial \Psi_0}{\partial \mu} + \frac{\partial \Psi_1}{\partial \mu} \right) \Psi \\ &\quad - \frac{\mu}{\alpha} U' \left(\alpha \frac{\partial}{\partial \lambda} \right) \Psi - \delta \mu \left(\frac{1}{\alpha} \frac{\partial \Psi_0}{\partial \mu} + \frac{\partial \Psi_1}{\partial \mu} \right) + \frac{1}{\alpha} \mu^2 \Psi \end{aligned} \quad (102)$$

Necesitamos una expresión para $U' \left(\alpha \frac{\partial}{\partial \lambda} \right) \Psi$ que sea válida hasta términos de primer orden en α . Para los órdenes más bajos de derivación, tenemos que

$$\alpha \frac{\partial}{\partial \lambda} \Psi = \left(\frac{\partial \Psi_0}{\partial \lambda} + \alpha \frac{\partial \Psi_1}{\partial \lambda} \right) \Psi \quad (103)$$

$$\alpha^2 \frac{\partial^2}{\partial \lambda^2} \psi = \left[\left(\frac{\partial \psi_0}{\partial \lambda} \right)^2 + \alpha \left(2 \frac{\partial \psi_0}{\partial \lambda} \frac{\partial \psi_1}{\partial \lambda} + \frac{\partial^2 \psi_0}{\partial \lambda^2} \right) + \mathcal{O}(\alpha^2) \right] \psi \quad (104)$$

y vamos a aplicar el método de inducción completa. Admitamos la forma general

$$\alpha^n \frac{\partial^n \psi}{\partial \lambda^n} = \psi \left[\left(\frac{\partial \psi_0}{\partial \lambda} \right)^n + \alpha n \left(\frac{\partial \psi_0}{\partial \lambda} \right)^{n-1} \frac{\partial \psi_1}{\partial \lambda} + \frac{n(n-1)}{2} \alpha \left(\frac{\partial \psi_0}{\partial \lambda} \right)^{n-2} \frac{\partial^2 \psi_0}{\partial \lambda^2} + \mathcal{O}(\alpha^2) \right] \quad (105)$$

que es válida, como puede verse, para $n=1$ y $n=2$. Supuesta válida para n , comprobamos que es válida para $n+1$. Sin más que derivar (105) y multiplicar por α queda

$$\begin{aligned} \alpha^{n+1} \frac{\partial^{n+1}}{\partial \lambda^{n+1}} \psi &= \alpha \frac{\partial}{\partial \lambda} \left(\alpha^n \frac{\partial^n \psi}{\partial \lambda^n} \right) = \left\{ \alpha n \left(\frac{\partial \psi_0}{\partial \lambda} \right)^{n-1} \frac{\partial^2 \psi_0}{\partial \lambda^2} + \mathcal{O}(\alpha^2) \right\} \psi \\ &+ \left[\left(\frac{\partial \psi_0}{\partial \lambda} \right)^{n+1} + \alpha n \left(\frac{\partial \psi_0}{\partial \lambda} \right)^n \frac{\partial \psi_1}{\partial \lambda} + \alpha \left(\frac{\partial \psi_0}{\partial \lambda} \right)^n \frac{\partial \psi_1}{\partial \lambda} + \frac{n(n-1)}{2} \alpha \left(\frac{\partial \psi_0}{\partial \lambda} \right)^{n-1} \frac{\partial^2 \psi_0}{\partial \lambda^2} + \mathcal{O}(\alpha^2) \right] \psi \\ &= \psi \left[\left(\frac{\partial \psi_0}{\partial \lambda} \right)^{n+1} + \alpha (n+1) \left(\frac{\partial \psi_0}{\partial \lambda} \right)^n \frac{\partial \psi_1}{\partial \lambda} + \alpha \frac{n(n+1)}{2} \left(\frac{\partial \psi_0}{\partial \lambda} \right)^{n-1} \frac{\partial^2 \psi_0}{\partial \lambda^2} + \mathcal{O}(\alpha^2) \right] \end{aligned}$$

lo que comprueba nuestra expresión (105). Utilizándola, podemos escribir (102) como

$$\begin{aligned}
\frac{1}{\alpha} \frac{\partial \psi_0}{\partial t} + \frac{\partial \psi_1}{\partial t} &= \frac{\lambda}{\alpha} \frac{\partial \psi_0}{\partial \mu} + \lambda \frac{\partial \psi_1}{\partial \mu} - \frac{\mu}{\alpha} \mathcal{U}'\left(\frac{\partial \psi_0}{\partial \lambda}\right) \\
&\quad - \mu \mathcal{U}''\left(\frac{\partial \psi_0}{\partial \lambda}\right) - \frac{1}{2} \mu \mathcal{U}'''\left(\frac{\partial \psi_0}{\partial \lambda}\right) \frac{\partial^2 \psi_0}{\partial \lambda^2} \\
&\quad - \gamma \mu \frac{1}{\alpha} \frac{\partial \psi_0}{\partial \mu} - \gamma \mu \frac{\partial \psi_1}{\partial \mu} + \frac{1}{\alpha} \mu^2
\end{aligned}
\tag{106}$$

Procedamos al cálculo de los valores medios, que vendrán dados por

$$\langle x \rangle_t = \left. \frac{\partial \psi_0}{\partial \lambda} \right|_0 + \alpha \left. \frac{\partial \psi_1}{\partial \lambda} \right|_0 \tag{107a}$$

$$\langle v \rangle_t = \left. \frac{\partial \psi_0}{\partial \mu} \right|_0 + \alpha \left. \frac{\partial \psi_1}{\partial \mu} \right|_0 \tag{107b}$$

Derivación con respecto al tiempo de estas expresiones lleva a

$$\frac{d}{dt} \langle x \rangle_t = \alpha \left[\left. \frac{1}{\alpha} \frac{\partial \psi_0}{\partial \mu} + \frac{\partial \psi_1}{\partial \mu} \right] \right|_0 = \langle v \rangle_t \tag{108a}$$

$$\frac{d}{dt} \langle v \rangle_t = \alpha \left[-\frac{1}{\alpha} \mathcal{U}'\left(\frac{\partial \psi_0}{\partial \lambda}\right) - \mathcal{U}''\left(\frac{\partial \psi_0}{\partial \lambda}\right) \frac{\partial \psi_0}{\partial \lambda} \right.$$

$$\left. - \frac{1}{2} \mathcal{U}'''\left(\frac{\partial \psi_0}{\partial \lambda}\right) \frac{\partial^2 \psi_0}{\partial \lambda^2} - \gamma \left(\frac{1}{\alpha} \frac{\partial \psi_0}{\partial \mu} + \frac{\partial \psi_1}{\partial \mu} \right) \right] \Big|_0$$

$$= -\gamma \langle v \rangle_t - \left[\mathcal{U}' \left(\frac{\partial \psi_0}{\partial \lambda} \right) - \alpha \mathcal{U}'' \left(\frac{\partial \psi_0}{\partial \lambda} \right) \frac{\partial \psi_0}{\partial \lambda} - \frac{1}{2} \alpha \mathcal{U}''' \left(\frac{\partial \psi_0}{\partial \lambda} \right) \frac{\partial^2 \psi_0}{\partial \lambda^2} \right] \Big|_0$$

(108b)

La Ec. (107) parece indicar que los valores medios tienen, en esta aproximación, dos partes bien diferenciadas: la primera independiente de α y la segunda que es, al menos, de orden α . Escribamos pues,

$$\langle x \rangle_t = \langle x \rangle_t^{(0)} + \alpha \langle x \rangle_t^{(1)}$$

(109a)

$$\langle v \rangle_t = \langle v \rangle_t^{(0)} + \alpha \langle v \rangle_t^{(1)}$$

(109b)

A la vista de (98), (108) y (109), encontramos reteniendo hasta el orden α

$$\frac{d}{dt} \langle x \rangle_t^{(0)} = \langle v \rangle_t^{(0)}$$

(110)

$$\frac{d}{dt} \langle x \rangle_t^{(1)} = \langle v \rangle_t^{(1)}$$

(111)

$$\frac{d}{dt} \langle v \rangle_t^{(0)} = -\mathcal{U}'(\langle x \rangle_t^{(0)}) - \gamma \langle v \rangle_t^{(0)}$$

(112)

$$\frac{d}{dt} \langle v \rangle_t^{(1)} = -\mathcal{U}''(\langle x \rangle_t^{(0)}) \langle x \rangle_t^{(1)}$$

$$- \frac{1}{2\alpha} \mathcal{U}'''(\langle x \rangle_t^{(0)}) \langle \langle x^2 \rangle \rangle_t - \gamma \langle v \rangle_t^{(1)}$$

(113)

donde $\langle\langle x^2 \rangle\rangle_t$ ha de ser evaluado en el orden cero en α y es por tanto la solución de las Ecs. (99).

A fin de comparar con los resultados que obtuvimos siguiendo el método de van Kampen, hagamos ahora $\langle x \rangle_t^{(0)} = \phi(t)$; $\langle v \rangle_t^{(0)} = \psi(t)$; $\langle x \rangle_t^{(1)} = \langle \xi \rangle_t$; $\langle v \rangle_t^{(1)} = \langle \eta \rangle_t$. A partir de (110)-(113) tenemos

$$\dot{\phi} = \psi \quad ; \quad \dot{\psi} = -u'(\phi) - \gamma \psi$$

que son las ecuaciones macroscópicas, y

$$\frac{d}{dt} \langle \xi \rangle_t = \langle \eta \rangle_t$$

$$\frac{d}{dt} \langle \eta \rangle_t = -u''(\phi) \langle \xi \rangle_t - \frac{1}{2\alpha} u'''(\phi) \langle\langle \xi^2 \rangle\rangle_t - \gamma \langle \eta \rangle_t$$

Teniendo en cuenta que $\langle x \rangle_t = \phi + \alpha \langle \xi \rangle_t + \dots$, $\langle v \rangle_t = \psi + \alpha \langle \eta \rangle_t + \dots$ queda

$$\frac{d}{dt} \langle x \rangle_t = \langle v \rangle_t$$

$$\frac{d}{dt} \langle v \rangle_t = -u'(\phi) - \gamma \psi - u''(\phi) \alpha \langle \xi \rangle_t - \frac{1}{2} u'''(\phi) \langle\langle x^2 \rangle\rangle_t - \gamma \langle \eta \rangle_t$$

$$= -\gamma \langle v \rangle_t - u'(\langle x \rangle_t) - \frac{1}{2} u'''(\phi) \langle\langle x^2 \rangle\rangle_t$$

Así pues, los resultados de los dos métodos asintóticos considerados coinciden al menos hasta el orden que hemos estudiado. El método de Kubo parece ser más general, aunque el método de van Kampen tiene la ventaja de su extrema sencillez de cálculo. Demostraremos en el capítulo

III, al hacer un estudio mas fundamental del problema, que en ambos métodos se hace una hipótesis acerca de la intensidad y duración de las fluctuaciones de las variables dinámicas de la partícula Browniana. Aunque no aparece formulada explícitamente en ninguno de los dos métodos asintóticos considerados, es necesaria si uno quiere tener ecuaciones de transporte que sean Markovianas, como resultan al aplicar ambas teorías.

9. Qué ocurre cerca de una inestabilidad?

Hemos visto en las secciones anteriores que el rango de validez de las leyes macroscópicas viene limitado por la existencia de las fluctuaciones. En general, éstas son pequeñas y su influencia en el comportamiento macroscópico tiende a desaparecer cuando Ω^{-1} tiende a cero, o cuando, en el caso del oscilador, $\alpha \rightarrow 0$. Sin embargo, hay situaciones de excepción. Cuando el sistema se encuentra cerca de una situación inestable, su evolución macroscópica viene determinada fundamentalmente por las fluctuaciones, de modo que la distinción entre comportamiento macroscópico y pequeñas fluctuaciones ya no es posible. En otras palabras, la propiedad de extensividad ya no puede ser válida para todo instante de tiempo.

Tomemos el ejemplo del oscilador de Duffing con $U'(X) = x + x^3$. El estado estacionario $x=0, v=0$ es estable, incluso asintóticamente estable. Resulta, por consiguiente, que el efecto de una perturbación instantánea decae y, por tanto, una perturbación que actúe constantemente no produce un efecto acumulativo. Además, como se puede comprobar fácilmente, las fluctuaciones en el caso estacionario no crecen con el tiempo⁽¹⁶⁾. Matemáticamente esto se debe al hecho de que $U''(0) > 0$.

Si tomamos $U'(X) = -x + x^3$ existe un estado estacionario que no es estable y que corresponde precisamente a una situación de máximo relativo. Una pequeña desviación alrededor de este máximo tiene consecuencias catastróficas, pues el sistema tiende necesariamente a una situación de mínimo. Esto significa, primero, que las fluctuaciones tienen una importancia extrema en la evolución dinámica de los valores medios y, segundo, que la propia descripción macroscópica no tiene sentido. El parámetro α puede seguir siendo pequeño, pero las fluctuaciones van a crecer con el tiempo, de modo que un desarrollo en potencias de α no va a servir para tratar las fluctuaciones.

La descripción de las fluctuaciones mediante la ley Gaussiana (100) no es, por tanto, válida cerca de una inestabilidad, ni siquiera en el límite de α pequeño. Una prueba de esta invalidez la constituye el hecho de que la distribución (100) para $t \rightarrow \infty$ no da los dos picos característicos correspondientes a un potencial con dos mínimos relativos, cosa que es físicamente exigible a la solución de la ecuación de Fokker-Planck para tiempos muy largos. De hecho cerca de una singularidad y para tiempos grandes el término extensivo $\psi_0(x, v; t)$ de la distribución (83) tiende a cero, lo que significa que los términos no extensivos de la distribución de probabilidad se hacen del mismo orden que el término extensivo. Así pues, no podemos considerar que α y t poseen órdenes de magnitud independientes si el sistema se encuentra inicialmente cerca de una inestabilidad.

En el capítulo siguiente se desarrollará una nueva teoría más fundamental de las fluctuaciones, y allí tendremos ocasión de comentar algo más acerca de lo que ocurre cerca de una inestabilidad. Desde un punto de vista fenomenológico, creemos interesante mencionar las ideas propuestas por Suzuki⁽¹⁶⁾ sobre la relajación a partir de una situación inestable.

La idea fundamental de los trabajos de Suzuki consiste en delimitar la existencia de intervalos temporales cualitativamente diferentes durante la evolución de un sistema que está inicialmente cerca de una inestabilidad. A partir de esta idea, se realiza una evaluación asintótica relacionando el tamaño del sistema Ω (o α en el caso del oscilador), el parámetro característico de la no linealidad y del tiempo t a fin de extraer una región temporal adecuada en la que aparezca un orden macroscópico. Con este propósito se consideran tres regímenes:

- a) el régimen inicial en que la ley lineal Gaussiana se supone válida.
- b) el régimen de escala donde se introduce una variable τ

de escala que es función de t , de α , de la no linealidad y de las fluctuaciones iniciales. Esto se define

$$\tau = S(t, \alpha, g, \sigma_0, \tau_0, \rho_0, \delta, \dots) \quad (114)$$

donde g es un parámetro asociado con la intensidad de la no linealidad, σ_0, τ_0, ρ_0 caracterizan las fluctuaciones iniciales y δ es una medida de la desviación del estado inicial respecto del estado inestable. Esta función de escala se obtiene en cada problema concreto estudiando la forma en que el tratamiento lineal deja de ser válido.

c) El régimen final de relajación hacia una situación estable. Un ingrediente importante de la teoría es el procedimiento que se usa para una conexión "suave" de la solución de la ecuación correspondiente al segundo régimen de la ley Gaussiana del régimen inicial.

III TEORIA MECANICO-ESTADISTICA

En el capítulo anterior hemos descrito y analizado someramente algunas de las teorías fenomenológicas que existen para la descripción de los sistemas no lineales en situaciones lejanas de la de equilibrio. El propósito de este tercer capítulo es desarrollar una teoría más fundamental y basada en aproximaciones bien definidas, que permita establecer la validez de los métodos estocásticos, así como posibles caminos para su mejora y generalización.

En 1965, Mori en un famoso y ya clásico artículo⁽⁵⁾ demostraba que las variables relevantes en un sistema termodinámico obedecen a una ecuación de tipo Langevin lineal, siempre y cuando el sistema se encuentre próximo a una situación de equilibrio térmico. La ecuación de tipo Langevin resultante es generalmente no Markoviana, pero una adecuada elección de la escala temporal y de las variables físicas, permite realizar una aproximación Markoviana. Este trabajo, y los muchos basados en él que han aparecido desde entonces, han dejado aceptablemente justificada desde un punto de vista microscópico la teoría lineal, anteriormente formulada desde un punto de vista puramente fenomenológico. Sin embargo, el método de Mori, aunque formalmente exacto, para cualquier situación no es adecuado para describir los procesos no lineales.

La descripción de un sistema no lineal utilizando métodos de la Mecánica Estadística ha sido estudiada por numerosos autores^{(8), (9), (28)}. El principal resultado de estos trabajos ha sido la obtención de una ecuación de tipo Fokker-Planck generalizada para la distribución de probabilidades de las variables dinámicas de interés. Esta ecuación generalizada contiene, sin embargo, expresiones formales de los coeficientes, cuyo análisis dista mucho de ser trivial. En este capítulo, procuraremos profundizar en estos análisis microscópicos centrándonos para ello en un modelo sencillo, donde se pueda juzgar acerca de la validez de las distintas aproximaciones.

Consideremos un sistema formado por una partícula interaccionando con un baño de osciladores, cuyo Hamiltoniano viene dado por⁽⁹⁾

$$H = \frac{P^2}{2M} + U(Q) + \sum_{j=1}^N \frac{p_j^2}{2} + \frac{1}{2} \omega_j^2 \left(q_j - \frac{\gamma_j}{\omega_j} Q \right)^2 \quad (1)$$

donde P y Q representan la cantidad de movimiento y la posición de la partícula de masa M que interacciona con un foco formado por N partículas de masa unidad cuyas posiciones y cantidades de movimiento son q_j y p_j . Las ω_j son las frecuencias características de oscilación de las partículas del foco y γ_j es un parámetro de acoplo entre la partícula de masa M y las del baño. Por último, $U(Q)$ es una función no lineal de Q que representa la energía potencial de la partícula Browniana debida a la presencia de un campo externo.

I Ecuación de Langevin no lineal

Las ecuaciones de Hamilton correspondientes al Hamiltoniano (1) son:

$$\dot{q}_j = p_j \quad (2a)$$

$$\dot{p}_j = -\omega_j^2 q_j + \gamma_j Q \quad (2b)$$

$$\dot{Q} = \frac{P}{M} \quad (2c)$$

$$\dot{P} = -U'(Q) + \sum_j \gamma_j \left(q_j - \frac{\gamma_j}{\omega_j^2} Q \right) \quad (2d)$$

Las ecuaciones (2a) y (2b) son ecuaciones lineales cuya solución explícita puede escribirse como

$$q_j(t) - \frac{\gamma_j}{\omega_j^2} Q(t) = \left[q_j - \frac{\gamma_j}{\omega_j^2} Q \right] \cos \omega_j t + \frac{p_j}{\omega_j} \sin \omega_j t - \frac{\gamma_j}{\omega_j^2} \int_0^t ds \frac{P(s)}{M} \cos \omega_j (t-s) \quad (3)$$

Sustituyendo este resultado en las ecuaciones de movimiento de la partícula Browniana se obtiene

$$\dot{Q}(t) = \frac{P(t)}{M} \quad (4a)$$

$$\dot{P}(t) = -U'(Q) - \int_0^t ds \zeta(t-s) \frac{P(s)}{M} + F_N(t) \quad (4b)$$

donde

$$\zeta(t-s) = \sum_j \frac{\gamma_j^2}{\omega_j^2} \cos \omega_j(t-s) \quad (5)$$

y

$$F_N(t) = \sum_j \gamma_j \left(q_j - \frac{\gamma_j}{\omega_j^2} a \right) \cos \omega_j t + \sum_j \gamma_j \beta_j \frac{\sin \omega_j t}{\omega_j} \quad (6)$$

Las Ecs. (4) tienen una estructura muy adecuada para pasar a una descripción del tipo Langevin. Las variables del foco, esto es, los grados de libertad en los que no estamos interesados, entran sólo a través del término de condiciones iniciales $F_N(t)$. Si el estado inicial del sistema completo estuviera perfectamente determinado, $F_N(t)$ sería una función conocida del tiempo. Si, por el contrario, el estado inicial no está perfectamente especificado, sino sólo de un modo estadístico, solo se conocerán ciertas propiedades estadísticas de $F_N(t)$.

Nosotros esperamos que las propiedades dinámicas de la partícula Browniana sean insensibles a los detalles microscópicos asociados con el estado inicial del foco. Dicho de otra manera, esperamos que la descripción macroscópica que suele realizarse del foco sea suficiente para definir el comportamiento dinámico de la partícula Browniana. Aquí admitiremos que el foco está en equilibrio dentro del campo que crea la propia partícula Browniana. Por el contrario, no supondremos nada acerca del estado inicial de la misma. De acuerdo con estas ideas admitiremos que la distribución inicial es de la forma

$$\rho(t=0) = \Phi(Q, P) \exp[-\beta H] \quad (7)$$

Las medidas tomadas con esta distribución inicial serán representadas por $\langle \rangle_0$. Es fácil comprobar que

$$\langle p_j \rangle_0 = 0 \quad (8)$$

y

$$\langle q_j - \frac{\gamma_j}{\omega_j^2} q \rangle_0 = 0 \quad (9)$$

luego

$$\langle F_N(t) \rangle_0 = 0 \quad (10)$$

Además

$$\langle p_j p_k \rangle_0 = k_B T \delta_{jk} \quad (11)$$

y

$$\langle (q_j - \frac{\gamma_j}{\omega_j^2} q) (q_k - \frac{\gamma_k}{\omega_k^2} q) \rangle_0 = \frac{k_B T}{\omega_j^2} \delta_{jk} \quad (12)$$

y por consiguiente

$$\langle F_N(t) F_N(t') \rangle_0 = k_B T \delta(t-t') \quad (13)$$

Es decir, las Ecs. (4) con las condiciones iniciales (7) constituyen un sistema de ecuaciones de tipo Langevin para la partícula Browniana, teniendo además el término fluctuante $F_N(t)$ las propiedades estocásticas deseadas.

La ecuación de Langevin no lineal^(4b) es exacta. No obstante, es distinta de la que se obtendría usando el algoritmo de Mori. La no linealidad se debe al campo de fuerzas externo y su utilidad no se restringe a situaciones muy próximas al equilibrio térmico de la partícula Browniana, tal como ocurre con la teoría de Mori. Más adelante tendremos ocasión de comprobar este punto.

La ecuación de Langevin^(4b) es no-Markoviana. El término de memoria ζ depende de $t-t'$. A continuación veremos que una elección adecuada de las frecuencias de las partículas que componen el foco, así como de las constantes de acoplo, permite markovianizarlas. Situaciones análogas se presentan al estudiar modelos de tipo de dinámica de redes⁽²⁹⁾.

Supongamos que los osciladores del foco tienen una distribución continua de frecuencias del tipo de Debye, dada por

$$g(\omega) = \begin{cases} \frac{3\omega^2}{\omega_d^3} & , \quad \omega < \omega_d \\ 0 & , \quad \omega > \omega_d \end{cases} \quad (14)$$

donde ω_d es una frecuencia superior de corte. En este caso, las sumas sobre partículas pueden reemplazarse por integrales sobre frecuencias. Tomaremos además para las constantes de acoplo el valor

$$r_j = \frac{r}{N^{1/2}} \quad (15)$$

Entonces resulta

$$\zeta(t) = \sum_j \frac{r_j^2}{\omega_j^2} \cos \omega_j t = \frac{3r^2}{\omega_d^3} \frac{\text{sen } \omega_d t}{t} \quad (16)$$

Si P varía lentamente en la escala de tiempo de las variables del foco, que es del orden de $1/\omega_d$, entonces podemos aproximar la función $\sin \omega_d t / t$ por una δ de Dirac, de modo que

$$\zeta(t) = \frac{3\eta Y^2}{\omega_d^3} \delta(t) = 2J_0 \delta(t) \quad (17)$$

con lo que se obtiene la aproximación Markoviana de (4). Esto es resulta

$$\frac{dP(t)}{dt} = -U'(a(t)) - J_0 \frac{P(t)}{M} + F_N(t) \quad (18)$$

con $J_0 = \frac{3}{2} \frac{\eta Y^2}{\omega_d^3}$

Vemos pues, que es posible obtener una ecuación Langevin no lineal y aproximadamente Markoviana para describir la evolución de una partícula Browniana sometida a una fuerza externa no lineal, a partir de un Hamiltoniano y condiciones iniciales adecuadas. Situaciones más generales han sido estudiadas por Zwanzig⁽³⁶⁾ usando métodos de "dinámica generalizada", donde no se distinguen explícitamente las coordenadas y los momentos canónicos. Van Kampen⁽³¹⁾ ha aplicado este procedimiento a un conjunto de especies ecológicas cuya dinámica obedece a ecuaciones del tipo de Lotka-Volterra.

2. La Ecuación de Fokker-Planck

Han sido numerosos los autores que durante los últimos años han presentado deducciones de la ecuación de Fokker-Planck a partir de una descripción Hamiltoniana del sistema. En lo que se refiere a sistemas lineales, parece existir un consenso general acerca de la validez de ciertos métodos que, por consiguiente, son utilizados en todos los campos de la Física. Esto no quiere decir que el camino que lleva de las ecuaciones de Hamilton a la ecuación de Fokker-Planck lineal no presente puntos oscuros. En particular, las hipótesis que permiten Markovianizar las ecuaciones exactas que se obtienen para la función de distribución están basadas en comportamientos de las funciones de correlación que no han sido demostrados. Más aún, existen precedentes en la Teoría Cinética de los Gases que hacen que no sería sorprendente que el decaimiento de las funciones de correlación en los sistemas reales, fuese mucho más lento del que se asume implícitamente en todas las deducciones de una ecuación de Fokker-Planck Markoviana.

En el caso de sistemas no lineales, es la propia estructura de la ecuación de Fokker-Planck la que no está bien definida. Por ejemplo, algunos modelos estudiados recientemente⁽³²⁾ muestran que la aparición de un término multiplicativo de fuerza fluctuante va asociado con la aparición de términos de fricción no lineales. Si esto es o no general para todos los sistemas, al menos en el caso del denominado ruido interno, es una pregunta que todavía no tiene respuesta.

El modelo Hamiltoniano que hemos introducido con anterioridad tiene la ventaja de que por su sencillez permite cálculos explícitos en todas las etapas de los desarrollos. Por consiguiente, es fácil saber lo que se está "haciendo" en cada momento o, en otras palabras, se puede identificar qué contribuciones son las que se desprecian cuando se introduce una aproximación. Es por tanto de gran interés el realizar la deducción de la ecuación de Fokker-Planck para este sistema, pues ello permitirá comparar con otros trabajos más abstractos o que se refieran a sistemas mucho más complejos.

Volvamos pues a considerar el sistema mecánico cuyo Hamiltoniano viene dado por la expresión (1). La función de distribución de probabilidades del sistema completo $f(q, p, \{q_j\}, \{p_j\}; t)$ obedece a la ecuación de Liouville

$$\frac{\partial}{\partial t} f(q, p, \{q_j\}, \{p_j\}; t) = L f(q, p, \{q_j\}, \{p_j\}; t) \quad (19)$$

donde L es el operador de Liouville correspondiente al Hamiltoniano que aparece en (1) y cuya expresión viene dada por

$$L = -\frac{p}{m} \frac{\partial}{\partial q} + \left[u'(q) - \sum_j \gamma_j \left(q_j - \frac{\dot{q}_j}{\omega_j^2} q \right) \right] \frac{\partial}{\partial p} - \sum_j \frac{p_j}{m_j} \frac{\partial}{\partial q_j} + (\omega_j^2 q_j - \dot{r}_j(q)) \frac{\partial}{\partial p_j} \quad (20)$$

La función de distribución $f(q, p, \{q_j\}, \{p_j\}; t)$ contiene toda la información concerniente al sistema completo. Como queremos analizar un subsistema, la partícula Browniana, de este sistema completo, nos conviene llevar a cabo una reducción de las variables irrelevantes de nuestro problema. Toda la información estadística acerca de la partícula Browniana está contenida en la función de distribución reducida $f(q, p; t)$ definida por

$$f(q, p; t) = \int dq dp f(q, p, q, p; t) \quad (21)$$

donde $q = \{q_j\}$, $p = \{p_j\}$, $dq = dq_1 \dots dq_N$, $dp = dp_1 \dots dp_N$

Integrando directamente la ecuación de Liouville (20) respecto de las variables del foco, nos queda

$$\frac{\partial}{\partial t} f(q, p; t) = -\frac{p}{m} \frac{\partial}{\partial q} f(q, p; t) + U'(q) \frac{\partial}{\partial p} f(q, p; t)$$

$$- \frac{\partial}{\partial p} \int dq dp \sum_j \gamma_j \left(q_j - \frac{\gamma_j}{\omega_j^2} q \right) f(q, p, q, p; t)$$

(22)

El último término requiere un análisis ulterior pues no es posible realizar directamente la integración explícita respecto las variables del foco. Introduzcamos un operador de proyección \mathcal{P} definido por (10) (33)

$$\mathcal{P} A(q, p, q, p) = \rho^b \int dq dp A(q, p, q, p)$$

(23)

donde A es cualquier variable dinámica del sistema completo y ρ^b viene dado por

$$\rho^b = \frac{e^{-H_b/k_B T}}{\int dq dp \exp[-H_b/k_B T]}$$

(24)

donde

$$H_b = \sum_j \frac{1}{2} p_j^2 + \sum_j \frac{1}{2} \omega_j^2 \left(q_j - \frac{\gamma_j}{\omega_j^2} q \right)^2$$

(25)

siendo K_B la constante de Boltzmann y T es la temperatura absoluta del baño.

La función de distribución ρ^b representa un estado de equilibrio del foco térmico en presencia de la Browniana fija, dependiendo por tanto parametricamente de la variable Q . La idea al introducir esta función de distribución es que esperamos que el foco relaje muy rápidamente a un estado de equilibrio con respecto a la Browniana. En otras palabras, nuestra hipótesis posterior va a ser que la escala temporal de los fenómenos físicos asociados a las variables del foco es mucho más corta que la de los fenómenos asociados a las variables de la partícula Browniana y a los fenómenos de interacción Browniana-foco. Este punto se clarificará más adelante.

Es fácil comprobar que \mathcal{P} es un auténtico proyector. Esto es, que verifica

$$\mathcal{P}^2 = \mathcal{P} \quad (26)$$

Se cumplen además las propiedades

$$\mathcal{P}\rho(t) = \rho^b f(q, p, t) \quad (27)$$

$$\int dq dp \sum_j \gamma_j \left(q_j - \frac{\gamma_j}{\omega_j^2} a \right) \mathcal{P}A(q, p, q, p) = 0 \quad (28)$$

La solución formal de la ecuación de Liouville puede escribirse

$$\rho(t) = e^{tL} \rho(0)$$

que, usando la identidad entre operadores

$$e^{-(A+B)t} = e^{-tA} + \int_0^t dz e^{-(t-z)A} B e^{-z(A+B)} \quad (29)$$

con $A = L(1-P)$; $B = LP$, toma la forma

$$\rho(q, p, q, p; t) = e^{-tL(1-P)} \rho(q, p, q, p; 0) + \int_0^t dz e^{-(t-z)L(1-P)} LP e^{-zL} \rho(q, p, q, p; 0) \quad (30)$$

teniendo en cuenta (27)

$$\rho(t) = e^{-tL(1-P)} \rho(0) + \int_0^t dz e^{-(t-z)L(1-P)} LP^b \rho(q, p; z) \quad (31)$$

Supongamos ahora un colectivo inicial de sistemas tal que para cada par de valores de Q y de P , las variables iniciales del foco térmico están distribuidas según la distribución canónica correspondiente a una temperatura dada T . Es decir, admitimos que

$$\rho(q, p, q, p; 0) = \rho^b f(q, p; 0) \quad (32)$$

Parece lógico esperar que si las magnitudes del sistema evo-

lucionan según las escalas temporales discutidas anteriormente, (32) represente una distribución inicial adecuada. Si partiesemos de otra, decaería a una del tipo (32) en un tiempo irrelevante para la evolución de la partícula Browniana.

Admitida esta condición inicial, el primer término del segundo miembro de (31) se anula, con lo que queda

$$f(t) = \int_0^t d\tau e^{(t-\tau)L(1-P)} L P^b f(q, P; \tau) \quad (33)$$

Introduciendo (33) en (22) y usando la propiedad

$$(1-P) e^{\tau L(1-P)} = e^{\tau(1-P)L} (1-P) \quad (34)$$

resulta

$$\frac{\partial}{\partial t} f(q, P; t) = -\frac{P}{m} \frac{\partial}{\partial q} f + u'(q) \frac{\partial}{\partial P} f$$

$$-\frac{\partial}{\partial P} \int dq dp \sum_j \gamma_j \left(q_j - \frac{\gamma_j}{\omega_j^2} q \right) \int_0^t d\tau e^{(t-\tau)L(1-P)} \quad (35)$$

$$(1-P) L P^b f(q, P; \tau)$$

Descompongamos el operador L en dos partes

$$L = L^B + L^b \tag{36}$$

donde

$$L^B = -\frac{P}{m} \frac{\partial}{\partial a} + \left[u'(a) - \sum_j \gamma_j \left(q_j - \frac{\gamma_j}{\omega_j^2} a \right) \right] \frac{\partial}{\partial P} \tag{37}$$

$$L^b = -\sum_j \frac{b_j}{f_j} \frac{\partial}{\partial q_j} + \sum_j (\omega_j^2 q_j - \gamma_j a) \frac{\partial}{\partial p_j} \tag{38}$$

Es fácil comprobar que $L^b \rho^b = 0$ por lo que directamente se obtiene .

$$L^b \rho^b f(a, P, z) = \rho^b L^B f + f L^B \rho^b \tag{39}$$

$$= \rho^b \left\{ -\frac{P}{m} \frac{\partial}{\partial a} + \left[u'(a) - \sum_j \gamma_j \left(q_j - \frac{\gamma_j}{\omega_j^2} a \right) \right] \frac{\partial}{\partial P} \right\} f(z) - f(z) \rho^b \frac{P}{M k_B T} \sum_j \gamma_j \left(q_j - \frac{\gamma_j}{\omega_j^2} a \right) \tag{40}$$

En virtud de la definición de ρ y de la propiedad (28) es

$$(1-P) L \rho^b f(z) = -\rho^b \sum_j \gamma_j \left(q_j - \frac{\gamma_j}{\omega_j^2} a \right) \left(\frac{\partial}{\partial P} + \frac{P}{M k_B T} \right) f(z) \tag{41}$$

y, por consiguiente, (35) toma la forma

$$\frac{\partial}{\partial t} f(t) = -\frac{P}{m} \frac{\partial}{\partial a} f(t) + u'(a) \frac{\partial}{\partial P} f(t) + \frac{\partial}{\partial P} \int_0^t d\tau K(\tau) \left[\frac{P}{mk_B T} + \frac{\partial}{\partial P} \right] f(t-\tau) \quad (42)$$

donde $K(\tau)$ es un operador dado por

$$K(\tau) = \int dq dp \sum_j \gamma_j \left(q_j - \frac{\gamma_j}{\omega_j^2} a \right) e^{\tau(1-\rho)L} \sum_j \gamma_j \left(q_j - \frac{\gamma_j}{\omega_j^2} a \right) \rho^b \quad (43)$$

Ecuaciones de evolución análogas a (42) han sido obtenidas repetidamente en la literatura (33)(34)(35), y pueden considerarse como ecuaciones generalizadas de Fokker-Planck. Se trata, obviamente, de una ecuación formal y, en general, puede decirse muy poco acerca del núcleo operador $K(\tau)$. Sin embargo, la sencillez de nuestro modelo nos va a permitir hacer cálculos explícitos. Es de notar que $K(\tau)$ no puede expresarse como un valor medio sobre las variables del foco con la distribución ρ^b , debido precisamente a la presencia del propagador modificado $\exp[\tau(1-\rho)L]$.

Veamos pues la estructura de $K(\tau)$ teniendo en cuenta que es un operador que va a actuar sobre $\left[\frac{P}{mk_B T} + \frac{\partial}{\partial P} \right] f(t-\tau)$. La identidad (29) con $A = L^b$ y $B = (1-\rho)L^B$ da por iteración

$$\begin{aligned}
 e^{\tau(1-\rho)L} &= e^{\tau L^b} + \int_0^\tau d\tau_1 e^{(\tau-\tau_1)L^b} (1-\rho)L^B e^{\tau_1(1-\rho)L} \\
 &= e^{\tau L^b} + \sum_{n=1}^{\infty} \int_0^\tau d\tau_1 \int_0^{\tau_1} d\tau_2 \dots \int_0^{\tau_{n-1}} d\tau_n e^{(\tau-\tau_1)L^b} (1-\rho)L^B
 \end{aligned}$$

$$e^{\frac{(\tau-\tau_2)L^b}{(1-\rho)L^B} \dots e^{\frac{(\tau_{n-1}-\tau_n)L^b}{(1-\rho)L^B}} e^{\tau_n L^b}$$

(44)

Consecuentemente, el operador $k(\tau)$ puede desarrollarse en la forma

$$k(\tau) = \langle \psi(0) e^{\tau L^b} \psi(0) \rangle$$

$$+ \sum_{n=1}^{\infty} \int_0^\tau d\tau_1 \int_0^{\tau_1} d\tau_2 \dots \int_0^{\tau_{n-1}} d\tau_n \int dq dp \psi(0) e^{(\tau-\tau_1)L^b} (1-\rho)L^B$$

$$e^{\frac{(\tau-\tau_2)L^b}{(1-\rho)L^B} \dots e^{\frac{(\tau_{n-1}-\tau_n)L^b}{(1-\rho)L^B}} e^{\tau_n L^b} \psi(0) \rho^b$$

(45)

donde

$$\langle \dots \rangle = \int dq dp \rho^b \dots \quad (46)$$

$$Y(0) = \sum_j Y_j(0) = \sum_j \gamma_j \left(q - \frac{\gamma_j}{\omega_j^2} a \right) \quad (47)$$

En forma compacta escribiremos (45) como

$$K(\tau) = \sum_{n=0}^{\infty} K^{(n)}(\tau) \quad (48)$$

donde la expresión de $K^{(n)}(\tau)$ se obtiene fácilmente por comparación. Evaluemos en primer lugar el término correspondiente a $n=0$, esto es,

$$K^{(0)}(\tau) = \langle Y(0) e^{\tau L^b} Y(0) \rangle \quad (49)$$

Para ello, llamamos

$$Y_j^{(0)}(\tau) = e^{\tau L^b} Y_j(0) = e^{\tau L^b} \left[\gamma_j \left(q - \frac{\gamma_j}{\omega_j^2} a \right) \right] \quad (50)$$

Derivando respecto al tiempo resulta

$$\frac{\partial}{\partial \tau} Y_j^{(0)}(\tau) = e^{\tau L^b} L^b \left[\gamma_j \left(q - \frac{\gamma_j}{\omega_j^2} a \right) \right] = -e^{\tau L^b} \gamma_j \beta_j \quad (51)$$

y

$$\frac{\partial^2}{\partial \tau^2} Y_j^{(0)}(\tau) = -e^{\tau L^b} L^b \gamma_j \beta_j = -e^{\tau L^b} \gamma_j (\omega_j^2 q - \gamma_j a) \quad (52)$$

Así pues, la cantidad $Y_j^{(0)}(z)$ obedece la ecuación diferencial de segundo orden

$$\frac{\partial^2}{\partial z^2} Y_j^{(0)}(z) = -\omega_j^2 Y_j^{(0)}(z) \quad (53)$$

La solución de esta ecuación con las condiciones iniciales

$$Y_j^{(0)}(0) = Y_j \left(q_j - \frac{\gamma_j}{\omega_j^2} a \right) \quad (54)$$

$$\left. \frac{\partial}{\partial z} Y_j^{(0)}(z) \right|_{z=0} = -\gamma_j \beta_j \quad (55)$$

es

$$Y_j^{(0)}(z) = Y_j \left(q_j - \frac{\gamma_j}{\omega_j^2} a \right) \cos \omega_j z - \gamma_j \beta_j \frac{\sin \omega_j z}{\omega_j} \quad (56)$$

y, en consecuencia,

$$\kappa^{(0)}(z) = \sum_j \left\langle \gamma_j^2 \left(q_j - \frac{\gamma_j}{\omega_j^2} a \right)^2 \right\rangle \cos \omega_j z = k_B T J(z) \quad (57)$$

donde

$$J(z) = \sum_j \frac{\gamma_j^2}{\omega_j^2} \cos \omega_j z \quad (58)$$

La expresión (58) coincide con lo que se obtuvo al estudiar la descripción de Langevin del modelo. Realmente la ecuación (57) expresa un teorema de fluctuación-disipación. Pasando a una distribución continua de las frecuencias del foco del tipo de la considerada en (14) y (15) se obtiene el resultado (16). Este paso a una distribución continua de frecuencias puede hacerse, bien porque el foco contenga un gran número de osciladores, bien porque las frecuencias de los osciladores no estén perfectamente especificadas, sino que sólo se conozca una distribución de frecuencias del tipo (14). Observéese que en cualquier caso, $\zeta(t)$ es independiente de N en este modelo.

Analícemos a continuación el proceso aleatorio definido por la variable

$$Y^{(0)}(z) = \sum_{j=1}^N \left[\gamma_j \left(q_j - \frac{\gamma_j}{\omega_j^2} a \right) \cos \omega_j z - \gamma_j \frac{p_j}{\omega_j} \sin \omega_j z \right] \quad (59)$$

con la distribución de probabilidades dada por ⁽²⁴⁾. Como ésta es una distribución Gaussiana en las variables $(q_j - \gamma_j a / \omega_j^2)$ y p_j , resulta que, si N es finito, el proceso $Y^{(0)}(z)$ definido por (59) es una suma finita de procesos Gaussianos, siendo a su vez Gaussiano. No es, sin embargo, evidente que una suma infinita de procesos Gaussianos sea Gaussiana, por lo que hemos de considerar el comportamiento de (59) en el límite $N \rightarrow \infty$.

En dicho límite, el cálculo de las funciones de correlación $\langle Y^{(0)}(z_1) \dots Y^{(0)}(z_n) \rangle$ puede hacerse siguiendo el método de Rice para definir procesos Gaussianos estacionarios ⁽³⁶⁾. Introduzcamos las variables

$$x_j = q_j - \frac{\gamma_j}{\omega_j^2} a \quad (60)$$

en las que β^b toma la forma

$$\rho^b = \frac{e^{-\frac{\beta}{2} \sum_j (p_j^2 + \omega_j^2 x_j^2)}}{\int dq dx \exp\left[-\frac{\beta}{2} \sum_j (p_j^2 + \omega_j^2 x_j^2)\right]}$$

$$= \prod_j \left(\frac{\beta}{2\pi}\right)^{1/2} \left(\frac{\beta\omega_j^2}{2\pi}\right)^{1/2} \exp\left[-\frac{\beta}{2} (p_j^2 + \omega_j^2 x_j^2)\right]$$

(61)

con $\beta = (k_B T)^{-1}$

y

$$y^{(l)}(z) = \sum_j \gamma_j x_j \cos \omega_j z - \gamma_j \frac{p_j}{\omega_j} \operatorname{sen} \omega_j z$$

(62)

Calculemos las cantidades

$$\langle (\gamma_j x_j)^{2l} \rangle = \left(\frac{\beta\omega_j^2}{2\pi}\right)^{1/2} \int dx_j (\gamma_j x_j)^{2l} e^{-\frac{\beta}{2} \omega_j^2 x_j^2}$$

$$= \left(\frac{\beta\omega_j^2}{2\pi}\right)^{1/2} \gamma_j^{2l} \frac{(2l-1)!!}{(\beta\omega_j^2)^l} \left(\frac{2\pi}{\beta\omega_j^2}\right)^{1/2}$$

(63)

$$= \gamma_j^{2l} \frac{1}{(\beta\omega_j^2)^l} \frac{2l!}{2^l l!} = \left\langle \left(\gamma_j \frac{p_j}{\omega_j}\right)^{2l} \right\rangle$$

(64)

La última igualdad es consecuencia de la simetría de la función de distribución (61).

Si n es impar es claro que

$$\langle Y^{(0)}(z_1) \dots Y^{(0)}(z_n) \rangle = 0 \quad (65)$$

Si n es par y omitimos los factores de dependencia temporal, la estructura general de los términos que no se anulan en el desarrollo de la función de correlación es

$$\sum_{j_1} \sum_{j_2} \dots \sum_{j_r} \sum_{i_1} \sum_{i_2} \dots \sum_{i_s} \langle (x_{j_1} x_{j_1})^{2l_1} (x_{j_2} x_{j_2})^{2l_2} \dots (x_{j_r} x_{j_r})^{2l_r} \\ \left(\gamma_{i_1} \frac{p_{i_1}}{w_{i_1}} \right)^{2l_{r+1}} \left(\gamma_{i_2} \frac{p_{i_2}}{w_{i_2}} \right)^{2l_{r+2}} \dots \left(\gamma_{i_s} \frac{p_{i_s}}{w_{i_s}} \right)^{2l_{r+s}} \rangle \quad (66)$$

donde los índices r y s van desde 0 hasta $n/2$, de modo que

$$\sum_{i=1}^{r+s} 2l_i = n \quad (67)$$

con

$$r+s \leq \frac{n}{2} \quad (68)$$

Al pasar a la distribución continua de frecuencias, la dependencia de estos términos con el número de osciladores del baño es

$$\left(N^{-1/2} \right)^{\sum_{i=1}^{r+s} 2l_i} N^{r+s} = N^{-\frac{n}{2} + r+s} \quad (69)$$

En el límite $N \rightarrow \infty$ (pero con $Y_i \rightarrow 0$ de modo que $Y_i N^{1/2} = Y$ sea finito), los términos que no se anulan son aquellos para los que

$$\tau + s = \frac{n}{2}$$

Esta condición sólo puede satisfacerse si todos y cada uno de los l_i son precisamente la unidad, con lo que los x_i y los p_i están agrupados por pares. Así pues

$$\begin{aligned} \langle Y^{(0)}(\tau_1) \dots Y^{(0)}(\tau_n) \rangle &= \sum_{(\tau_1, \tau_2, \dots, \tau_n)} \prod \int_0^{\omega_d} d\omega \frac{3\omega^2}{\omega_d^3} Y^2 \frac{1}{\beta \omega^2} \\ &\quad (\cos \omega \tau_\alpha \cos \omega \tau_\beta + \sin \omega \tau_\alpha \sin \omega \tau_\beta) \\ &= \sum_{(\tau_1, \tau_2, \dots, \tau_n)} \prod \frac{3Y^2}{\beta \omega_d^3} \frac{\sin[\omega_d(\tau_\alpha - \tau_\beta)]}{\tau_\alpha - \tau_\beta} \end{aligned} \quad (70)$$

donde el sumatorio está extendido a todas las posibles particiones en pares del conjunto $(\tau_1, \tau_2, \dots, \tau_n)$ y el producto se refiere a todos los pares asociados a cada partición.

Si tenemos en cuenta (57) y (58) resulta que hemos obtenido que

$$\langle Y^{(0)}(\tau_1) \dots Y^{(0)}(\tau_n) \rangle = \sum_{(\tau_1, \tau_2, \dots, \tau_n)} \prod \langle Y^{(0)}(\tau_\alpha) Y^{(0)}(\tau_\beta) \rangle \quad (71)$$

Más aún, como consecuencia de ser $L^b \rho^b = 0$, obtenemos

$$\langle Y^{(0)}(\tau_1) Y^{(0)}(\tau_2) \rangle = K^{(0)}(\tau_1 - \tau_2) = k_B T J(\tau_1 - \tau_2) \quad (72)$$

Es decir, que $Y^{(0)}(\tau)$ con la distribución ρ^b constituye un proceso estacionario Gaussiano, incluso en el límite $N \rightarrow \infty$. Con esto hemos además comprobado que $F_N(t)$, el término de ruido de la ecuación de Langevin, es un proceso Gaussiano, tal y como se admite en la teoría fenomenológica de la ecuación de Langevin.

Pasemos a estudiar los términos de orden superior del desarrollo (48). Para ello comencemos por calcular

$$\begin{aligned}
 L^B e^{\tau_n L} Y^{(0)} \rho^b &= L^B Y(\tau_n) \rho^b \\
 &= Y^{(0)}(\tau_n) L^B \rho^b + \rho^b L^B Y^{(0)}(\tau_n) + Y^{(0)}(\tau_n) \rho^b L^B \\
 &= Y^{(0)}(\tau_n) \left(-\frac{P}{m k_B T} \right) Y^{(0)} \rho^b + \rho^b \frac{P}{M} J(\tau_n) \\
 &\quad + Y^{(0)}(\tau_n) \rho^b \left[-\frac{P}{M} \frac{\partial}{\partial a} + \mathcal{U}'(a) \frac{\partial}{\partial P} - Y^{(0)} \frac{\partial}{\partial P} \right]
 \end{aligned} \tag{73}$$

En la última transformación se ha tenido en cuenta que

$$L^B Y^{(0)}(\tau) = \frac{P}{M} \sum_j \frac{\delta_j^2}{\omega_j^2} \omega_j \tau = \frac{P}{M} J(\tau) \tag{74}$$

y

$$L^B \rho^b = \frac{P}{m k_B T} \rho^b \sum_j \omega_j^2 \left(q_j - \frac{\delta_j}{\omega_j^2} a \right) \left(-\frac{\delta_j}{\omega_j^2} \right) = -\frac{P}{m k_B T} \rho^b Y^{(0)} \tag{75}$$

A partir de la definición del operador ρ y de (73) es fácil ver que

$$\begin{aligned}
 (1-\rho) L^B e^{\tau_n L^b} \psi(0) \rho^b &= -\frac{P}{mk_B T} \psi''(\tau_n) \psi(0) \rho^b + \frac{P}{m} \zeta(\tau_n) \rho^b \\
 &+ \rho^b \psi''(\tau_n) \left[-\frac{P}{m} \frac{\partial}{\partial \alpha} + \mathcal{U}'(\alpha) \frac{\partial}{\partial P} - \psi(0) \frac{\partial}{\partial P} \right] \\
 &+ \rho^b k_B T \zeta(\tau_n) \frac{\partial}{\partial P}
 \end{aligned} \tag{76}$$

y

$$\begin{aligned}
 e^{(\tau_{n-1}-\tau_n) L^b} (1-\rho) L^B e^{\tau_n L^b} \psi(0) \rho^b &= -\frac{P}{mk_B T} \psi''(\tau_{n-1}) \psi''(\tau_{n-1}-\tau_n) \rho^b \\
 &+ \frac{P}{m} \zeta(\tau_n) \rho^b + \rho^b \psi''(\tau_{n-1}) \left[-\frac{P}{m} \frac{\partial}{\partial \alpha} + \mathcal{U}'(\alpha) \frac{\partial}{\partial P} \right. \\
 &\left. - \psi''(\tau_{n-1}-\tau_n) \frac{\partial}{\partial P} \right] + \rho^b k_B T \zeta(\tau_n) \frac{\partial}{\partial P}
 \end{aligned} \tag{77}$$

El término $\kappa^{(n)}(\tau)$ queda pues

$$\begin{aligned}
 \kappa^{(n)}(\tau) &= \int_0^\tau d\tau_1 \int dq dp \psi(0) e^{(\tau-\tau_1) L^b} (1-\rho) L^B e^{\tau_1 L^b} \psi(0) \rho^b \\
 &= \int_0^\tau d\tau_1 \langle \psi(0) \psi''(\tau_1) \rangle \left[-\frac{P}{mk_B T} \frac{\partial}{\partial \alpha} + \mathcal{U}'(\alpha) \frac{\partial}{\partial P} \right] \\
 &= \tau k_B T \zeta(\tau) \left[-\frac{P}{m} \frac{\partial}{\partial \alpha} + \mathcal{U}'(\alpha) \frac{\partial}{\partial P} \right]
 \end{aligned} \tag{78}$$

Para estudiar la siguiente corrección $k^{(2)}(\tau)$ es conveniente escribir (77) como

$$e^{(\tau_{n-1}-\tau_n)L^B} (1-\varphi)L^B e^{\tau_n L^B} \psi(0) \rho^b = - \int \psi^{(1)}(\tau_{n-1}) \psi^{(1)}(\tau_{n-1}-\tau_n)$$

$$- k_B T \int(\tau_n) \left] \rho^b \left(\frac{P}{M k_B T} + \frac{\partial}{\partial P} \right) + \psi^{(1)}(\tau_{n-1})$$

$$\rho^b \left[- \frac{P}{M} \frac{\partial}{\partial a} + \chi'(a) \frac{\partial}{\partial P} \right] \quad (79)$$

Operando con L^B sobre esta expresión se llega a

$$L^B e^{(\tau_{n-1}-\tau_n)L^B} (1-\varphi)L^B e^{\tau_n L^B} \psi(0) \rho^b = - \frac{P}{M} \left[\int(\tau_{n-1}) \psi^{(1)}(\tau_{n-1}-\tau_n) +$$

$$\psi^{(1)}(\tau_{n-1}) \psi^{(1)}(\tau_{n-1}-\tau_n) + \int(\tau_n) \psi(0) - \frac{1}{k_B T} \psi^{(1)}(\tau_{n-1}) \psi^{(1)}(\tau_{n-1}-\tau_n) \psi(0) \right] \rho^b \mathcal{D}$$

$$- \left[\psi^{(1)}(\tau_{n-1}) \psi^{(1)}(\tau_{n-1}-\tau_n) - k_B T \int(\tau_n) \right] \rho^b \mathcal{C} \mathcal{D} - \frac{P}{M} \left[\frac{1}{k_B T} \psi^{(1)}(\tau_{n-1}) \psi^{(1)}(0) \right.$$

$$\left. - \int(\tau_{n-1}) \right] \rho^b \mathcal{C} + \psi^{(1)}(\tau_{n-1}) \rho^b \mathcal{C}^2 + \left[\psi^{(1)}(\tau_{n-1}) \psi^{(1)}(\tau_{n-1}-\tau_n) \right.$$

$$\left. \psi(0) - k_B T \int(\tau_n) \psi(0) \right] \rho^b \frac{\partial}{\partial P} \mathcal{D}$$

$$- \psi^{(1)}(\tau_{n-1}) \psi(0) \rho^b \frac{\partial}{\partial P} \mathcal{C}$$

donde se han introducido los operadores

$$\mathcal{D} = \frac{P}{M k_B T} + \frac{\partial}{\partial P} \quad (81)$$

$$\mathcal{C} = -\frac{P}{m} \frac{\partial}{\partial a} + u'(a) \frac{\partial}{\partial P} \quad (82)$$

A partir de aquí, un cálculo sencillo permite obtener, utilizando las propiedades de factorización de las funciones de correlación de una variable Gaussiana

$$K^{(2)}(z) = \int_0^z d\tau_1 \int_0^{\tau_1} d\tau_2 \left\{ k_B T \zeta(z) \mathcal{C}^2 + \left[(k_B T)^2 \zeta(z) \zeta(\tau_2 - \tau_1) + (k_B T)^2 \zeta(\tau_1) \zeta(z - \tau_2) \right] \frac{\partial}{\partial P} \mathcal{D} \right\} \quad (83)$$

Realicemos algunas transformaciones de las integraciones temporales, a fin de poder estimar los distintos términos:

$$\begin{aligned} \int_0^z d\tau_1 \int_0^{\tau_1} d\tau_2 \zeta(z) \zeta(\tau_2 - \tau_1) &= \zeta(z) \int_0^z d\tau_1 \int_0^{\tau_1} d\tau_2 \zeta(\tau_2 - \tau_1) = \zeta(z) \int_0^z d\tau_1 \int_0^{\tau_1} d\tau_2 \zeta(\tau_1 - \tau_2) \\ & \quad (\tau \geq \tau_1 \geq \tau_2 \geq 0) \\ &= \zeta(z) \int_0^z d\tau_2 \int_0^{\tau - \tau_2} d(\tau_1 - \tau_2) \zeta(\tau_1 - \tau_2) = \zeta(z) \int_0^z d\tau_1 \int_0^{\tau - \tau_1} d\tau_2 \zeta(\tau_2) \\ & \quad (\tau \geq \tau_2 \geq 0 ; \tau - \tau_2 \geq \tau_1 - \tau_2 \geq 0) \end{aligned} \quad (84)$$

$$\int_0^z d\tau_1 \int_0^{\tau_1} d\tau_2 \zeta(\tau_1) \zeta(\tau - \tau_2) = \int_0^z d\tau_2 \int_{\tau_2}^z d\tau_1 \zeta(\tau_1) \zeta(\tau - \tau_2) \quad (85)$$

($\tau \geq \tau_1 \geq \tau_2 \geq 0$) ($\tau \geq \tau_2 \geq 0 ; \tau \geq \tau_1 \geq \tau_2$)

Teniendo en cuenta (72), (78), (83), (84) y (85) podemos escribir

$$K^{(0)}(\tau) = k_B T \zeta(\tau) \quad (86)$$

$$K^{(1)}(\tau) = \tau k_B T \zeta(\tau) \mathcal{L} \quad (87)$$

$$K^{(2)}(\tau) = \frac{1}{2} \tau^2 k_B T \zeta(\tau) \mathcal{L}^2 + (k_B T)^2 \zeta(\tau) \int_0^\tau d\tau_1 \int_0^{\tau-\tau_1} d\tau_2 \zeta(\tau_2) \frac{\partial}{\partial P} \mathcal{D} \\ + (k_B T)^2 \int_0^\tau d\tau_2 \int_0^\tau d\tau_1 \zeta(\tau_1) \zeta(\tau-\tau_2) \frac{\partial}{\partial P} \mathcal{D} \quad (88)$$

Queremos ahora determinar las condiciones bajo las que pueden despreciarse $K^{(1)}(\tau)$, $K^{(2)}(\tau)$ y términos de orden superior frente a $K^{(0)}(\tau)$. Para ello estableceremos sus órdenes de magnitud. Nótemos en primer lugar que $\zeta(\tau)$, definida por (16), tiende a cero en la escala de tiempo caracterizada por

$$\tau_b = \frac{1}{\omega_d} \quad (89)$$

Luego si queremos despreciar $K^{(1)}(\tau)$ frente a $K^{(0)}(\tau)$ es claro que debe de cumplirse

$$\frac{\mathcal{L}}{\omega_d} \ll 1 \quad (90)$$

o más explícitamente

$$\frac{\left[-\frac{P}{m} \frac{\partial}{\partial Q} + u(\theta) \frac{\partial}{\partial P} \right] f(Q, P, t)}{\omega_d f(Q, P, t)} \ll 1 \quad (91)$$

Si llamamos \mathcal{F}_E al valor característico de la fuerza externa que actúa sobre la partícula Browniana, l_H a la longitud característica de la inhomogeneidad del sistema,

esto es,

$$\frac{1}{l_H} \sim \frac{\frac{\partial f}{\partial a}}{f} \quad (92)$$

y \bar{V} a una velocidad típica de la partícula Browniana, la expresión (91) implica que

$$\frac{\bar{V}}{l_H \omega_d} \ll 1 \quad \text{y} \quad \frac{F_E}{M \bar{V} \omega_d} \ll 1 \quad (93)$$

o bien

$$\omega_d \gg \frac{\bar{V}}{l_H} \quad \text{y} \quad \omega_d \gg \frac{F_E}{M \bar{V}} \quad (94)$$

Es decir, la escala de tiempo asociada a la evolución de las variables del foco ha de ser mucho más corta que la escala temporal en que varíe apreciablemente el valor medio de las variables Brownianas. Obsérvese, por ejemplo, que si la fuerza externa es muy intensa, la influencia del foco sobre la partícula Browniana es prácticamente despreciable, y nuestro problema se reduciría al estudio dinámico de una partícula sometida a un campo de fuerzas externo.

Analicemos a continuación los dos últimos sumandos del segundo miembro de (88). Para despreciar el primero de ellos frente a $K^{(0)}(\tau)$ hace falta que

$$k_B T \int_0^\tau dt_1 \int_0^{\tau-t_1} dt_2 \zeta(\tau_2) \frac{\partial}{\partial P} \mathcal{D} \ll 1 \quad (95)$$

o, introduciendo la velocidad característica \bar{v} ,

$$k_B T \frac{\gamma^2}{\omega_d^4} \frac{1}{M \bar{v}} \left(\frac{\bar{v}}{k_B T} + \frac{1}{M \bar{v}} \right) \ll 1 \quad (96)$$

lo que conduce a las condiciones

$$\frac{\gamma^2}{\omega_d^4 M} \ll 1 \quad ; \quad k_B T \frac{\gamma^2}{\omega_d^4} \frac{1}{M^2 \bar{v}^2} \ll 1 \quad (97)$$

El análisis del último sumando de $\kappa^{(u)}(z)$ ha de hacerse con cuidado. Si $z > z_b$ ocurre que

$$\int_{z_2}^z dz_1 \zeta(z_1) \simeq \frac{\gamma^2}{\omega_d^2} (z_b - z_2) \theta(z_b - z_2) \quad (98)$$

y por consiguiente

$$\int_0^z dz_2 (z_b - z_2) \theta(z_b - z_2) \zeta(z - z_2) \simeq z_b \theta(z_b - z) \frac{\gamma^2}{\omega_d^3} \quad (99)$$

de modo que

$$(k_B T)^2 \int_0^z dz_2 \int_{z_2}^z dz_1 \zeta(z_1) \zeta(z - z_2) \frac{\partial}{\partial p} \mathbb{D} \simeq (k_B T)^2 \frac{\gamma^2}{\omega_d^6} \theta(z_b - z) \frac{1}{M \bar{v}} \left(\frac{\bar{v}}{k_B T} + \frac{1}{M \bar{v}} \right) \quad (100)$$

Si tenemos en cuenta que $\zeta(z) \sim \frac{\gamma^2}{\omega_d^3} \theta(z_b - z)$, resulta que a partir de (100) la cantidad que ha de ser pequeña es precisamente (96), por lo que volvemos a encontrar las condiciones (97).

A partir de la estructura del desarrollo (45) se observa que las condiciones (94) y (97) son también suficientes para despreciar la contribución de los términos de órdenes superiores al segundo. Ahora bien ¿cómo pueden satisfacerse estas condiciones?

En las deducciones clásicas de la ecuación de Fokker-Planck se admite que ⁽³⁴⁾(36)

$$\lambda = \left(\frac{m}{M} \right)^{1/2} \ll 1 \quad (101)$$

donde m es la masa de las partículas del foco que en nuestro caso hemos tomado como la unidad. Se admite también que la velocidad de la partícula Browniana toma valores cercanos a los de equilibrio térmico, esto es $M\bar{v}^2 \approx k_B T$ de donde $\bar{v} \sim \lambda$. En este caso, las dos condiciones (97) son equivalentes. Si λ es el único parámetro pequeño del problema, vemos que

$$\frac{k^{(1)}}{k^{(0)}} = \mathcal{O}(\lambda) \quad ; \quad \frac{k^{(2)}}{k^{(0)}} = \mathcal{O}(\lambda^2) \quad (102)$$

y, en general,

$$\frac{k^{(n)}}{k^{(0)}} = \mathcal{O}(\lambda^n) \quad (103)$$

dado que cada operador L^B introduce un nuevo factor λ . Es decir, si (101) se cumple, se pueden despreciar los términos de orden superior al primero. Por supuesto que estamos considerando que las inhomogeneidades y la intensidad del campo externo son suficientemente débiles. Condiciones análogas han sido utilizadas en otros contextos por Mazur y Oppenheim ⁽³⁴⁾ y por Albers, Deutch, Oppenheim ⁽³⁵⁾.

Existe, no obstante, otro límite en que es válida la aproximación. Consideremos el caso en que ω_d^{-1} es muy pequeño comparado con $\gamma^{1/2}$ y con los tiempos característicos asociados con la inhomogeneidad y con la fuerza externa que actúa sobre la partícula. Es decir, tomemos el límite

$$\gamma \rightarrow 0, \omega_d \rightarrow \infty; \frac{\gamma^2}{\omega_d^3} \text{ finito} \quad (104)$$

En este límite, incluso si $\lambda \sim 1$, es posible despreciar la contribución asociada con $\kappa^{(n)}$ para $n \gg 1$ frente a $\kappa^{(0)}$. Este tipo de situación ha sido considerado por Ford, Kac y Mazur⁽²⁹⁾.

En ambos límites (101) y (104) tenemos pues que

$$\kappa(\tau) \approx \kappa^{(0)}(\tau) = k_B T \zeta(\tau) = \frac{k_B T \zeta \gamma^2}{\omega_d^3} \frac{\text{sen } \omega_d \tau}{\tau} \quad (105)$$

con $\kappa(\tau)$ tendiendo a cero en una escala de tiempo definida por ω_d^{-1} . La ecuación de Fokker-Planck generalizada que se obtiene es

$$\begin{aligned} \frac{\partial}{\partial t} f(t) = & -\frac{P}{M} \frac{\partial}{\partial Q} f(t) + \mathcal{U}'(Q) \frac{\partial}{\partial P} f(t) \\ & + k_B T \int_0^t d\tau \zeta(\tau) \left[\frac{P}{M k_B T} + \frac{\partial}{\partial P} \right] f(t-\tau), \end{aligned} \quad (106)$$

válida para todo tiempo si λ es suficientemente pequeño o ω_d suficientemente grande.

Supongamos que λ es pequeño. Todos los términos del segundo miembro son al menos de orden λ , esto es, formalmente

$$\frac{\partial}{\partial t} f(t) = \mathcal{O}(\lambda) \quad (107)$$

En consecuencia

$$f(t-z) = f(t) + z \mathcal{O}(\lambda) \quad (108)$$

por lo que para tiempos $t \gg \tau_b$ podemos aproximar

$$\begin{aligned} \int_0^t d\tau \kappa(\tau) \left[\frac{P}{m k_B T} + \frac{\partial}{\partial P} \right] f(t-\tau) &\approx \int_0^\infty d\tau \kappa(\tau) \left[\frac{P}{m k_B T} + \frac{\partial}{\partial P} \right] f(t) \\ &= k_B T \frac{3n\gamma^2}{2\omega_d^3} \left[\frac{P}{m k_B T} + \frac{\partial}{\partial P} \right] f(t) \end{aligned} \quad (109)$$

donde hemos usado el hecho de que

$$\int_0^\infty d\tau \kappa(\tau) = k_B T \frac{3\gamma^2}{\omega_d^3} \int_0^\infty d\tau \frac{\text{sen } \omega_d \tau}{\tau} = k_B T \frac{3n\gamma^2}{2\omega_d^3} \quad (110)$$

Señalemos que $\lambda \tau_b$ es muy pequeño porque lo es λ y no es necesario admitir nada acerca de τ_b excepto que está acotado.

Consideremos ahora el límite $\omega_d \rightarrow \infty$. En este caso

$$\lim_{\omega_d \rightarrow \infty} \frac{\text{sen } \omega_d \tau}{\tau} = \pi \delta(\tau) \quad (111)$$

con lo que

$$\kappa(\tau) \approx k_B T \frac{3\gamma^2}{\omega_d^3} \pi \delta(\tau) \quad (112)$$

y, por tanto,

$$\int_0^t d\tau \kappa(\tau) \left[\frac{P}{Mk_B T} + \frac{\partial}{\partial P} \right] f(t-\tau) = k_B T \frac{3\pi\gamma^2}{2\omega_d^3} \left[\frac{P}{Mk_B T} + \frac{\partial}{\partial P} \right] f(t) \quad (113)$$

que coincide con (109). En definitiva, si λ es muy pequeño o ω_d muy grande, el núcleo $\kappa(\tau)$ puede aproximarse por $\kappa^{(0)}(\tau)$ y el límite superior de la integral puede extenderse hasta infinito sin ningún problema, con lo que se obtiene una ecuación sin efectos de memoria. En ambos casos se obtiene que la función de distribución $f(Q,P;t)$ satisface la ecuación de Fokker-Planck

$$\begin{aligned} \frac{\partial f(t)}{\partial t} = & -\frac{P}{m} \frac{\partial f(t)}{\partial Q} + \alpha'(Q) \frac{\partial f(t)}{\partial P} \\ & + \alpha \frac{\partial}{\partial P} \left[\frac{P}{Mk_B T} + \frac{\partial}{\partial P} \right] f(t) \end{aligned} \quad (114)$$

donde el coeficiente de difusión α viene dado por

$$\alpha = \frac{3\pi\gamma^2}{2\omega_d^3} k_B T = \gamma \cdot k_B T \quad (115)$$

Hemos demostrado pues, para este modelo, que las descripciones fenomenológicas de Langevin y de Fokker-Planck son deducibles microscópicamente a partir de un Hamiltoniano con condiciones iniciales adecuadas. Se ha puesto además de manifiesto el origen microscópico de la estocasticidad, haciendo especial hincapié en las condiciones bajo las que las hipótesis de Gaussianidad y Markovianidad son aceptables.

3. Ecuaciones de transporte renormalizadas para situaciones cercanas al equilibrio.

En el capítulo II se estudiaron algunos desarrollos asintóticos para la obtención de ecuaciones de transporte en sistemas descritos por ecuaciones de Fokker-Planck no lineales. Estos desarrollos se admitían válidos para situaciones estables aunque pueden ser muy alejadas del equilibrio. Antes de pasar a un estudio microscópico que justifique dichos métodos, vamos a considerar otros tipos de aproximación válidos para cerca del equilibrio térmico. La proximidad al equilibrio nos proporciona el pequeño parámetro en el cual desarrollar, y así salvar las dificultades inherentes a los sistemas no lineales que comentamos en el capítulo anterior.

Consideremos la Ec. (114) con $M=1$ de modo que P puede sustituirse por la velocidad de la partícula Browniana v . La ecuación de Fokker-Planck correspondiente será

$$\frac{\partial f(a, v; t)}{\partial t} = -v \frac{\partial f}{\partial a} + u'(a) \frac{\partial f}{\partial v} + \gamma \frac{\partial}{\partial v} (v f) + \alpha \frac{\partial^2 f}{\partial v^2} \quad (116)$$

Es fácil comprobar que

$$f_{eq} = C \exp \left[-\frac{\gamma}{\alpha} \left(\frac{1}{2} v^2 + u(a) \right) \right] \quad (117)$$

es la solución estacionaria o de equilibrio de (116). Siguiendo el método de la referencia (17) introducimos un proyector

$$P_{eq} G(a, v) = \int_{eq} \text{tr} G + \frac{a' f_{eq}}{\langle a'^2 \rangle_{eq}} \text{tr} a' G + \frac{v' f_{eq}}{\langle v'^2 \rangle_{eq}} \text{tr} v' G \quad (118)$$

donde $\langle \rangle_{eq}$ indica el valor medio tomado con la distribución de equilibrio, \int indica integración sobre las variables Q y v , y $Q' = Q - \langle Q \rangle_{eq}$, $v' = v - \langle v \rangle_{eq}$. Con esta definición se tiene que

$$P_{eq} f(t) = \int_{eq} \left[1 + \frac{Q \langle Q \rangle_t}{\langle Q^2 \rangle_{eq}} + \frac{v \langle v \rangle_t}{\langle v^2 \rangle_{eq}} \right] \quad (119)$$

siendo $\langle \rangle_t$ el valor medio de la variable correspondiente calculado con la función de distribución exacta en el instante t .

Escribamos la ecuación de Fokker-Planck en forma compacta como

$$\frac{\partial}{\partial t} f(t) = \mathcal{D} f(t) \quad (120)$$

que define el operador de Fokker-Planck

$$\mathcal{D} = -v \frac{\partial}{\partial Q} + u'(Q) \frac{\partial}{\partial v} + \gamma \frac{\partial}{\partial v} v + \alpha \frac{\partial^2}{\partial v^2} \quad (121)$$

Mediante la introducción de los proyectores P_{eq} y $1 - P_{eq}$ en (120), y utilizando los mismos métodos que en el apartado anterior se obtiene

$$(1 - P_{eq}) f(t) = \int_0^t ds e^{(t-s)(1-P_{eq})\mathcal{D}} (1-P_{eq}) (1-P_{eq})\mathcal{D} P_{eq} f(s) \quad (122)$$

donde hemos supuesto que la distribución inicial es de la forma

$$f(0) = P_{eq} f(0) = \int_{eq} \left[1 + \frac{Q}{\langle Q^2 \rangle_{eq}} \langle Q \rangle_{t=0} + \frac{v}{\langle v^2 \rangle_{eq}} \langle v \rangle_{t=0} \right] \quad (123)$$

Se puede demostrar que esta distribución corresponde a la de máxima probabilidad del sistema, compatible con los valores medios de la energía, la posición y la velocidad en el instante inicial, cuando estos valores se suponen muy próximos a los de equilibrio. Es decir, suponemos que el sistema está inicialmente en un estado muy próximo al estado de equilibrio térmico. La distribución (123) implica que cualquiera que sea $A(Q, v)$

$$\langle A \rangle_{t=0} = \langle A \rangle_{eq} + \frac{\langle A Q \rangle_{eq}}{\langle Q^2 \rangle_{eq}} \langle Q \rangle_{t=0} + \frac{\langle A v \rangle_{eq}}{\langle v^2 \rangle_{eq}} \langle v \rangle_{t=0}$$

o tomando $A=Q^2$ y teniendo en cuenta que $\langle Q^3 \rangle_{eq} = \langle v Q^2 \rangle_{eq} = 0$,

$$\langle Q^2 \rangle_{t=0} = \langle Q^2 \rangle_{eq}$$

y por tanto

$$\langle Q^2 \rangle_{t=0} - \langle Q \rangle_{t=0}^2 \approx \langle Q^2 \rangle_{eq} - \langle Q \rangle_{eq}^2$$

Es decir, las fluctuaciones de las variables en el instante inicial son prácticamente las fluctuaciones de equilibrio.

Usando (119) y (122) podemos escribir

$$\langle G \rangle_t = \text{tr} G P_{eq} f(t) + \int_0^t ds \text{tr} \left[U'(Q) e^{s(1-P_{eq})D(1-P_{eq})} (1-P_{eq}) D P_{eq} f(t-s) \right] \quad (124)$$

Por otro lado, directamente de la ecuación de Fokker-Planck se sigue que

$$\frac{d}{dt} \langle Q \rangle_t = \langle v \rangle_t \quad (125a)$$

$$\frac{d}{dt} \langle v \rangle_t = -\langle U'(Q) \rangle_t \quad (125b)$$

Particularizando (124) para $G=U'(Q)$ y tras algunos cálculos que no presentan mayor dificultad se encuentra

$$\frac{d}{dt} \langle v \rangle_t = -\gamma \langle v \rangle_t - \frac{\langle a u'(a) \rangle_{eq}}{\langle a^2 \rangle_{eq}} \langle a \rangle_t - \int_0^t ds K(s) \langle v \rangle_{t-s} \quad (126)$$

viniendo dado el núcleo $K(s)$ por

$$K(s) = \frac{1}{\langle v^2 \rangle_{eq}} \text{tr} \left[u'(a) e^{s(1-P_{eq})D(1-P_{eq})} (1-P_{eq}) u'(a) f_{eq} \right] \quad (127)$$

Así pues, en una situación próxima al equilibrio térmico, obtenemos una ecuación cerrada para los valores medios que, además, es lineal en los mismos. La linealidad de la ecuación es consecuencia directa de la proximidad al equilibrio térmico. El efecto de la no linealidad de la ecuación de Fokker-Planck es doble: primero, la no linealidad es la causante de la renormalización de los coeficientes de transporte (observéase como el término de fricción está modificado), incluso para cerca del equilibrio térmico; y, segundo, la existencia de efectos de memoria en el núcleo $K(s)$. Aunque en principio todos los coeficientes de (127) pueden calcularse, pues vienen expresados como valores medios con la distribución de equilibrio, la evaluación explícita de $K(s)$ es bastante difícil.

Otro método para tratar sistemas no lineales próximos al equilibrio térmico ha sido desarrollado por Mori y Fujisaka (28) mediante el uso de un proyector que extrae la parte lineal de las ecuaciones de transporte renormalizadas y da una descripción válida en el límite de tiempos grandes.

Grabert y Weidlich (37) han abordado el problema de la obtención de ecuaciones de transporte para sistemas descritos por una ecuación de Fokker-Planck no lineal mediante la adopción de un estado de equilibrio local como estado de referencia del sistema. La función de distribución real del sistema

se desarrolla alrededor de este estado, basándose en la pequeñez formal de la constante de Boltzmann K_B . A nuestro entender, existen varias objeciones importantes a este modo de proceder. De un lado, un estado de equilibrio local viene definido en función de los llamados campos termodinámicos que a su vez dependen funcionalmente de los valores medios de las variables dinámicas de interés. Esta dependencia funcional es tremendamente complicada para sistemas no lineales, de modo que la expresión de la función de distribución de equilibrio local en términos de valores medios es prácticamente imposible de encontrar. Por otra parte, la técnica de proyectores usada por estos investigadores no permite vislumbrar de un modo fácil como aproximar las expresiones formales que se obtienen.

En el apartado siguiente vamos a introducir un nuevo método para tratar el problema de la renormalización de las ecuaciones de transporte. Este método se basa también en la técnica de operadores de proyección dependiente del tiempo, pero vamos a evitar el uso de cualquier equilibrio local como estado de referencia, por considerarlo inadecuado para nuestros propósitos.

4. Resolución formal de la ecuación de Fokker-Planck

Consideremos de nuevo la ecuación de Fokker-Planck para la función de distribución $f(x, v; t)$ de la partícula Browniana, que escribiremos como

$$\frac{\partial f}{\partial t} = -v \frac{\partial f}{\partial x} + u'(x) \frac{\partial f}{\partial v} + \gamma \frac{\partial}{\partial v} (vf) + \alpha \frac{\partial^2 f}{\partial v^2} \quad (128)$$

(se ha realizado un cambio de notación en la coordenada de posición a fin de evitar confusiones con símbolos que introduciremos más adelante). Introduzcamos un estado de referencia $\bar{f}(x, v; t)$ definido por la función de distribución

$$\bar{f}(x, v; t) = \delta(x - \langle x \rangle_t) \delta(v - \langle v \rangle_t) \quad (129)$$

donde $\langle x \rangle_t$ y $\langle v \rangle_t$ representan los valores medios reales de la posición y la velocidad de la partícula Browniana en el instante t , y δ es la distribución de Dirac. Esta función de distribución no puede representar un estado real del sistema, dado que no es solución de la Ec. (128) a menos que $\alpha = 0$. Representa un estado con valores medios de x y v idénticos a los valores medios del sistema real, pero en el que no hay fluctuaciones. Como es fácil comprobar, el valor medio de cualquier variable $G(x, v)$ tomado con $\bar{f}(t)$ viene dado por

$$\langle \bar{G} \rangle_t = \int dx dv G \bar{f}(t) = G(\langle x \rangle_t, \langle v \rangle_t) \quad (130)$$

Utilizaremos una línea sobre los paréntesis angulares para caracterizar valores medios tomados con $\bar{f}(t)$. Observemos que para cualquier función no lineal de las x y las v se cumple en general que

$$\langle G(x, v) \rangle_t \neq \overline{\langle G(x, v) \rangle_t} \quad (131)$$

debido a la existencia de fluctuaciones. Sustituir $f(t)$ por $\bar{f}(t)$ equivale a despreciar el efecto de las fluctuaciones. Nuestro propósito es obtener una expresión para $\langle G \rangle_t$ para lo que necesitamos conocer $f(t)$.

Definimos un operador dependiente del tiempo

$$\begin{aligned}
 P(t) G(x, v) = & \bar{f}(t) \int dx dv G(x, v) + \frac{\partial \bar{f}(t)}{\partial \langle x \rangle_t} \int dx dv \\
 & (x - \langle x \rangle_t) G(x, v) + \frac{\partial \bar{f}(t)}{\partial \langle v \rangle_t} \int dx dv (v - \langle v \rangle_t) G(x, v)
 \end{aligned} \tag{132}$$

Se comprueba por cálculo directo que este operador tiene las propiedades

$$P(t) \bar{f}(t) = P(t) \bar{f}(t) = \bar{f}(t) \tag{133}$$

y

$$P(t) P(t') = P(t) \tag{134}$$

Haciendo $t=t'$ en (133) nos queda

$$P^2(t) = P(t) \tag{135}$$

que garantiza que el operador $P(t)$ es un auténtico proyector. Definamos también su adjunto $P^+(t)$ por la relación

$$\int dx dv F(x, v) P(t) G(x, v) = \int dx dv G(x, v) P^+(t) F(x, v) \tag{136}$$

de donde resulta con condiciones en los límites adecuadas

$$\begin{aligned}
 P^+(t) F(x, v) = & \overline{\langle F \rangle}_t + (x - \langle x \rangle_t) \left(\frac{\partial F}{\partial x} \right)_{x = \langle x \rangle_t, v = \langle v \rangle_t} \\
 & + (v - \langle v \rangle_t) \left(\frac{\partial F}{\partial v} \right)_{x = \langle x \rangle_t, v = \langle v \rangle_t}
 \end{aligned}
 \tag{137}$$

Este operador tiene las propiedades

$$P^+(t') P^+(t) = P^+(t) \tag{138}$$

$$P^+(t) x = x \quad ; \quad P^+(t) v = v \tag{139}$$

El operador $P(t)$ no es sino la adaptación a nuestro problema de otros operadores de proyección dependientes del tiempo considerados previamente en la literatura ⁽³⁷⁾⁽³⁸⁾⁽³⁹⁾.

Con la ayuda de $P(t)$ y $Q(t) = 1 - P(t)$ descomponemos $f(t)$ en la forma

$$f(t) = P(t) f(t) + Q(t) f(t) = \bar{f}(t) + Q(t) f(t) \tag{140}$$

que, utilizando la ecuación de Fokker-Planck, nos permite escribir

$$\frac{\partial}{\partial t} Q(t) f(t) = \mathcal{D} f(t) - \frac{\partial}{\partial t} \bar{f}(t) \tag{141}$$

siendo \mathcal{D} el operador de Fokker-Planck

$$\mathcal{D} = -v \frac{\partial}{\partial x} + u'(x) \frac{\partial}{\partial v} + \gamma \frac{\partial}{\partial v} v + \alpha \frac{\partial^2}{\partial v^2} \tag{142}$$

De la definición de $\bar{f}(t)$ tenemos

$$\frac{\partial}{\partial t} \bar{f}(t) = -\delta'(x-x_2) \delta(v-v_2) \frac{\partial}{\partial t} \langle x \rangle - \delta(x-x_2) \delta'(v-v_2)$$

$$\frac{\partial}{\partial t} \langle v \rangle = -\delta'(x-x_2) \delta(v-v_2) \int dx dv x \mathcal{D} f - \delta(x-x_2)$$

$$\delta'(v-v_2) \int dx dv v \mathcal{D} f = P(t) \mathcal{D} f(t)$$

(143)

donde hemos tenido en cuenta que, con condiciones de contorno adecuadas,

$$\int dx dv \mathcal{D} f = 0$$

(144)

En estas expresiones δ' indica la derivada de la distribución de Dirac con respecto a su argumento. En consecuencia la Ec. (141) toma la forma

$$\frac{\partial}{\partial t} Q(t) f(t) = Q(t) \mathcal{D} f(t) = Q(t) \mathcal{D} Q(t) f(t) + Q(t) \mathcal{D} \bar{f}(t)$$

(145)

Integrando formalmente esta expresión se obtiene

$$Q(t) f(t) = Q(t,0) Q(0) f(0) + \int_0^t Q(t,s) Q(s) \bar{f}(s) ds$$

(146)

donde el operador $Q(t,s)$ viene definido por

$$Q(t,s) = T_+ \exp \int_s^t Q(\tau) \mathcal{D}$$

$$= 1 + \int_s^t Q(\tau) \mathcal{D} + \int_s^t \int_s^{\tau} Q(\tau_2) \mathcal{D} Q(\tau_1) \mathcal{D} + \dots$$

(147)

siendo T_+ el operador de ordenación temporal. El operador $g(t,s)$ satisface la ecuación diferencial

$$\frac{\partial}{\partial t} g(t,s) = Q(t) \mathcal{D} g(t,s) \quad (148)$$

con la condición inicial $g(t,t) = 1$

Llevando (146) a (140) se obtiene la expresión formal

$$f(t) = \bar{f}(t) + \int_0^t ds g(t,s) Q(s) \mathcal{D} \bar{f}(s) + g(t,0) Q(0) \bar{f}(0) \quad (149)$$

El significado físico de (149) es bastante claro e ilustrativo. La función de distribución real del sistema, $f(t)$, viene expresada como la suma de un término no fluctuante $\bar{f}(t)$ más dos términos correctivos. El primero de ellos, de carácter intrínsecamente no Markoviano, da cuenta de las fluctuaciones generadas por el sistema durante su evolución dinámica, debido a las interacciones con el medio. El segundo término correctivo expresa la propagación de las fluctuaciones que estaban presentes en el sistema en el instante inicial y se anula si la distribución inicial corresponde a una situación no fluctuante. El término no Markoviano puede modificarse sin más que evaluar explícitamente.

$$Q(s) \mathcal{D} \bar{f}(s) = \mathcal{D} \bar{f}(s) - \left\{ \bar{f}(s) \int dx dv \mathcal{D} \bar{f}(s) + \frac{\partial \bar{f}(s)}{\partial \langle x \rangle} \int dx dv \right.$$

$$\left. (x - \langle x \rangle) \mathcal{D} \bar{f}(s) + \frac{\partial \bar{f}(s)}{\partial \langle v \rangle} \int dx dv (v - \langle v \rangle) \mathcal{D} \bar{f}(s) \right\} \quad (150)$$

Es conveniente introducir el operador \mathcal{D}^+ , adjunto del operador de Fokker-Planck, en el sentido de que

$$\int dx dv A \mathcal{D} B = \int dx dv B \mathcal{D}^+ A \quad (151)$$

Su expresión explícita es

$$\mathcal{D}^+ = v \frac{\partial}{\partial x} - [u'(x) + \gamma v] \frac{\partial}{\partial v} + \alpha \frac{\partial^2}{\partial v^2} \quad (152)$$

Teniendo en cuenta que $\mathcal{D}^+ x = v$ y $\mathcal{D}^+ v = -u'(x) + \gamma v$, se obtiene

$$\begin{aligned} Q(s) \mathcal{D}^+ \bar{f}(s) &= - (v - \langle v \rangle) \delta'(x - \langle x \rangle) \delta(v - \langle v \rangle) + [u'(x) - u'(\langle x \rangle)] \delta(x - \langle x \rangle) \\ &\delta'(v - \langle v \rangle) + \gamma (v - \langle v \rangle) \delta(x - \langle x \rangle) \delta'(v - \langle v \rangle) + \gamma \delta(x - \langle x \rangle) \delta(v - \langle v \rangle) \\ &+ \alpha \delta(x - \langle x \rangle) \delta''(v - \langle v \rangle) \\ &= \alpha \delta(x - \langle x \rangle) \delta''(v - \langle v \rangle) \end{aligned} \quad (153)$$

donde se han tenido en cuenta las propiedades de la δ de Dirac y sus derivadas. Por lo tanto, la función de distribución $f(t)$ puede escribirse como

$$\begin{aligned} f(t) &= \bar{f}(t) + \alpha \int_0^t ds \, g(t,s) \delta(x - \langle x \rangle) \delta''(v - \langle v \rangle) \\ &+ g(t,0) Q(0) f(0) \end{aligned} \quad (154)$$

Escrita de esta forma, se pone de manifiesto que la creación de fluctuaciones en el sistema es debida a la acción del foco térmico caracterizado por el parámetro α , anulándose si $\alpha = 0$. En otras palabras, es precisamente el término difusivo de la ecuación de Fokker-Planck el causante de la creación de fluctuaciones.

Con ayuda de (154) el valor medio de una variable $G(x, v)$ viene dado por

$$\langle G \rangle_t = \langle \bar{G} \rangle_t + \alpha \int_0^t ds \int dx dv G g(t, s) \delta(x - \langle x \rangle_s) \delta''(v - \langle v \rangle_s) + \int dx dv G g(t, 0) \rho(0) f(0) \quad (155)$$

Introduzcamos el operador $g^+(t, s)$ adjunto de $g(t, s)$

$$g^+(t, s) = T \exp \int_s^t dt \mathcal{D}^+ Q^+(t) = 1 + \int_s^t dt \mathcal{D}^+ Q^+(t) + \int_s^t dt_2 \int_s^{t_2} dt_1 \mathcal{D}^+ Q^+(t_1) \mathcal{D}^+ Q^+(t_2) + \dots \quad (156)$$

donde T es el operador de ordenación antitemporal. Con ayuda de $g^+(t, s)$ el valor medio de G puede expresarse equivalentemente como

$$\langle G \rangle_t = \langle \bar{G} \rangle_t + \alpha \int_0^t ds \int dx dv [g^+(t, s) G] \delta(x - \langle x \rangle_s) \delta''(v - \langle v \rangle_s) + \int dx dv [g^+(t, 0) G] \rho(0) f(0) \quad (157)$$

Esta ecuación es una expresión exacta renormalizada de los valores medios de una función arbitraria $G(x, v)$. Su estructura es enormemente complicada. El valor medio $\langle G \rangle_t$ viene expresado como una funcional no lineal y no Markoviana de los valores medios de la posición y la velocidad de la partícula Browniana. Incluso en el caso sencillo que estamos considerando, es necesario introducir algún tipo de aproximación para calcular explícitamente la renormalización de los valores medios por las fluctuaciones. Esto será precisamente el objetivo del siguiente apartado.

Conviene insistir en que (157) es exacta, siendo su forma consecuencia de la naturaleza del proyector que hemos empleado. El elegir como estado de referencia uno de equilibrio local nos habría llevado a otra expresión distinta, que no sería útil para cubrir los objetivos que nos interesan.

5. Ecuaciones aproximadas de evolución

Recordemos que nuestro propósito es obtener ecuaciones de transporte que sean cerradas y Markovianas. Estas ecuaciones sólo pueden obtenerse, en general, como aproximaciones a partir de expresiones exactas. Consideremos, por ejemplo, las ecuaciones hidrodinámicas no lineales que describen la evolución dinámica de un fluido. Recientemente, Brey, Zwanzig y Dorfman⁽²⁾ han deducido este conjunto de ecuaciones hasta el orden de Burnett, a partir de una formulación microscópica del problema, suponiendo que la evolución espacial y temporal de las variables hidrodinámicas es mucho más lenta que la de las demás variables del sistema. En definitiva, se admite que las correlaciones son de duración e intensidad tales que el valor medio de cualquier variable física puede expresarse como una funcional local, en el espacio y en el tiempo de los valores de las variables hidrodinámicas. Cerca de una inestabilidad hidrodinámica es de esperar que esta hipótesis deje de ser válida, dado el largo alcance y duración de las correlaciones cuando el sistema se aproxima a una inestabilidad.

Nosotros introducimos aquí una aproximación de este tipo en nuestro problema. Se admitirá que los valores medios de la posición y la velocidad, $\langle x \rangle_t$ y $\langle v \rangle_t$, varían en el tiempo mucho más lentamente que las fluctuaciones, esto es, que las fluctuaciones decaen en una etapa de tiempo tan corta que la variación de $\langle x \rangle_t$, $\langle v \rangle_t$ en esa escala de tiempo es despreciable. Esta hipótesis es del tipo que generalmente se utiliza para abordar problemas dentro de la Mecánica Estadística del no equilibrio, tal como hemos comentado arriba. Es de esperar que sea válida en tanto en cuanto la intensidad y la duración de las fluctuaciones no sea muy grande, esto es, en tanto en cuanto la dinámica del sistema sea no crítica. Cerca de una inestabilidad las fluctuaciones tienen un

papel dominante en la evolución observable del sistema, por lo que nuestra aproximación será válida sólo para tiempos de evolución menores que un cierto tiempo característico, que dependerá de las fluctuaciones iniciales, del valor del parámetro α ; de la forma del potencial y de la proximidad de la inestabilidad. Para tiempos largos, cuando el sistema está cerca de una inestabilidad, nuestra hipótesis requiere ser reformulada y se han hecho algunos progresos en esta dirección. En cualquier caso, las teorías fenomenológicas antes consideradas valen sólo para situaciones estables, y son estas teorías las que queremos analizar desde un punto de vista más fundamental.

Observemos que el operador $Q^+(t)$ al actuar sobre una función selecciona su parte no fluctuante, en el sentido de que

$$\int dx dv \delta(x - \langle x \rangle_t) \delta(v - \langle v \rangle_t) Q^+(t) G = 0 \quad (158)$$

Es por tanto de esperar que, debido al rápido decaimiento de las fluctuaciones, el operador $g^+(t, s)$ cumpla dentro de las integrales temporales de (157)

$$g^+(t, s) \rightarrow 0 \quad \text{para} \quad t - s > t_f \quad (159)$$

siendo t_f un tiempo tal que

$$t \langle \dot{x} \rangle_t = 0 \quad \text{y} \quad t \langle \dot{v} \rangle_t = 0 \quad \text{para} \quad t < t_f \quad (160)$$

Esta es la expresión matemática de nuestra aproximación, formulada anteriormente desde un punto de vista cualitativo.

En consecuencia, el límite superior de la integral temporal en (157) puede extenderse hasta infinito, pues las contribuciones correspondientes a tiempo $t > t_f$ se anulan. Aproximamos pues (157) para $t > t_f$ por

$$\langle G \rangle_t - \overline{\langle G \rangle}_t = \alpha \int_0^\infty ds \int dx dv \left[g^+(s) G \right] \delta(x - \langle x \rangle_t) \delta''(v - \langle v \rangle_t) \quad (161)$$

donde hemos además supuesto que las correlaciones iniciales son del mismo tipo que las generadas por el sistema en su evolución dinámica. Obsérvese que además, hemos localizado los valores medios $\langle x \rangle, \langle v \rangle$ en t , dado que su variación temporal dentro de la integral puede despreciarse. El operador $g^+(s)$ viene dado por

$$g^+(s) = \exp \left[s \mathcal{D}^+ \alpha^+(t) \right] \quad (162)$$

La Ec. (161) representa una aproximación Markoviana de la expresión exacta de evolución. El valor medio de G en el instante t renormalizado por las fluctuaciones, depende de los valores medios de x y v en el mismo instante de tiempo. Esta ecuación puede usarse para distintos fines. Nosotros vamos a considerar el límite de α pequeño, a fin de hacer un desarrollo en α , cuyos resultados sean comparables con los obtenidos por las teorías fenomenológicas. Para ello, descomponemos el operador \mathcal{D}^+ del modo

$$\mathcal{D} = \mathcal{D}_0^+ + \alpha \mathcal{D}_1^+ \quad (163)$$

donde

$$\mathcal{D}_0^+ = v \frac{\partial}{\partial x} - [u'(x) + \gamma v] \frac{\partial}{\partial v}$$

$$\mathcal{D}_1^+ = \frac{\partial^2}{\partial v^2}$$

(164)

El operador $\hat{g}^+(s)$ es fácil de desarrollar formalmente en potencias de α . Dado que el segundo miembro de (161) tiene un factor α explícito, y vamos a limitarnos a correcciones de primer orden en α , el propagador $\hat{g}^+(s)$ puede sustituirse por

$$\hat{g}_{00}^+(s) = e^{s D_0^+ Q^+(t)} \quad (165)$$

A partir de la ecuación de Fokker-Planck se obtienen sin ninguna dificultad las ecuaciones

$$\frac{d}{dt} \langle x \rangle_t = \langle v \rangle_t \quad (166)$$

$$\frac{d}{dt} \langle v \rangle_t = - \langle u'(x) \rangle_t - \gamma \langle v \rangle_t \quad (167)$$

En estas expresiones, la única cantidad difícil de evaluar a fin de convertirlas en cerradas es el valor medio $\langle u'(x) \rangle_t$, que obtendremos utilizando (161). Si nos quedamos en el orden cero en α se obtienen las ecuaciones macroscópicas de evolución

$$\frac{d}{dt} \langle x \rangle_t = \langle v \rangle_t \quad (168)$$

$$\frac{d}{dt} \langle v \rangle_t = - u'(\langle x \rangle_t) - \gamma \langle v \rangle_t \quad (169)$$

Estudiemos el efecto de las fluctuaciones en el orden más bajo, o sea analicemos las correcciones de orden α . En este caso

$$\langle u' \rangle_t - \overline{\langle u' \rangle_t} = \alpha \int_0^\infty ds \int dx dv \left[\hat{g}_{00}^+(s) u' \right] \delta(x - \langle x \rangle_t) \delta''(v - \langle v \rangle_t) \quad (170)$$

Para analizar el segundo miembro de esta expresión consideremos el desarrollo

$$u'(x) = u'(\langle x \rangle_t) + u''(\langle x \rangle_t)(x - \langle x \rangle_t) + \frac{1}{2!} u'''(\langle x \rangle_t)(x - \langle x \rangle_t)^2 + \dots \quad (171)$$

que introducido en (170) da

$$\begin{aligned} \langle u' \rangle_t - \langle \bar{u}' \rangle_t &= \alpha \int_0^\infty ds \int dx dv \hat{g}_0^+(s) \left\{ u'(\langle x \rangle_t) + u''(\langle x \rangle_t)(x - \langle x \rangle_t) + \dots \right\} \delta(x - \langle x \rangle_t) \delta''(v - \langle v \rangle_t) \\ &= \frac{1}{2} u'''(\langle x \rangle_t) \langle (x - \langle x \rangle_t)^2 \rangle_t + \sum_{n=3}^{\infty} \frac{1}{n!} u^{(n+1)}(\langle x \rangle_t) \langle (x - \langle x \rangle_t)^n \rangle_t \end{aligned} \quad (172)$$

donde hemos tenido en cuenta que $Q^+(t)(x - \langle x \rangle_t) = 0$

Los valores medios $\langle (x - \langle x \rangle_t)^h \rangle_t$ dados por

$$\langle (x - \langle x \rangle_t)^h \rangle_t = \alpha \int_0^\infty ds \int dx dv \left[\hat{g}_0^+(s) (x - \langle x \rangle_t)^h \right] \delta(x - \langle x \rangle_t) \delta''(v - \langle v \rangle_t) \quad (173)$$

son momentos de orden h de la distribución $f(t)$. A continuación vamos a demostrar que se anulan para $h \geq 3$ en el orden α . Con esto pondremos de manifiesto que, en la aproximación Markoviana, los cumulantes de orden superior al segundo corresponden a potencias superiores de α .

De la definición de \mathcal{D}_0^+ y $Q^+(t)$ se deduce que

$$\begin{aligned} \mathcal{D}_0^+ Q^+(t) G &= v \left[\frac{\partial G}{\partial x} - \left(\frac{\partial G}{\partial x} \right)_{\substack{x = \langle x \rangle_t \\ v = \langle v \rangle_t}} \right] \\ - [u'(x) + \gamma v] \left[\frac{\partial G}{\partial v} - \left(\frac{\partial G}{\partial v} \right)_{\substack{x = \langle x \rangle_t \\ v = \langle v \rangle_t}} \right] &= \mathcal{D}_0^+ [G - G_2(x, v)] \end{aligned} \quad (174)$$

Donde $G_L(x, v)$ viene dado por

$$G_L(x, v) = \left(\frac{\partial G}{\partial x} \right)_{\substack{x=\langle x \rangle_t \\ v=\langle v \rangle_t}} x + \left(\frac{\partial G}{\partial v} \right)_{\substack{x=\langle x \rangle_t \\ v=\langle v \rangle_t}} v \quad (175)$$

Actuando con $\mathcal{P}^+(t)$ sobre (174) resulta

$$\begin{aligned} \mathcal{P}^+(t) \mathcal{D}_0^+ Q^+(t) G &= (x - \langle x \rangle_t) \left[v \frac{\partial^2 G}{\partial x^2} - (u'(x) + \gamma v) \frac{\partial^2 G}{\partial x \partial v} \right]_{x=\langle x \rangle_t, v=\langle v \rangle_t} \\ &+ (v - \langle v \rangle_t) \left[v \frac{\partial^2 G}{\partial x \partial v} - (u'(x) + \gamma v) \frac{\partial^2 G}{\partial v^2} \right]_{x=\langle x \rangle_t, v=\langle v \rangle_t} \quad (176) \end{aligned}$$

Expresiones de este tipo son las que aparecen dentro de la integral temporal de (172) que, recordemos, han de evaluarse en el orden cero de α . Pero en este orden $\langle x \rangle_t, \langle v \rangle_t$ vienen determinadas por (168) y (169). Por otro lado, la hipótesis Markoviana implica que, dentro del integrando, se cumple que

$$t < \langle v \rangle_t \approx 0 \quad \text{y} \quad t [u'(\langle x \rangle_t) + \gamma \langle v \rangle_t] \approx 0 \quad \text{para} \quad t < t_f \quad (177)$$

anulándose el integrando para $t > t_f$

Por lo tanto, la expresión (176) da una contribución nula cuando se introduce en (172). Si consideramos el desarrollo

$$\hat{Q}^+(s) = 1 + s \mathcal{D}_0^+ Q^+(t) + \frac{s^2}{2!} \mathcal{D}_0^+ Q^+(t) \mathcal{D}_0^+ Q^+(t) + \dots \quad (178)$$

el resultado que acabamos de obtener implica que se pueden eliminar todos los $Q^+(t)$ excepto el primero que aparece por la derecha de cada sumando. Es decir,

$$\begin{aligned} \hat{g}_0^+(s) G &= \left[1 + s \mathcal{D}_0^+ Q^+(t) + \frac{s^2}{2!} \mathcal{D}_0^+ \mathcal{D}_0^+ Q^+(t) + \dots \right] G \\ &= e^{s \mathcal{D}_0^+} [G - G_L(x, v)] + G_L(x, v) \end{aligned} \quad (179)$$

Si tomamos $G = (x - \langle x \rangle_\xi)^h$ es $G_L(x, v) = 0$ y resulta de (173):

$$\begin{aligned} \langle (x - \langle x \rangle_\xi)^h \rangle_t &= \alpha \int_0^\infty ds \int dx dv \left[e^{s \mathcal{D}_0^+} (x - \langle x \rangle_\xi)^h \right] \delta(x - \langle x \rangle_\xi) \delta''(v - \langle v \rangle_\xi) \\ &= \alpha \int_0^\infty ds \left[\frac{\partial^2}{\partial v^2} e^{s \mathcal{D}_0^+} (x - \langle x \rangle_\xi)^h \right]_{\substack{x = \langle x \rangle_\xi \\ v = \langle v \rangle_\xi}} \end{aligned} \quad (180)$$

El paso de la primera a la segunda igualdad se realiza usando las propiedades de la distribución de Dirac y de sus derivadas.

Analicemos los distintos términos del desarrollo de $e^{s \mathcal{D}_0^+}$

$$\mathcal{D}_0^+ (x - \langle x \rangle_\xi)^h = h v (x - \langle x \rangle_\xi)^{h-1}$$

$$\mathcal{D}_0^{+2} (x - \langle x \rangle_\xi)^h = h(h-1) v^2 (x - \langle x \rangle_\xi)^{h-2} - (u'(x) + \gamma v) h (x - \langle x \rangle_\xi)^{h-1}$$

$$\mathcal{D}_0^{+3} (x - \langle x \rangle_\xi)^h = h(h-1)(h-2) v^3 (x - \langle x \rangle_\xi)^{h-3} - (u'(x) + \gamma v) 2h(h-1) (x - \langle x \rangle_\xi)^{h-2}$$

$$- [\mathcal{D}_0^+ (u'(x) + \gamma v)] h (x - \langle x \rangle_\xi)^{h-1} - (u'(x) + \gamma v) h v (x - \langle x \rangle_\xi)^{h-1}$$

Teniendo en cuenta que a todas estas expresiones al introdu-

círculos en (180) hay que aplicarles el operador $\frac{\partial^2}{\partial v^2}$ por la izquierda, así como la relación (177), se ve que todos los términos son cero si $h \geq 3$. Esto es,

$$\langle (x - \langle x \rangle_t)^h \rangle_t = 0 \quad \text{para } h \geq 3 \quad (181)$$

A partir de este resultado y de (166), (167) y (171) se encuentran las ecuaciones renormalizadas hasta el orden α ,

$$\frac{d}{dt} \langle x \rangle_t = \langle v \rangle_t \quad (182)$$

$$\frac{d}{dt} \langle v \rangle_t = -\gamma \langle v \rangle_t - U'(\langle x \rangle_t) - \frac{1}{2} U'''(\langle x \rangle_t) \langle \langle x^2 \rangle \rangle_t \quad (183)$$

La expresión $\langle \langle x^2 \rangle \rangle_t = \langle (x - \langle x \rangle_t)^2 \rangle_t$ es como mínimo de orden α . Este cumulante da cuenta del efecto de las fluctuaciones en la aproximación Markoviana. Observemos que la renormalización se debe a la no linealidad de $U'(x)$. Si la fuerza externa fuese lineal las fluctuaciones no influirían en absoluto en la evolución dinámica de los valores medios.

Tratemos de encontrar a continuación una expresión para los cumulantes. Directamente a partir de la ecuación de Fokker-Planck se obtiene

$$\frac{d}{dt} \langle \langle x^2 \rangle \rangle_t = 2 \langle \langle xv \rangle \rangle_t \quad (184)$$

$$\frac{d}{dt} \langle \langle xv \rangle \rangle_t = \langle \langle v^2 \rangle \rangle_t - \gamma \langle \langle xv \rangle \rangle_t - \langle (x - \langle x \rangle_t) U'(x) \rangle_t \quad (185)$$

$$\frac{d}{dt} \langle\langle v^2 \rangle\rangle_t = -2 \langle (v - \langle v \rangle_t) u'(x) \rangle_t - 2\gamma \langle\langle v^2 \rangle\rangle_t + 2\alpha \quad (186)$$

donde

$$\langle\langle xv \rangle\rangle_t = \langle xv \rangle_t - \langle x \rangle_t \langle v \rangle_t \quad (187)$$

$$\langle\langle v^2 \rangle\rangle_t = \langle v^2 \rangle_t - \langle v \rangle_t^2 \quad (188)$$

Ahora bien

$$\langle (x - \langle x \rangle_t) u'(x) \rangle_t = \alpha \int_0^\infty ds \int dx dv \left[\hat{g}_0^{+(s)}(x - \langle x \rangle_t) u(x) \right] \delta(x - \langle x \rangle_t) \delta''(v - \langle v \rangle_t) \quad (189)$$

Usando nuevamente el desarrollo (172) y el resultado obtenido para los cumulantes nos queda, en el primer orden en α

$$\langle (x - \langle x \rangle_t) u'(x) \rangle_t = u''(\langle x \rangle_t) \langle\langle x^2 \rangle\rangle_t \quad (190)$$

Analogamente se obtiene que

$$\langle (v - \langle v \rangle_t) u'(x) \rangle_t = u''(\langle x \rangle_t) \langle\langle xv \rangle\rangle_t \quad (191)$$

con lo que resulta que los cumulantes satisfacen el sistema cerrado de ecuaciones lineales

$$\frac{d}{dt} \langle\langle x^2 \rangle\rangle_t = 2 \langle\langle xv \rangle\rangle_t \quad (192)$$

$$\frac{d}{dt} \langle\langle xv \rangle\rangle_t = -U''(\langle x \rangle_t) \langle\langle x^2 \rangle\rangle_t - \gamma \langle\langle xv \rangle\rangle_t + \langle\langle v^2 \rangle\rangle_t \quad (193)$$

$$\frac{d}{dt} \langle\langle v^2 \rangle\rangle_t = -2U''(\langle x \rangle_t) \langle\langle xv \rangle\rangle_t - 2\gamma \langle\langle v^2 \rangle\rangle_t + 2\alpha \quad (194)$$

donde $\langle x \rangle_t$ es la solución de las ecuaciones macroscópicas (168) y (169).

El conjunto de ecuaciones para los valores medios y los cumulantes que hemos obtenido son equivalentes a las obtenidas por los métodos fenomenológicos de van Kampen y de Kubo²⁷⁾. A consecuencia de la no linealidad del sistema, las fluctuaciones y los valores medios evolucionan influenciándose mutuamente. No es posible deslindar la evolución de las fluctuaciones de la evolución de los valores medios, ni viceversa.

En la llamada aproximación lineal o Gaussiana de los sistemas no lineales, lo que se hace es desprestigiar el efecto de las fluctuaciones sobre la evolución de los valores medios. Pero incluso en tal aproximación, la evolución de los cumulantes en un sistema descrito por una ecuación de Fokker-Planck lineal es distinta de la evolución de los mismos en un sistema no lineal. En aquél, los cumulantes son independientes del estado macroscópico y dependen sólo de la magnitud de la constante de difusión, mientras que en éstos, el estado macroscópico influye sobre los cumulantes a través de la no linealidad de la fuerza externa.

Nuestro esquema de aproximación se basa en la hipótesis Markoviana (159) que puede parecer demasiado fuerte, Sin embargo los siguientes comentarios han de tenerse en cuenta.

(1) La hipótesis se hace sobre las fluctuaciones alrededor del comportamiento renormalizado y no sobre la evolución que el sistema tendría si no hubiera fluctuaciones. Esta es una diferencia importante con otros métodos.

(2) Es claro que, incluso para situaciones estables, la hipótesis sólo se cumple para cierta clase de fluctuaciones iniciales, como ya hemos señalado anteriormente.

(3) En cualquier caso, la hipótesis Markoviana está implícita en otras teorías menos fundamentales, que han resultado ser muy útiles en cálculos explícitos. El hecho de que nuestras ecuaciones de evolución coincidan con estas teorías no es sorprendente en absoluto, ya que en el límite de sistemas muy grandes, que es considerado, por ejemplo, en la demostración de Suzuki de la propiedad de extensividad, las fluctuaciones alrededor del valor medio, es de esperar que sean pequeñas y de corta duración.

(4) Sin embargo, de acuerdo con la teoría desarrollada en esta memoria, las ecuaciones de transporte son válidas después de un (corto) período de tiempo transitorio. Esto significa que, en general, las condiciones iniciales que se deben considerar al resolver las ecuaciones de transporte renormalizadas no son las condiciones iniciales reales del sistema, sino ciertas condiciones post-iniciales. La situación es análoga a la que se presenta en la Teoría Cinética de los Gases.

CONCLUSIONES

1. Hemos realizado una revisión crítica de las principales teorías estocásticas existentes para el estudio de fenómenos de transporte en sistemas no lineales. En particular, se han analizado las teorías de Zwanzig (basada en un desarrollo alrededor del equilibrio), van Kampen (basada en una extensión al no equilibrio del teorema del límite central) y Kubo (basada en una hipótesis de extensividad). Aunque las teorías coinciden cuando se reducen a un límite común, su justificación sólo es posible dentro de un marco más fundamental.
2. Utilizando un modelo sencillo, hemos demostrado como en ciertos casos un sistema alejado del equilibrio puede describirse mediante una ecuación de Langevin no lineal. Esta ecuación la hemos deducido a partir de una descripción Hamiltoniana del sistema. También hemos realizado un estudio paralelo para la ecuación de Fokker-Planck.
3. Una vez justificado el uso de la ecuación de Fokker-Planck, hemos abordado el problema de obtener a partir de ella ecuaciones renormalizadas de transporte para las variables relevantes del sistema. Siguiendo las ideas implícitas en los trabajos de van Kampen y Kubo, hemos introducido un estado de referencia correspondiendo a un estado sin fluctuaciones. El estado real del sistema se ha expresado entonces en una forma perturbativa alrededor del estado de referencia, utilizando para ello técnicas de operadores de proyección dependientes del tiempo.
4. La ecuación formal y exacta obtenida por el procedimiento anterior se ha particularizado para el límite de rápido decaimiento de las fluctuaciones y un cierto tipo de condiciones iniciales. La ecuación resultante es Markoviana y cerrada en

las variables relevantes, es decir, se trata de una verdadera ecuación de transporte.

5. A fin de comparar con las teorías fenomenológicas se han considerado los primeros ordenes de la ecuación de transporte en la constante de difusión del sistema. Los resultados obtenidos concuerdan con los que se obtienen utilizando las teorías de van Kampen y Kubo. Una conclusión importante de ello es que, al contrario de lo que han mantenido algunos autores, dichas teorías asumen de un modo implícito un límite Markoviano y unas ciertas propiedades de las condiciones iniciales.

6. En las proximidades de un punto crítico es de esperar que el desarrollo en la constante de difusión no sea lícito. Sin embargo, es posible que el límite de Markovianización siga llevando a resultados relevantes. En cualquier caso, creemos que nuestra ecuación formal de evolución constituye el punto de partida adecuado para la obtención de ecuaciones renormalizadas de evolución en cada una de las situaciones posibles.

7. A pesar de lo dicho en el párrafo anterior, no hay que olvidar la posibilidad de modificar el estado de referencia. Este puede ser el camino para entender sobre una base microscópica la denominada aproximación de Smoluchowski, basada en una separación de las variables del sistema en dos grupos, caracterizados por tiempos de relajación de distintos ordenes de magnitud.

REFERENCIAS

1. E.W. Montroll and W.W. Badger, Introduction to Quantitative Aspects of Social Phenomena, Gordon and Breach, New York, (1974).
B.J. West, Mathematical Models as a Tool for the Social Sciences, Gordon and Breach, New York, (1980).
H.Haken, Synergetics, Springer-Verlag, Berlin, (1977).
G. Nicolis and I. Prigogine, Self-Organization in Non-equilibrium Systems, Wiley, New York, (1977).
2. J.J. Brey, R. Zwanzig and J.R. Dorfman, Physica 109A (1981)425.
3. J.J.Brey, en Systems far from Equilibrium. Proceedings Sitges 1980 Springer-Verlag, Berlin, (1980) p. 244.
4. L. Onsager and S. Machlup, Phys. Rev. 91 (1953)1505, 1512.
R.F. Fox and G.E. Uhlenbeck, Phys. of Fluids 13 (1970) 1893,2881.
R.F. Fox, Phys. Reports 48 (1978) 179.
L.D. Landau and E. M. Lifshitz, Fluid Dynamics, Pergamon, Oxford, (1959) Chapter 17.
L.D. Landau and E.M. Lifshitz, Electrodynamics of Continuous Media, Pergamon, Oxford (1960) Chapter 13.
5. H. Mori, Prog.Theor. Phys. 34 (1965) 399.
6. R.F. Fox, J. Math. Phys. 19 (1978)1993.
7. S. Chandrasekhar, Rev. of Mod. Phys. 15 (1943) 1.
M.W. Chang and G.E. Uhlenbeck, Rev. of Mod. Phys. 17 (1945) 323.
8. M.S. Green, J. Chem. Phys. 20 (1952) 1281.
H. Grabert and M.S. Green, Phys. Rev. 19A (1979) 1747.

9. R. Zwanzig, Phys. Rev. 124 (1961) 983
R. Zwanzig en Systems far from Equilibrium, Proceedings Sitges 1980. Springer-Verlag, Berlin (1980), p. 198.

10. J.J. Brey and M. Morillo, Nuovo Cimento, pendiente de publicación.

11. K. Lindenberg and V. Seshadri, Physica 109A (1981) 483

12. W. Pauli, Probleme der Modernen Physik, Hirzel, Leipzig, 1928
L. van Hove, Physica 23 (1957) 441
S. Nakajima, Prog. Theor. Phys. 20 (1958) 948
R. Zwanzig, J. Chem. Phys. 33 (1960) 1338
E. W. Montroll, Fundamental Problems in Statistical Mechanics ed. E. Cohen, North-Holland, Amsterdam (1962)
R. Jancel, Foundations of Classical and Quantum Statistical Mechanics, Pergamon, (1963).
F. Haake, Springer Tracts in Modern Physics Vol.66, Springer, Berlín, (1973).

13. R. Zwanzig, K.S.J. Nordholm and W. Mitchell, Phys. Rev. 5A (1972) 2680.
K.S.J. Nordholm and R. Zwanzig, J. Stat. Phys. 11 (1974) 143; 13 (1975) 347.

14. N.G. van Kampen, Fluctuation Phenomena in Solids, ed. R. Burgess, Academic Press, New York, 1965
N.G. van Kampen, Adv. Chem. Phys. 34 (1976) 245
N.G. van Kampen, Stochastic Processes in Physics and Chemistry, North-Holland, (1981).

15. R. Kubo, IUPAC Conf. on Statistical Mechanics, Univ. Chicago, (1971)
R. Kubo, K. Matsuo and K. Kitahara, J. Stat. Phys. 9 (1973) 51.

16. M. Suzuki, Order and Fluctuations in Equilibrium and Non-Equilibrium Statistical Mechanics, Wiley, New York, (1981) p. 299.
17. M. Bixon and R. Zwanzig, J. Stat. Phys. 3 (1971) 245.
18. J. Keizer, J. Chem. Phys. 63 (1975) 398.
19. A. Einstein, Investigations on the theory of the Brownian movement, Dover, New York (1956).
20. N.G. van Kampen, Phys. Reports 24C (1976) 173.
21. M. Bixon and R. Zwanzig, Phys. Rev. 187 (1969) 267.
22. R.F. Fox, J. Math. Phys. 19 (1978) 1993.
23. J.J. Brey, J.R. Dorfman and R. Zwanzig, pendiente de publicación.
24. R.F. Fox, Supp. Prog. Theor. Phys. 64 (1978) 50.
25. J.J. Brey, J.M. Casado and M. Morillo, Phys. Lett. A pendiente de publicación.
J.J. Brey, M. Morillo and J.M. Casado, Physica A, pendiente de publicación.
26. H.T. Davis, Introduction to Nonlinear Differential and Integral Equations, Dover, New York (1962).
27. R.F. Rodriguez and N.G. van Kampen, Physica 85A(1976) 347
28. H. Mori and H. Fujisaka, Prog. Theor. Phys. 49(1972) 764
H. Mori, H. Fujisaka and H. Shigematsu, Prog. Theor. Phys. 51 (1974) 109.
29. G.W. Ford, M. Kac and P. Mazur, J. Math. Phys. 6 (1965) 504.
30. R. Zwanzig, J. Stat. Phys. 9 (1973) 215.
31. N.G. van Kampen, J. Stat. Phys. 11 (1974) 475.

32. K. Lindenberg and V. Seshadri, *Physica* 109A (1981) 483.
33. P. Resibois, *Electrolyte Theory*, Harper and Row, New York (1968).
34. P. Mazur and I. Oppenheim, *Physica* 50 (1970) 241.
35. J. Albers, J. Deutch and I. Oppenheim, *J. Chem. Phys.* 54 (1970) 3541.
36. P. Resibois and M. de Leener, *Classical Kinetic Theory of Fluids*, Wiley, New York, (1977).
37. H. Grabert and W. Weidlich, *Phys. Rev.* 21A (1980) 2147.
38. B. Robertson, *Phys. Rev.* 144 (1966) 151; 160 (1967) 175.
 R. Piccirelli, *Phys. Rev.* 175 (1968) 77.
 K. Kawasaki and J.D. Gunton, *Phys. Rev.* 8A (1973) 2048.
 M.H. Ernst, E.H. Hauge and J.M.J. van Leeuwen, *J. Stat. Phys.* 15 (1976) 273.
 I. Oppenheim and R.D. Levine, *Physica* 99A (1979) 383.
39. J.J. Brey, *J. Stat. Phys.* , pendiente de publicación.

UNIVERSIDAD DE SEVILLA
FACULTAD DE CIENCIAS FISICAS

Reunido el Tribunal integrado por los abajo firmantes en el día de la fecha para juzgar la Tesis Doctoral de

D. Manuel Morillo Buzón
titulada "Efecto de las Fluctuaciones sobre las Ecuaciones de Transporte en Sistemas No lineales"

acordó otorgarle la calificación de Sobresaliente cum Laude

Sevilla, 21 de Septiembre

1.982

El Vocal,

El Vocal,

El Vocal,

El Presidente.

El Secretario,

El Doctorado,

Ruano

H. García

Manuel Morillo Buzón