



Facultad de Física

TRABAJO FIN DE GRADO EN FÍSICA

Curso académico: 2016-2017

**Introducción a las descripciones de Langevin y  
Fokker-Planck: Movimiento browniano**

Autor: Francisco Javier Martín Sierra

Tutores: Prof. D. Antonio Prados Montaña  
Prof. D. Carlos A. Plata Ramos

# Índice general

<b>1. Resumen, objetivos y metodología</b>	<b>3</b>
1.1. Resumen . . . . .	3
1.2. Objetivos y metodología . . . . .	3
<b>2. Procesos estocásticos y procesos de Markov</b>	<b>5</b>
2.1. Introducción . . . . .	5
2.2. Procesos estocásticos. Definiciones básicas . . . . .	6
2.3. Funciones de distribución. La probabilidad de transición . . . . .	8
2.4. Procesos de Markov. La ecuación de Chapman-Kolmogorov . . . . .	10
2.5. Procesos de Markov y movimiento browniano . . . . .	12
<b>3. La ecuación maestra. Procesos de un paso</b>	<b>14</b>
3.1. Introducción . . . . .	14
3.2. Obtención de la ecuación maestra . . . . .	15
3.3. Procesos de un paso . . . . .	16
3.4. Camino aleatorio . . . . .	18
3.5. Solución estacionaria para procesos de un paso . . . . .	20
3.6. Solución de equilibrio para procesos de un paso . . . . .	21
<b>4. La ecuación de Fokker-Planck</b>	<b>24</b>
4.1. Introducción . . . . .	24
4.2. Deducción de la ecuación de Fokker-Planck y solución de equilibrio . . . . .	24
4.3. Determinación de los coeficientes $A(y)$ y $B(y)$ de la ecuación de Fokker-Planck	27
4.4. Aplicación de la ecuación de Fokker-Planck a la trayectoria en el movimiento browniano . . . . .	30
4.5. Aplicación de la ecuación de Fokker-Planck a la velocidad en el movimiento browniano. La partícula de Rayleigh . . . . .	33

<b>5. El enfoque de Langevin</b>	<b>35</b>
5.1. La ecuación de Langevin . . . . .	35
5.2. El carácter estocástico de la ecuación de Langevin. Teorema de fluctuación-disipación . . . . .	36
5.3. Relación con la ecuación de Fokker-Planck . . . . .	39
<b>6. Resultados numéricos</b>	<b>41</b>
6.1. Introducción . . . . .	41
6.2. Ecuación adimensional y algoritmo numérico . . . . .	41
6.3. Resultados . . . . .	42
<b>7. Conclusiones</b>	<b>46</b>

# Capítulo 1

## Resumen, objetivos y metodología

### 1.1. Resumen

El movimiento browniano fue descubierto en 1827 por el botánico Robert Brown mientras realizaba el estudio de formas de vida microscópicas [1]. Observó cómo partículas de polen contenidas en agua realizaban movimientos erráticos. Brown descartó la posibilidad de que las mismas tuviesen vida propia al observar cómo el movimiento se repetía en inclusiones de agua atrapadas en cuarzo durante siglos. Concluyó, por tanto, que este fenómeno describía un proceso físico y no biológico. En 1905, Albert Einstein presenta su artículo «Sobre el movimiento de partículas suspendidas en líquidos estacionarios bajo el prisma de la teoría cinética» [2], donde explica cómo el movimiento que Brown había observado podía ser el resultado de las colisiones de las moléculas de agua con la partícula de polen. Este artículo sirvió como prueba de la estructura discontinua de la materia, verificada por Jean Perrin en 1908 [3].

El movimiento browniano es, al igual que muchos otros fenómenos físicos donde interviene una magnitud aleatoria, un proceso estocástico, de ahí el movimiento errático de la partícula, y, como veremos, es de vital importancia la inclusión de las fluctuaciones en su estudio. La ecuación de Fokker-Planck y Langevin permiten la incorporación de estas fluctuaciones a la descripción macroscópica de un sistema, trasladándonos a lo que denominamos descripción mesoscópica del mismo. La descripción mesoscópica permite el análisis de las características dinámicas del sistema sin necesidad de recurrir a una complicada descripción microscópica [1].

### 1.2. Objetivos y metodología

El objetivo principal del presente trabajo es acercarnos a las descripciones de Fokker-Planck y Langevin de los procesos estocásticos, particularizando para el caso de la posición

y velocidad de la partícula browniana.

Describiremos inicialmente qué es un proceso estocástico y cuáles son sus principales características. Definiremos una clase particular de procesos estocásticos denominados procesos de Markov y la vital importancia de las escalas de tiempo en éstos. El estudio de los procesos de Markov nos llevará a la ecuación maestra, a partir de la cual obtendremos, como un caso límite, la ecuación de Fokker-Planck, que nos permite establecer una descripción matemática del proceso estocástico a partir del simple conocimiento físico del problema. A partir de la ecuación de Fokker-Planck, estableceremos una importante conexión entre magnitudes correspondientes a la descripción del equilibrio y a la descripción dinámica de los sistemas: las magnitudes que causan las fluctuaciones, son responsables a su vez de la tendencia al equilibrio (teorema de fluctuación-disipación). Finalmente trataremos el enfoque de Langevin, el cual consiste básicamente en incorporar a la ecuación macroscópica, como término adicional, el efecto de las fluctuaciones. Este procedimiento, que nos llevará a la ecuación de Langevin, es, como veremos, sencillo y muy intuitivo y suele constituir el punto de partida del estudio de las fluctuaciones en muchos sistemas físicos. A continuación, realizaremos simulaciones numéricas de lo expuesto de forma analítica en los capítulos precedentes para comparar con las predicciones teóricas. En el capítulo final expondremos las principales conclusiones que se extraen del trabajo.

# Capítulo 2

## Procesos estocásticos y procesos de Markov

### 2.1. Introducción

En física, se intentan establecer relaciones matemáticas entre las distintas magnitudes relevantes de cada problema a tratar, esto es, establecer leyes físicas. Estas magnitudes relevantes se representan normalmente por funciones que, en ocasiones, varían de forma rápida y aleatoria en el tiempo. Estas variaciones se denominan fluctuaciones, y son una dificultad añadida, por lo que se hace necesario promediar o «suavizar» de alguna manera el comportamiento de dichas magnitudes fluctuantes.

Una primera forma de conseguir dicho objetivo es promediar el comportamiento de estas funciones en pequeños intervalos de tiempo, de manera que obtengamos un cierto valor promedio representativo de esta gama de valores. Un posible ejemplo lo constituye un gas encerrado en un recinto. Las moléculas del gas interactúan con las paredes del mismo, de forma que la presión registrada sobre las mismas puede ser obtenida a partir del promedio de dichas interacciones, las cuales son numerosas y no siguen ningún patrón previsible, esto es, son aleatorias. No obstante, si promediamos en cierto intervalo de tiempo adecuadamente elegido, podemos conseguir que esta presión fluctuante se transforme en una magnitud que evoluciona de manera suave en el tiempo y que por tanto mantiene una relación simple y bien definida con otras magnitudes del sistema (Ley de Boyle). Otro ejemplo lo constituyen las pequeñas variaciones de la corriente eléctrica en un circuito y que, de igual forma, promediadas en el tiempo pueden dar lugar a un valor bien definido que, al relacionarse con otras magnitudes, nos lleva a la Ley de Ohm. Señales sísmicas, de telecomunicaciones, procesos de desintegración nuclear de un isótopo radiactivo, reacciones químicas para la formación o destrucción de algún compuesto, o variaciones de los índices bursátiles constituyen otros

ejemplos, entre muchos, de este tipo de sistemas en que es necesario «suavizar» de alguna manera las fluctuaciones con objeto de obtener relaciones físicas sencillas, manejables y predictivas entre las magnitudes relevantes. Las variaciones de velocidad y posición de una partícula browniana en el seno de un fluido también constituyen otros ejemplos de magnitudes fluctuantes y serán la parte fundamental del presente trabajo.

Promediar sobre un intervalo de tiempo es, como se ha dicho anteriormente, una posible manera de tratar las fluctuaciones. Otra forma de abordar el problema es definir un conjunto de funciones dependientes de una o varias variables aleatorias y establecer promedios en base a las distribuciones de probabilidad de éstas para cada tiempo. Por ejemplo, en el caso de la partícula browniana en el seno de un fluido, podemos medir la velocidad continuamente y promediar en intervalos de tiempo pequeños de forma que obtengamos la evolución de la velocidad en un intervalo de tiempo mayor como una sucesión de estos resultados. Esto constituiría la primera de las formas expuestas. La segunda se conseguiría tomando un conjunto o «colectivo» de sistemas con una partícula browniana y registrando la velocidad de la partícula en todos los sistemas cada cierto intervalo de tiempo. Posteriormente, promediaríamos sobre todos los sistemas. Una alternativa más práctica a este último enfoque sería tomar un sólo sistema con una única partícula y registrar la velocidad en distintos intervalos de tiempo. Cada medida en estos intervalos podría considerarse como la medida sobre un sistema físico idéntico pero separado, siempre y cuando, claro está, pueda considerarse que el comportamiento de la partícula en un instante dado no está condicionado por el comportamiento en el instante previo.

## 2.2. Procesos estocásticos. Definiciones básicas

En base a lo expuesto en la sección 2.1, podemos definir un proceso estocástico como una función dependiente de una variable aleatoria y del tiempo, es decir:

$$Y_X(t) = f(X, t), \tag{2.1}$$

donde  $X$  representa la variable aleatoria y  $t$  el tiempo. Si  $X$  toma uno de los posibles valores de su espacio muestral,  $x$ ,  $Y_X(t)$  quedará entonces como una función exclusivamente del tiempo denominada realización o trayectoria del proceso estocástico:

$$Y_X(t) = Y_x(t) = Y(x, t). \tag{2.2}$$

Al igual que con una variable aleatoria independiente del tiempo, podemos obtener los momentos de un proceso estocástico. Así el valor medio vendría dado por:

$$\langle Y(t) \rangle = \int Y_X(t) P_X(x) dx. \quad (2.3)$$

donde  $P_X(x)dx$  representa la probabilidad de que la variable  $x$  tome un valor comprendido entre  $x$  y  $x + dx$ .

De forma general, el momento de orden  $n$  para  $n$  valores de la variable temporal se define como

$$\langle Y(t_1)Y(t_2) \cdots Y(t_n) \rangle = \int Y_X(t_1)Y_X(t_2) \cdots Y_X(t_n) P_X(x) dx. \quad (2.4)$$

Es de especial interés la función de correlación temporal,

$$\langle \langle Y(t_1)Y(t_2) \rangle \rangle = \langle Y(t_1)Y(t_2) \rangle - \langle Y(t_1) \rangle \langle Y(t_2) \rangle. \quad (2.5)$$

Si  $\langle \langle Y(t_1)Y(t_2) \rangle \rangle = 0$  se dice que los valores del proceso estocástico en los instantes de tiempo  $t_1$  y  $t_2$  no están correlacionados.

Si el proceso es invariante frente a un desplazamiento temporal, es decir, si podemos añadir una constante de tiempo  $\tau$  a todas las variables temporales, sin que el proceso se vea afectado, se dice que el proceso estocástico es estacionario. Explícitamente:

$$\langle Y(t_1 + \tau)Y(t_2 + \tau) \cdots Y(t_n + \tau) \rangle = \langle Y(t_1)Y(t_2) \cdots Y(t_n) \rangle, \quad \forall \tau. \quad (2.6)$$

Es obvio, que si todo el proceso se traslada por igual en el tiempo sin sufrir alteraciones, su valor medio tampoco se verá afectado,

$$\langle Y(t + \tau) \rangle = \langle Y(t) \rangle = \langle Y \rangle, \quad (2.7)$$

que es, por tanto, independiente del tiempo. Podemos restar  $\langle Y \rangle$  a cualquier valor de  $Y(t)$ ,

$$\tilde{Y}(t) = Y(t) - \langle Y \rangle. \quad (2.8)$$

Nótese que el valor medio de  $\tilde{Y}(t)$ , que denominamos función desplazada, es nulo, de modo que  $\tilde{Y}(t)$  fluctúa en torno a 0, y se denomina proceso de media cero.

Calculamos la función de correlación para esta función desplazada:

$$\begin{aligned} \langle \tilde{Y}(t_1)\tilde{Y}(t_2) \rangle &= \langle [Y(t_1) - \langle Y \rangle] \cdot [Y(t_2) - \langle Y \rangle] \rangle \\ &= \langle Y(t_1)Y(t_2) \rangle - \langle Y \rangle^2. \end{aligned} \quad (2.9)$$

La función de correlación depende del intervalo entre los dos instantes de tiempo, es decir,

$$\langle\langle Y(t_1)Y(t_2) \rangle\rangle = f(|t_1 - t_2|). \quad (2.10)$$

Habitualmente puede encontrarse un intervalo de tiempo  $\tau_c$  tal que la función de autocorrelación es cero (o prácticamente cero) para  $|t_1 - t_2| > \tau_c$ ; este intervalo  $\tau_c$  se denomina tiempo de autocorrelación. Como veremos más adelante,  $\tau_c$  es de vital importancia a la hora de determinar si el proceso, dependiendo de la variable elegida, es un proceso de Markov o no.

Debemos resaltar que un proceso estrictamente estacionario, tal y como se ha definido, no existe en la naturaleza. No obstante, existen procesos que pueden describirse con muy buena aproximación como estacionarios, cuando el proceso considerado tiene una duración claramente mayor que la duración característica de la evolución de la variable en estudio. En particular es necesario que la duración del proceso sea mucho mayor que el tiempo de autocorrelación; esto es una condición necesaria para que se pierda la «memoria» de instantes anteriores, condición de gran importancia, como veremos más adelante, para poder considerar un proceso estocástico como proceso de Markov, sección 2.4.

### 2.3. Funciones de distribución. La probabilidad de transición

La función  $Y_X(t)$  es una función estocástica, pues toma valores dependientes de la variable aleatoria  $X$ . Podemos definir entonces una densidad de probabilidad propia para  $Y_X(t)$  como sigue:

$$P_1(y, t) = \int \delta[y - Y_X(t)] P_X(x) dx. \quad (2.11)$$

$P_1(y, t)dy$  representa, por tanto, la probabilidad de que, en el instante de tiempo  $t$ , la función estocástica  $Y_X(t)$  tome un valor comprendido entre  $y$  e  $y + dy$ . El subíndice 1 simplemente marca el número de variables con las que estamos tratando. De manera análoga, podemos evaluar la densidad de probabilidad conjunta de que  $Y_X(t)$  tome los valores  $y_1$  en el tiempo  $t_1$ ,  $y_2$  en  $t_2$ , y así sucesivamente hasta tomar  $y_n$  en  $t_n$ , mediante

$$P_n(y_1, t_1; y_2, t_2; \dots; y_n, t_n) = \int \prod_{i=1}^n \delta[y_i - Y_X(t_i)] P_X(x) dx. \quad (2.12)$$

Dada una distribución de probabilidad para  $X$ ,  $P_X(x)$ , se obtiene una jerarquía infinita de funciones de probabilidad para  $P_n$  ( $n = 1, 2, \dots$ ). A partir de estas densidades de probabilidad conjunta es posible, por tanto, calcular cualquiera de los momentos de  $Y_X(t)$  según:

$$\langle Y(t_1)Y(t_2)\cdots Y(t_n)\rangle = \int y_1 y_2 \cdots y_n P_n(y_1, t_1; y_2, t_2; \dots; y_n, t_n) dy_1 dy_2 \cdots dy_n. \quad (2.13)$$

Si analizamos esta jerarquía de funciones podemos comprobar que verifican las siguientes cuatro condiciones de consistencia:

1.  $P_n \geq 0$ . Lo cual es obvio para cualquier densidad de probabilidad definida como tal.
2.  $P_n$  es invariante ante un intercambio de cualquier pareja de valores  $\{y_m, t_m\}$  y  $\{y_n, t_n\}$ .
3.  $\int P_n(y_1, t_1; y_2, t_2; \dots; y_{n-1}, t_{n-1}; y_n, t_n) dy_n = P_{n-1}(y_1, t_1; y_2, t_2; \dots; y_{n-1}, t_{n-1})$ .
4.  $\int P_1(y_1, t_1) dy_1 = 1$ .

Kolmogorov demostró que el cumplimiento de estas cuatro condiciones identifica de manera única un proceso estocástico, de forma equivalente a como se definió en (2.1). Es de especial interés la condición tercera, que nos permite prescindir de un número finito de funciones  $P_n$  sin pérdida de información.

Tal y como hemos visto, un proceso estocástico supone, de manera resumida, una evolución o cambio temporal de un sistema que está controlado por una o más variables estocásticas intrínsecas al mismo. Podemos entonces visualizar el mismo como una secuencia de estados dependientes de la variable estocástica en cuestión. Por tanto, cuando el sistema se sitúa en uno de estos estados accesibles, podemos intuir que en el siguiente intervalo temporal tendrá cierta probabilidad de evolucionar hacia cada uno de los siguientes estados posibles. En otras palabras, si en el tiempo  $t_1$  el sistema se sitúa en un estado  $y_1$ ,  $Y_X(t_1) = y_1$ , existirá una cierta probabilidad para que en  $t_2$  el sistema se sitúe en  $y_2$ ,  $Y_X(t_2) = y_2$ . De forma alternativa, y de manera equivalente, esta probabilidad puede entenderse como la fracción de todas las trayectorias (o realizaciones) que, habiendo pasado por el estado  $y_1$  en  $t_1$  alcanzan  $y_2$  en  $t_2$ . A esta densidad de probabilidad la denominamos probabilidad de transición o probabilidad condicionada, y la denotamos como  $P_{1|1}(y_2, t_2 | y_1, t_1)$ ,

$$P_{1|1}(y_2, t_2 | y_1, t_1) = \frac{P_2(y_1, t_1; y_2, t_2)}{P_1(y_1, t_1)}. \quad (2.14)$$

Donde el subíndice  $1 | 1$  representa, respectivamente, el número de estados a los que se transita y el número de estados desde los que se realiza la transición (condiciones). Obviamente, si  $y_2$  representa cualquiera de los estados posibles posteriores a  $y_1$ , se verifica la condición de normalización

$$\int P_{1|1}(y_2, t_2 | y_1, t_1) dy_2 = 1. \quad (2.15)$$

La consiguiente generalización sería la probabilidad conjunta de que el sistema, habiendo estado en  $y_1, y_2, \dots, y_k$  en los tiempos  $t_1, t_2, \dots, t_k$  respectivamente, evolucione hacia los estados  $y_{k+1}, y_{k+2}, \dots, y_n$  en los tiempos respectivos  $t_{k+1}, t_{k+2}, \dots, t_n$ ,

$$P_{n-k|k}(y_{k+1}, t_{k+1}; \dots; y_n, t_n | y_1, t_1; \dots; y_k, t_k) = \frac{P_n(y_1, t_1; y_2, t_2; \dots; y_k, t_k; y_{k+1}, t_{k+1}; \dots; y_n, t_n)}{P_k(y_1, t_1; y_2, t_2; \dots; y_k, t_k)}, \quad (2.16)$$

que se conoce como regla de Bayes.

## 2.4. Procesos de Markov. La ecuación de Chapman-Kolmogorov

Habiendo estudiado en las secciones anteriores los procesos estocásticos, pasamos seguidamente a considerar un tipo de proceso estocástico de especial interés en física, el proceso de Markov. Un proceso de Markov es un proceso estocástico que verifica la siguiente propiedad, conocida como propiedad de Markov,

$$P_{1|n-1}(y_n, t_n | y_1, t_1; y_2, t_2; \dots; y_{n-1}, t_{n-1}) = P_{1|1}(y_n, t_n | y_{n-1}, t_{n-1}). \quad (2.17)$$

con  $t_1 < t_2 < \dots < t_n$ ; lo que en palabras puede resumirse como que la probabilidad de transición hacia un estado  $y_n$  en el tiempo  $t_n$  de un sistema que ha estado en tiempos anteriores en otros diversos estados,  $y_1$  en  $t_1$ ,  $y_2$  en  $t_2$ , ... ,  $y_{n-1}$  en  $t_{n-1}$  depende únicamente del estado inmediatamente anterior,  $y_{n-1}$  en  $t_{n-1}$ . Es decir, el proceso evolutivo del sistema sólo guarda «memoria», y por tanto depende únicamente, del estado inmediatamente anterior al estado al que se está transitando; perdiendo toda información de estados previos a éste.

Consideremos un sistema que haya pasado por  $n$  estados en  $n$  tiempos sucesivos y consideremos igualmente que  $t_1 < t_2 < \dots < t_n$ . A partir de (2.16):

$$P_n(y_1, t_1; y_2, t_2; \dots; y_n, t_n) = P_{1|n-1}(y_n, t_n | y_1, t_1; y_2, t_2; \dots; y_{n-1}, t_{n-1}) P_{n-1}(y_1, t_1; y_2, t_2; \dots; y_{n-1}, t_{n-1}), \quad (2.18)$$

de donde aplicando la propiedad de Markov en  $P_{1|n-1}$ ,

$$P_n(y_1, t_1; y_2, t_2; \dots; y_n, t_n) = P_{1|1}(y_n, t_n | y_{n-1}, t_{n-1}) P_{n-1}(y_1, t_1; y_2, t_2; \dots; y_{n-1}, t_{n-1}), \quad (2.19)$$

haciendo uso nuevamente de la probabilidad condicionada (2.16) para  $P_{n-1}$  y de la propiedad

de Markov

$$P_n(y_1, t_1; y_2, t_2; \dots; y_n, t_n) = P_{1|1}(y_n, t_n | y_{n-1}, t_{n-1}) P_{1|1}(y_{n-1}, t_{n-1} | y_{n-2}, t_{n-2}) \dots P_{1|1}(y_2, t_2 | y_1, t_1) \quad (2.20)$$

Repitiendo este procedimiento para los  $n$  estados, llegamos a

$$P_n(y_1, t_1; y_2, t_2; \dots; y_n, t_n) = P_1(y_1, t_1) \cdot \prod_{i=2}^{i=n} P_{1|1}(y_i, t_i | y_{i-1}, t_{i-1}). \quad (2.21)$$

Por tanto, un proceso de Markov queda descrito completamente mediante las funciones  $P_1$  y  $P_{1|1}$ , ya que puede construirse cualquier  $P_n$  de la jerarquía de funciones de distribución mediante (2.21).

Particularicemos la ecuación (2.21) a un conjunto de tres estados cualesquiera en tres tiempos sucesivos  $t_1 < t_2 < t_3$ ,

$$P_3(y_1, t_1; y_2, t_2; y_3, t_3) = P_1(y_1, t_1) P_{1|1}(y_2, t_2 | y_1, t_1) P_{1|1}(y_3, t_3 | y_2, t_2). \quad (2.22)$$

Si integramos sobre  $y_2$ ,

$$P_2(y_1, t_1; y_3, t_3) = P_1(y_1, t_1) \int P_{1|1}(y_2, t_2 | y_1, t_1) P_{1|1}(y_3, t_3 | y_2, t_2) dy_2, \quad (2.23)$$

y dividiendo ambos miembros por  $P_1(y_1, t_1)$  llegamos a

$$P_{1|1}(y_3, t_3 | y_1, t_1) = \int P_{1|1}(y_3, t_3 | y_2, t_2) P_{1|1}(y_2, t_2 | y_1, t_1) dy_2, \quad (2.24)$$

que se conoce como ecuación de Chapman-Kolmogorov.

De forma cualitativa, puede entenderse que la ecuación de Chapman-Kolmogorov nos proporciona la probabilidad de transición entre dos estados cualesquiera como una suma de todas las trayectorias posibles que conectan ambos estados. La ecuación de Chapman-Kolmogorov constituye la condición de consistencia que debe cumplir cualquier probabilidad de transición en un proceso de Markov. Es de destacar que el orden temporal es de esencial importancia en todo este procedimiento, es decir, debe verificarse, como se expuso anteriormente, que  $t_1 < t_2 < t_3$ .

Por tanto cualesquiera dos funciones  $P_1$  y  $P_{1|1}$  que verifiquen la ecuación de Chapman-Kolmogorov, y obviamente, la relación

$$P_1(y_2, t_2) = \int P_{1|1}(y_2, t_2 | y_1, t_1) P_1(y_1, t_1) dy_1 \quad (2.25)$$

definen de manera unívoca un proceso de Markov.

## 2.5. Procesos de Markov y movimiento browniano

Visto lo anteriormente expuesto sobre procesos estocásticos y en particular sobre procesos de Markov, resta relacionar los mismos con el tema fundamental de nuestro trabajo, el movimiento browniano. El movimiento browniano es el movimiento realizado por una partícula pesada inmersa en un fluido y que es golpeada de manera continua y estocástica por moléculas de este fluido [1]. ¿Constituye por tanto el movimiento browniano un proceso estocástico y más concretamente un proceso de Markov?

En tiempos distintos y debido a la aleatoriedad de estas colisiones, la partícula browniana adquiere velocidades y posiciones distintas y parece intuitivo afirmar que tanto en lo relativo a su posición como a su velocidad el movimiento browniano constituye un proceso estocástico. Sin embargo lo que nos permitiría realizar un estudio más profundo del mismo sería confirmar, de alguna manera, que su posición o su velocidad (o ambas), tengan en cierta medida un carácter markoviano, esto es, que verifiquen la propiedad de Markov, y poder inferir la correspondiente probabilidad de transición.

Supongamos que establecemos una escala de tiempo que nos permita realizar una serie de observaciones de la partícula, midiendo su velocidad entre dos instantes dados. Supongamos por simplicidad que el movimiento tiene lugar en una dimensión. Cuando la partícula tiene una velocidad  $V$  orientada en cierta dirección, se producirán, en promedio, más colisiones por delante de la partícula que desde atrás. Por lo tanto, la probabilidad de que en el siguiente intervalo de tiempo  $\Delta t$  tenga lugar un cambio en la velocidad  $\Delta V$  depende de  $V$ , pero no de los valores anteriores de velocidad que haya tenido la partícula. Por todo esto, podemos concluir, que la probabilidad de que la velocidad sufra un cambio en el siguiente intervalo de tiempo sólo está condicionada por el valor de la misma en el intervalo presente. En consecuencia, la velocidad está dotada de carácter markoviano y constituye un proceso de Markov.

Sin embargo, las observaciones experimentales del movimiento de la partícula browniana no se correspondían con la descripción del movimiento relatado en el párrafo anterior. Fueron Einstein y Smoluchowski quienes afirmaron que el movimiento registrado experimentalmente corresponde a una secuencia de muchos cambios de la velocidad entre dos posiciones consecutivas. Es decir, la velocidad cambia muchas veces entre dos observaciones de la posición, o de otra forma, la escala temporal de registro de posición es bastante mayor que el tiempo que tarda en amortiguarse o desvanecerse la velocidad de la partícula (tiempo de autocorrelación de la velocidad). Por tanto, el desplazamiento observado de la partícula, es

el desplazamiento neto tras muchos cambios de velocidad. Podemos extraer de este razonamiento que cada desplazamiento,  $X_k - X_{k-1}$ , es independiente de las posiciones anteriores, es decir de  $X_{k-2}, X_{k-3}, \dots$  y en consecuencia la posición también constituye un proceso de Markov, aunque como se ha puesto de manifiesto, sobre una escala temporal mayor, más «gruesa», que la usada para la velocidad.

Debemos puntualizar que el carácter markoviano de la posición y velocidad de la partícula browniana se mantiene sólo de forma aproximada, ya que si el tiempo de autocorrelación de la velocidad no es estrictamente cero, es decir, la velocidad no llega a hacerse cero entre colisión y colisión, es posible que esto motive cierta correlación entre dos desplazamientos sucesivos y por lo tanto la posición dejaría de tener carácter markoviano. Sin embargo debido a que el tiempo entre dos observaciones es mucho más grande que el tiempo de correlación de la velocidad este efecto puede considerarse despreciable. Asimismo, si el movimiento de la partícula dentro del fluido crea algún tipo de flujo ordenado que pueda permitir que moléculas que hayan colisionado con la partícula browniana puedan volver a hacerlo, y por tanto, trasladar información de tiempos previos a tiempos futuros significaría que el proceso guarda «memoria» y dejaría de ser un proceso de Markov para la velocidad. Este efecto es también despreciable si la densidad del fluido se mantiene por debajo de ciertos niveles.

Generalizando, y en base a lo antes expuesto, no podemos nunca afirmar que este o aquel proceso pueda ser considerado un proceso de Markov en sí mismo, sino que, de manera estricta, el carácter markoviano viene necesariamente relacionado con la variable y la escala de tiempo tomadas para la descripción del proceso. De esta forma, un proceso puede ser de Markov para una de las variables del mismo pero no para otra; así como serlo para una escala de tiempo y no para otra. Por tanto, la elección de la variable y de la escala temporal adecuadas es fundamental para tratar un proceso estocástico como proceso de Markov.

# Capítulo 3

## La ecuación maestra. Procesos de un paso

### 3.1. Introducción

En el capítulo anterior vimos cómo un proceso físico en el cual existen una o más variables con carácter aleatorio puede describirse mediante un proceso estocástico. La descripción del fenómeno en cuestión sin considerar las fluctuaciones, que denominamos descripción macroscópica, puede ser reformulada para obtener una descripción aún más detallada del mismo introduciendo las fluctuaciones de las magnitudes físicas. Esta visión más completa del fenómeno que, sin recurrir a la descripción microscópica de las magnitudes físicas del sistema, tiene en cuenta sus fluctuaciones, se denomina descripción mesoscópica.

Por tanto, en la descripción mesoscópica, la evolución de la magnitud física relevante puede visualizarse mediante un proceso estocástico. En éste, la variable que representa el proceso transita entre sus posibles valores con cierta probabilidad de transición que depende de la dinámica microscópica subyacente. Los procesos de Markov constituyen, como se vio en la sección 2.4, un tipo de proceso estocástico de especial importancia que nos permite, mediante la ecuación de Chapman-Kolmogorov (2.24), alcanzar una formulación para obtener la probabilidad de transición entre dos estados del sistema. Sin embargo, la ecuación de Chapman-Kolmogorov no constituye una herramienta matemática especialmente útil en el análisis de procesos físicos reales, y es necesario, por tanto, reformularla para obtener una herramienta más directamente relacionada con los mismos. El resultado de esta transformación es la ecuación maestra y aunque puede ser obtenida por métodos matemáticos más rigurosos [4], nosotros vamos a deducirla de una forma más intuitiva y «amable».

## 3.2. Obtención de la ecuación maestra

Por simplicidad, supongamos un sistema de estados discretos. Representamos la probabilidad por unidad de tiempo de transitar desde el estado  $n'$  al estado  $n$  por  $W(y_n | y_{n'})$ . Si generalizamos  $n'$  a cualquier estado del sistema diferente a  $n$ , podemos considerar que, en un intervalo de tiempo  $\Delta t$ , existe un flujo de probabilidad entrante hacia  $n$ , proveniente del resto de estados del sistema, es decir

$$\Phi_{ent}(t) = \sum_{n'} W(y_n | y_{n'}) P(y_{n'}, t) \Delta t, \quad (3.1)$$

por otro lado, de manera análoga, existirán transiciones desde  $n$  al resto de los estados del sistema, representados nuevamente por  $n'$ . Es decir, existe un flujo de probabilidad saliente desde el estado  $n$  hacia el resto de estados  $n'$  del sistema. Por ello, y de manera similar a (3.1),

$$\Phi_{sal}(t) = \sum_{n'} W(y_{n'} | y_n) P(y_n, t) \Delta t. \quad (3.2)$$

Por todo esto, es posible expresar la variación de probabilidad por unidad de tiempo de encontrarse en un estado  $n$  dado como la diferencia de estos flujos de probabilidad entrantes y salientes, es decir:

$$\frac{dP(y_n, t)}{dt} = \lim_{\Delta t \rightarrow 0} \frac{\Phi_{ent}(t) - \Phi_{sal}(t)}{\Delta t} = \sum_{n'} [W(y_n | y_{n'}) P(y_{n'}, t) - W(y_{n'} | y_n) P(y_n, t)]. \quad (3.3)$$

Esta expresión constituye la ecuación maestra para un sistema de estados discretos y representa, como puede verse, una ecuación de pérdida y ganancia o ecuación de continuidad. El primer término del segundo miembro representa la ganancia del estado  $n$  debido a transiciones desde el resto de estados del sistema mientras que el segundo término representa la pérdida debido a las transiciones desde  $n$  al resto de los estados.

De forma inmediata, para un sistema de variable continua la ecuación se transformaría en:

$$\frac{\partial P(y, t)}{\partial t} = \int [W(y | y') P(y', t) - W(y' | y) P(y, t)] dy'. \quad (3.4)$$

Aunque una ecuación de pérdida y ganancia como lo es la ecuación maestra puede ser comprendida de forma muy intuitiva, hemos de verla como una ecuación de evolución, en la que, conociendo  $W$ , que en muchas ocasiones es abarcable mediante hipótesis físicas, es posible conocer la evolución temporal de  $P$ .

Imaginemos ahora un sistema finito aislado y cerrado que pueda ser descrito mesoscópicamente mediante una ecuación maestra en la forma vista anteriormente. Es de suponer que la evolución natural del sistema le haga llegar a una situación estacionaria, por ejemplo, un sistema termodinámico en contacto con un foco evolucionará hacia un estado de equilibrio térmico con el mismo. En tal situación estacionaria, y usando (3.3), la probabilidad de encontrar el sistema en un estado dado no debe depender del tiempo, es por ello que

$$\frac{dP(y_n, t)}{dt} = 0, \quad (3.5)$$

y por tanto la ecuación maestra puede transformarse en

$$\sum_{n'} W(y_n | y_{n'}) P^s(y_{n'}) = \sum_{n'} W(y_{n'} | y_n) P^s(y_n), \quad (3.6)$$

lo que significa que en el caso estacionario la probabilidad entrante en un estado es igual a la probabilidad saliente. Cuando, en lugar de la ecuación (3.6), se verifica

$$W(y_n | y_{n'}) P^s(y_{n'}) = W(y_{n'} | y_n) P^s(y_n), \quad \forall (n, n') \quad (3.7)$$

en donde el flujo de probabilidad se iguala entre cada pareja de estados, se dice que se cumple la condición de balance detallado.

### 3.3. Procesos de un paso

Los procesos de un paso son una clase especial de procesos de Markov en los cuales la variable relevante toma valores enteros y transita en instantes de tiempo aleatorios hacia uno de sus estados adyacentes. De su definición, es inmediato que la transición hacia un estado dado depende exclusivamente del estado previo. Este tipo de procesos también se denominan procesos de nacimiento y muerte o procesos de generación y recombinación.

Algunos ejemplos de procesos de un paso pueden ser el incremento de una población debido al nacimiento o muerte de sus miembros, la evolución de una cola a la que se agregan nuevos componentes y se eliminan otros, la emisión de partículas por parte de los núcleos atómicos o la emisión y absorción de fotones por parte de los electrones de un átomo. En todos los casos se considera que la evolución del sistema se realiza paso a paso, es decir, en el caso del último ejemplo expuesto, la absorción se realizaría fotón a fotón o en el caso de la evolución de la población los nacimientos se realizan de uno en uno en tiempos no coincidentes.

La Figura 3.1 refleja de manera esquemática y clara cómo es la evolución de un proceso de

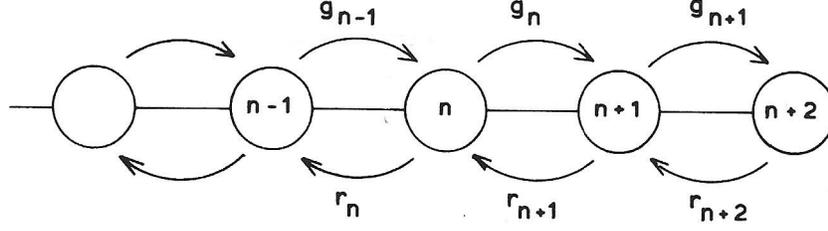


Figura 3.1: Esquema de un proceso de un paso. Las probabilidades de transición desde el estado  $n$  a sus estados adyacentes se representan por  $g_n$  y  $r_n$ , respectivamente.

este tipo. Para simplificar la notación, representamos por  $p_n$  la probabilidad de que el sistema se encuentre en el estado  $n$ . Las probabilidades de transición de avance y retroceso entre dos estados adyacentes están representadas por  $g_n$  y  $r_n$  respectivamente. Más concretamente,  $g_n$  representa la probabilidad por unidad de tiempo de transitar desde el estado  $n$  al estado  $n + 1$ , mientras que  $r_n$  representa la probabilidad por unidad de tiempo de transitar desde el estado  $n$  al estado  $n - 1$ .

Dado que los procesos de un paso son markovianos es posible utilizar la ecuación maestra en la forma:

$$\dot{p}_n = r_{n+1}p_{n+1} + g_{n-1}p_{n-1} - (r_n + g_n)p_n. \quad (3.8)$$

Podemos dividir los procesos de un paso en virtud del rango de estados que lo componen, de forma que:

1. El conjunto de estados posibles abarca el rango de todos los enteros es decir,  $-\infty < n < \infty$ .
2. El rango de estados es semiinfinito,  $0 \leq n < \infty$ , donde 0 representa, sin pérdida de generalidad, un estado por debajo del cual el sistema no puede evolucionar. En este caso, no son posibles las transiciones entre 0 y  $-1$ , por lo que consideramos  $r_0 = g_{-1} = 0$ . Por tanto, la ecuación maestra para  $n = 0$  vendrá dada por

$$\dot{p}_0 = r_1p_1 - g_0p_0. \quad (3.9)$$

Un razonamiento análogo valdría para el caso en que el sistema está acotado superiormente y no inferiormente, es decir,  $-\infty < n \leq N$ , donde  $N$  representa un estado límite superior. En este caso, las probabilidades de transición por unidad de tiempo serían,  $r_{N+1} = g_N = 0$  y por tanto

$$\dot{p}_N = g_{N-1}p_{N-1} - r_Np_N. \quad (3.10)$$

3. El rango de estados posibles está acotado tanto inferior como superiormente,  $0 \leq n \leq N$ , por lo que  $r_0 = g_{-1} = g_N = r_{N+1} = 0$  y se satisfacen (3.9) y (3.10) simultáneamente.

También podemos hacer la división de los procesos de un paso en función del valor de los coeficiente  $r_n$  y  $g_n$ , de forma que:

1.  $r_n$  y  $g_n$  son constantes, independientes de  $n$ , no necesariamente iguales entre sí. Es decir, la probabilidad de transición entre los estados no depende del estado en el que nos encontremos, siendo igual entre todos ellos. Esta situación constituye el caso más sencillo, conocido como *camino aleatorio*, y es el tipo de proceso en el que nos centraremos en nuestro estudio.
2.  $r$  y  $g$  son funciones lineales de  $n$ . Es lo que se denomina procesos de un paso lineales.
3.  $r$  y  $g$ , o al menos una de ellas, son funciones no lineales de  $n$ . En este caso estamos ante los denominados procesos de un paso no lineales.

### 3.4. Camino aleatorio

Nos centramos ahora en el caso del camino aleatorio simétrico unidimensional, porque es uno de los modelos más sencillos para una partícula que sigue un proceso difusivo en un cierto medio. Consiste en un proceso de un paso en el que una partícula puede sufrir en un instante dado un desplazamiento hacia adelante o hacia atrás con igual probabilidad por unidad de tiempo, que denominamos  $\alpha$ .

$$r_n = g_n = \alpha. \quad (3.11)$$

Estamos, por consiguiente, en el primer caso de la división expuesta anteriormente. La ecuación maestra queda, por tanto

$$\dot{p}_n = \alpha p_{n+1} + \alpha p_{n-1} - 2\alpha p_n, \quad (3.12)$$

donde podemos incluir el valor constante  $\alpha$  dentro de la unidad de tiempo quedando,

$$\frac{dp_n}{d\tau} = p_{n+1} + p_{n-1} - 2p_n, \quad \tau = \alpha t. \quad (3.13)$$

Vamos a resolver el problema considerando como condición inicial que la partícula se encuentra en el tiempo inicial  $t = 0$  en la posición inicial  $n = 0$ , es decir

$$p_n(\tau = 0) = \delta_{n,0}. \quad (3.14)$$

Para la resolución de la ecuación diferencial (3.13) hacemos uso de la función generatriz, definida como:

$$F(z, \tau) = \sum_{n=-\infty}^{\infty} z^n p_n(\tau). \quad (3.15)$$

donde  $z$  constituye una variable compleja auxiliar. Multiplicando por  $z^n$  y sumando para todos los valores de  $n$  podemos expresar (3.13) como una ecuación en términos de la función generatriz,

$$\frac{\partial F(z, \tau)}{\partial \tau} = \left( z + \frac{1}{z} - 2 \right) F(z, \tau), \quad (3.16)$$

donde integrando,

$$F(z, \tau) = F(z, 0) \exp \left[ \tau \left( z + \frac{1}{z} - 2 \right) \right], \quad (3.17)$$

con la condición inicial (3.14)

$$F(z, 0) = 1, \quad (3.18)$$

por lo que la función generatriz queda como

$$F(z, \tau) = \exp \left[ \tau \left( z + \frac{1}{z} - 2 \right) \right] \quad (3.19)$$

Entre las propiedades de la función generatriz se encuentran:

$$\left[ \frac{\partial \ln F}{\partial z} \right]_{z=1} = \langle n(\tau) \rangle, \quad (3.20)$$

$$\left[ \frac{\partial^2 \ln F}{\partial z^2} \right]_{z=1} = \langle n(\tau)^2 \rangle - \langle n(\tau) \rangle^2 - \langle n(\tau) \rangle, \quad (3.21)$$

de donde es posible, por tanto, obtener los momentos de  $n(\tau)$  para nuestro caso particular del camino aleatorio simétrico,

$$\langle n(\tau) \rangle = \left[ \frac{\partial \ln F}{\partial z} \right]_{z=1} = \left[ \tau \left( 1 - \frac{1}{z^2} \right) \right]_{z=1} = 0 \quad (3.22)$$

y

$$\langle n(\tau)^2 \rangle = \left[ \frac{\partial^2 \ln F}{\partial z^2} \right]_{z=1} = \left( 2\tau \frac{1}{z^3} \right)_{z=1} = 2\tau, \quad (3.23)$$

por lo que concluimos que el camino recorrido tiene media 0 y su varianza crece linealmente

con  $\tau$ . Esta última propiedad es la que caracteriza a un proceso difusivo en física.

Para obtener la forma de  $p_n(\tau)$  podemos desarrollar  $F(z, \tau)$  en serie de potencias de  $z$ ,

$$F(z, \tau) = e^{-2\tau} e^{\frac{\tau}{z}} e^{z\tau} = e^{-2\tau} \sum_{k=0}^{\infty} \frac{z^{-k}}{k!} \tau^k \sum_{s=0}^{\infty} \frac{z^s}{s!} \tau^s = e^{-2\tau} \sum_{k,s=0}^{\infty} \frac{\tau^{k+s}}{k!s!} z^{s-k} \quad (3.24)$$

para, a partir de los coeficientes de este desarrollo en serie, obtener finalmente:

$$p_n(\tau) = e^{-2\tau} \sum_k \frac{\tau^{2k+n}}{k!(k+n)!} \quad (3.25)$$

donde el sumatorio se extiende para todos los valores de  $k$  que verifiquen que  $k > 0$  y  $k+n > 0$ . Este sumatorio está relacionado con la función de Bessel modificada de orden  $n$  [5], concretamente

$$p_n(\tau) = e^{-2\tau} I_n(2\tau). \quad (3.26)$$

### 3.5. Solución estacionaria para procesos de un paso

Introducimos seguidamente el operador  $\mathbb{E}$ , definido por su actuación sobre una función arbitraria  $f(n)$  como:

$$\mathbb{E}f(n) = f(n+1), \quad (3.27)$$

y su inverso  $\mathbb{E}^{-1}$ ,

$$\mathbb{E}^{-1}f(n) = f(n-1). \quad (3.28)$$

Mediante la utilización de  $\mathbb{E}$ , la ecuación maestra (3.8) puede ser escrita en la forma:

$$\dot{p}_n = (\mathbb{E}-1) r_n p_n + (\mathbb{E}^{-1} - 1) g_n p_n. \quad (3.29)$$

Consideremos seguidamente que el sistema se encuentra en una situación estacionaria. En tal situación no hay cambio de  $p_n$  con el tiempo y podemos escribir (3.29) en la forma:

$$0 = (\mathbb{E}-1) r_n p_n^s + (\mathbb{E}^{-1} - 1) g_n p_n^s = (\mathbb{E}-1) [r_n p_n^s - \mathbb{E}^{-1} g_n p_n^s], \quad (3.30)$$

donde el superíndice  $s$  hace referencia al caso estacionario. Es obvio que en (3.30) el término entre corchetes debe ser independiente de  $n$ , por tanto,

$$r_n p_n^s - \mathbb{E}^{-1} g_n p_n^s = -J, \quad (3.31)$$

en donde  $-J$  representa el flujo o corriente de probabilidad constante desde el estado  $n$  hacia el estado  $n - 1$ .

Para un sistema de estados acotado inferiormente,  $n = 0, 1, 2, \dots, N$ , o bien,  $n = 0, 1, 2, \dots, \infty$ , el flujo de probabilidad en  $n = 0$  será obviamente nulo. Es decir, en tal situación,  $r_0 = g_{-1} = 0$  y  $J = 0$ , de donde (3.31) queda como,

$$r_n p_n^s = \mathbb{E}^{-1} g_n p_n^s = g_{n-1} p_{n-1}^s, \quad (3.32)$$

despejando  $p_n^s$  e iterando:

$$p_n^s = \frac{g_{n-1} p_{n-1}^s}{r_n} = \frac{g_{n-1} g_{n-2} \cdots g_1 g_0}{r_n r_{n-1} \cdots r_2 r_1} p_0^s. \quad (3.33)$$

En el caso de que el sistema no esté acotado inferior ni superiormente,  $-\infty < n < \infty$ , no existe un contorno para el sistema donde se anule la corriente de probabilidad, y por tanto, no es posible afirmar que  $J = 0$ , pues puede existir un flujo de probabilidad constante desde  $-\infty$  hacia  $+\infty$  o viceversa. Por tanto, (3.33) no es válida y la solución depende de  $J$ . En tal caso, es necesario tener más información sobre el sistema para poder caracterizar  $p_n^s$  completamente. Si hubiera alguna forma de afirmar que  $J = 0$ , entonces (3.33) vuelve a ser válida y  $p_n^s$  puede ser obtenida mediante (3.33) para valores de  $n \geq 0$  y, para el caso en que  $n \leq 0$ , obtendríamos  $p_n^s$  igualmente a partir de (3.32) en la forma:

$$p_n^s = \frac{r_{n+1} p_{n+1}}{g_n} = \frac{r_{n+1} r_{n+2} \cdots r_{-1} r_0}{g_n g_{n+1} \cdots g_{-2} g_{-1}} p_0^s. \quad (3.34)$$

### 3.6. Solución de equilibrio para procesos de un paso

Si nuestro sistema físico alcanzase el equilibrio, podríamos afirmar que no existe flujo de probabilidad entre estados, es decir,  $J = 0$ . Esta situación se da cuando el sistema se encuentra aislado y cerrado, de manera que no existe intercambio de energía y materia con el exterior. A partir de (3.31), volvemos a obtener

$$r_n p_n^e = g_{n-1} p_{n-1}^e, \quad (3.35)$$

donde el superíndice  $e$  especifica la situación de equilibrio. Aparentemente las ecuaciones (3.32) y (3.35) son iguales, pero hemos de establecer una diferencia conceptual entre ambas. La ecuación (3.32) es el resultado de considerar el estado  $n = 0$ , lo cual nos llevaba a un valor

del flujo de probabilidad  $J = 0$ . El sistema podría ser abierto o no, o incluso podría no ser un sistema físico. Por el contrario, la ecuación (3.35) tiene una implicación física distinta. En este caso  $p_n^e$  corresponde a la distribución en el equilibrio en un sistema aislado y cerrado y puede, por tanto, ser tomada de la mecánica estadística en el equilibrio. Esto establece una relación entre las probabilidades de transición  $r_n$  y  $g_n$ , así como su dependencia de ciertas magnitudes físicas macroscópicas como, por ejemplo, la temperatura.

Consideremos el caso del camino aleatorio asimétrico en el que, para cualquier  $n$ , podemos tomar  $r_n = \alpha$  y  $g_n = \beta$ , es decir todos los saltos hacia adelante tienen igual probabilidad  $\beta$  y los saltos hacia atrás tienen igual probabilidad  $\alpha$ . La ecuación maestra (3.8) adoptará entonces la forma

$$\dot{p}_n = \alpha p_{n+1} + \beta p_{n-1} - (\alpha + \beta) p_n. \quad (3.36)$$

Para  $n = 0$ , (3.36) resulta

$$\dot{p}_0 = \alpha p_1 - \beta p_0. \quad (3.37)$$

debido a que  $r_0 = g_{-1} = 0$ . En el equilibrio,

$$\alpha p_n^e = \beta p_{n-1}^e, \quad (3.38)$$

donde, iterando,

$$p_n^e = \left(\frac{\beta}{\alpha}\right)^n p_0^e. \quad (3.39)$$

Este camino aleatorio asimétrico aparece naturalmente cuando hay difusión bajo los efectos de un campo externo constante, como el gravitatorio, figura 3.2. Tomando el eje  $z$  como dirección del movimiento, la probabilidad de encontrar una partícula de masa  $M$  con una energía potencial dada por la posición  $z_n$  [6, 7] viene dada por

$$p_n^e \propto \exp\left(-\frac{Mgz_n}{k_B T}\right) = \exp\left(-\frac{Mgn\Delta z}{k_B T}\right) = \left[\exp\left(-\frac{Mg\Delta z}{k_B T}\right)\right]^n, \quad (3.40)$$

donde  $k_B$  es la constante de Boltzman y  $T$  la temperatura. Por tanto, podemos relacionar las probabilidades de transición  $\alpha$  y  $\beta$  con parámetros conocidos de la mecánica estadística en la forma:

$$\frac{\beta}{\alpha} = \exp\left[-\frac{Mg\Delta z}{k_B T}\right]. \quad (3.41)$$

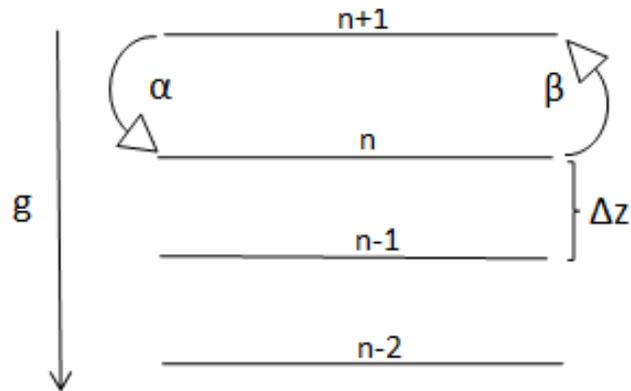


Figura 3.2: Modelado mediante un proceso de un paso de una partícula difundiendo en un campo externo constante.

Debemos poner de manifiesto en este punto la importancia del método utilizado, que nos permite encontrar relaciones entre cantidades dinámicas, aquí  $\alpha$  y  $\beta$ , a partir únicamente del conocimiento de la distribución de equilibrio.

# Capítulo 4

## La ecuación de Fokker-Planck

### 4.1. Introducción

La ecuación de Fokker-Planck constituye un caso límite de la ecuación maestra. Se usa en sistemas cuya magnitud física relevante viene representada por una variable continua, para obtener una descripción aproximada de procesos de Markov en los que se verifica la propiedad adicional de que los saltos entre estados son pequeños, es decir, las transiciones sólo se producen entre estados cercanos entre sí. En otras palabras, cada transición sólo conlleva un pequeño cambio en la función que estamos tratando. La ecuación de Fokker-Planck recibe también el nombre de ecuación de Smoluchowski, ecuación de difusión generalizada o segunda ecuación de Kolmogorov y fue empleada con gran éxito por Einstein y Rayleigh en el estudio de la partícula browniana.

Una de las características más importantes de esta ecuación es que puede obtenerse de forma fenomenológica, mediante una aproximación bastante intuitiva que parte de la descripción macroscópica del sistema físico en cuestión.

### 4.2. Deducción de la ecuación de Fokker-Planck y solución de equilibrio

Existen diversas formas de llegar a la ecuación de Fokker-Planck. En este trabajo optaremos por mostrar la derivación realizada por Planck basada en la forma de la ecuación maestra (3.4).

En primer lugar realizamos algunas manipulaciones e hipótesis previas:

- Escribimos la probabilidad de transición por unidad de tiempo entre dos estados  $y'$  e  $y$  como una función del estado de origen  $y'$  y de la amplitud de la transición o tamaño

del salto entre ambos estados, es decir

$$W(y | y') = W(y'; r), \quad r = y - y'. \quad (4.1)$$

- Asumimos que sólo las transiciones de pequeña amplitud son probables, en otras palabras, las transiciones se realizan exclusivamente entre estados adyacentes que están próximos y además  $W(y'; r)$  cambia de modo suave con el estado inicial  $y'$  entre transiciones consecutivas. Por tanto,  $W(y'; r)$  será una función picuda en torno a  $r = 0$  y con dependencia suave en  $y'$ . Esto puede cuantificarse diciendo que existe un  $\delta$  tal que,

$$W(y'; r) \simeq 0 \quad \text{si } |r| > \delta \quad (4.2)$$

pero

$$W(y' + \Delta y; r) \simeq W(y'; r) \quad \text{si } |\Delta y| < \delta. \quad (4.3)$$

- Por último consideramos que la solución  $P(y, t)$  en la que estamos interesados también varía de forma suave con  $y$ , de forma análoga a la expresada en (4.3).

Considerando (4.1), podemos expresar (3.4) como

$$\frac{\partial P(y, t)}{\partial t} = \int_{-\infty}^{\infty} W(y - r; r) P(y - r, t) dr - P(y, t) \int_{-\infty}^{\infty} W(y; -r) dr. \quad (4.4)$$

La hipótesis de «suavidad» (4.3) hace que podamos desarrollar el integrando del primer sumando en serie de Taylor, resultando

$$\begin{aligned} \frac{\partial P(y, t)}{\partial t} = & P(y, t) \int_{-\infty}^{\infty} W(y; r) dr - \int_{-\infty}^{\infty} r \frac{\partial}{\partial y} [W(y; r) P(y, t)] dr \\ & + \frac{1}{2} \int_{-\infty}^{\infty} r^2 \frac{\partial^2}{\partial y^2} [W(y; r) P(y, t)] dr - P(y, t) \int_{-\infty}^{\infty} W(y; -r) dr, \end{aligned} \quad (4.5)$$

donde el primer y último término del segundo miembro de (4.5) se cancelan.

Definimos en este punto el momento de salto de orden  $\nu$  como

$$a_\nu(y) = \int_{-\infty}^{+\infty} r^\nu W(y; r) dr, \quad (4.6)$$

lo que nos permite escribir (4.5) en la forma

$$\frac{\partial P(y, t)}{\partial t} = -\frac{\partial}{\partial y} [a_1(y) P(y, t)] + \frac{1}{2} \frac{\partial^2}{\partial y^2} [a_2(y) P(y, t)], \quad (4.7)$$

que se denomina ecuación de Fokker-Planck. Es habitual escribir (4.7) sin hacer la conexión con los momentos de salto, sino simplemente introduciendo como coeficientes de  $P(y, t)$  ciertas funciones genéricas de  $y$ ,  $A(y)$  y  $B(y)$ , es decir

$$\frac{\partial P(y, t)}{\partial t} = -\frac{\partial}{\partial y} [A(y) P(y, t)] + \frac{1}{2} \frac{\partial^2}{\partial y^2} [B(y) P(y, t)] \quad (4.8)$$

donde  $y$  puede abarcar todo el rango continuo entre  $(-\infty, +\infty)$ . Las funciones  $A(y)$  y  $B(y)$  son reales y diferenciables con la única restricción de que  $B(y) > 0$ . Veremos luego que esta restricción de  $B(y)$  es necesaria para que la solución  $P(y, t)$  sea una distribución de probabilidad. Además, en nuestra deducción, hemos obtenido que  $B(y) = a_2(y)$ , que es estrictamente positivo. El primer término del segundo miembro de (4.8) suele denominarse término de transporte, convección o deriva, mientras que el segundo término suele ser conocido como término de fluctuación o difusión.

La ecuación (4.8) puede ser expresada como una ley de conservación de la probabilidad

$$\frac{\partial P(y, t)}{\partial t} = -\frac{\partial J(y, t)}{\partial y}, \quad (4.9)$$

donde el flujo de probabilidad  $J(y, t)$  viene dado por

$$J(y, t) = A(y) P(y, t) - \frac{1}{2} \frac{\partial}{\partial y} [B(y) P(y, t)]. \quad (4.10)$$

A continuación calculamos una solución para (4.8). Restringiremos nuestro estudio al caso de equilibrio, ya que esto nos permitirá posteriormente comparar con las soluciones dadas por la mecánica estadística del equilibrio. La situación de equilibrio implica que: (i)  $P(y, t)$  no depende del tiempo, es decir,  $P^e(y)$ , y (ii) no existe flujo de probabilidad,  $J(y) = 0$ .

Por tanto, en base a (4.10),

$$A(y) P^e(y) - \frac{1}{2} \frac{\partial}{\partial y} [B(y) P^e(y)] = 0. \quad (4.11)$$

Multiplicando y dividiendo ambos miembros por  $B(y)$  y reordenando términos:

$$\frac{\partial_y [B(y) P^e(y)]}{B(y) P^e(y)} = 2 \frac{A(y)}{B(y)}, \quad (4.12)$$

integrando llegamos a

$$P^e(y) = \frac{C}{B(y)} \exp\left(2 \int_0^y \frac{A(y')}{B(y')} dy'\right), \quad (4.13)$$

donde  $C$  representa una constante de normalización.

Hasta ahora no se ha hecho ninguna hipótesis sobre cómo deben ser las funciones  $A(y)$  y  $B(y)$ , salvo las especificadas en la sección 4.2. Se dice que la ecuación de Fokker-Planck es lineal cuando  $A(y)$  es una función lineal de  $y$ ,  $A(y) = A_0 + A_1 y$ , y  $B(y)$  es constante,  $B(y) = B_0$ . Debemos resaltar que la ecuación de Fokker Planck es en sí misma lineal para la probabilidad y que esta denominación hace referencia únicamente a la forma que hemos dado a los coeficientes  $A(y)$  y  $B(y)$ . Si sustituimos estas formas de  $A(y)$  y  $B(y)$  en (4.13), tomando  $A_1 < 0$ , y normalizamos, obtendríamos para  $P^e(y, t)$  la forma de una gaussiana. Este resultado es posible debido a la restricción sobre el signo de  $B(y)$  que hicimos en la sección anteriormente.

### 4.3. Determinación de los coeficientes $A(y)$ y $B(y)$ de la ecuación de Fokker-Planck

Establecida ya la forma general de la ecuación, nos queda únicamente obtener los coeficientes  $A(y)$  y  $B(y)$  para un sistema físico concreto. Una de las ventajas de la utilización de la ecuación de Fokker-Planck reside, tal y como se comentó en la sección 4.1, en la posibilidad de construirla a partir del conocimiento fenomenológico del proceso físico en cuestión. Cuando decimos construir, nos referimos realmente a determinar la dependencia con  $y$  de los coeficientes  $A(y)$  y  $B(y)$ .

Sea una cierta magnitud física  $y$  que evoluciona siguiendo un proceso de Markov. Tomemos un intervalo de tiempo  $\Delta t$  adecuado para garantizar que  $y$  mantiene su carácter markoviano. Es esencial destacar en este punto, nuevamente, la relevancia de la escala de tiempo elegida para considerar que cierta magnitud tiene carácter markoviano. En este intervalo de tiempo  $y$  cambiará en cierta cantidad  $\Delta y$ . De forma general, el momento de salto de orden  $n$  es

$$\langle (\Delta y)^n \rangle_{y_0} = \int_{-\infty}^{+\infty} (y - y_0)^n T_{\Delta t}(y | y_0) dy, \quad (4.14)$$

donde  $y_0$  representa el estado en el que se encuentra el sistema en  $t_0$  y desde el que se produce la transición.  $T_{\Delta t}(y | y_0)$  representa la probabilidad de transición entre el estado  $y_0$  hacia  $y$  en un intervalo de tiempo  $\Delta t = t - t_0$ . En base a (4.2) y (4.3), podemos desarrollar  $T_{\Delta t}(y | y_0)$

como una serie de Taylor en sus dos primeros términos, por lo que

$$\begin{aligned} \langle (\Delta y)^n \rangle_{y_0} &= \int_{-\infty}^{+\infty} (y - y_0)^n T_0(y | y_0) dy \\ &\quad + \Delta t \int_{-\infty}^{+\infty} (y - y_0)^n \partial_t T_{\Delta t}(y | y_0) |_{\Delta t=0} dy. \end{aligned} \quad (4.15)$$

Dado que  $T_0(y | y_0) = \delta(y - y_0)$ , el primer término de (4.15) se cancela. Teniendo en cuenta (4.9), es posible escribir la segunda integral de (4.15) como

$$\begin{aligned} \int_{-\infty}^{+\infty} (y - y_0)^n \partial_t T_{\Delta t}(y | y_0) |_{t=t_0} dy &= - \int_{-\infty}^{+\infty} (y - y_0)^n \partial_y J(y | y_0; t_0) dy \\ &= [-(y - y_0)^n J(y | y_0; t_0)]_{-\infty}^{+\infty} + \\ &\quad + \int_{-\infty}^{+\infty} n (y - y_0)^{n-1} J(y | y_0; t_0) dy. \end{aligned} \quad (4.16)$$

donde hemos integrado por partes y definido

$$J(y | y_0; t) = A(y) T_{\Delta t}(y | y_0) - \frac{1}{2} \frac{\partial}{\partial y} [B(y) T_{\Delta t}(y | y_0)]. \quad (4.17)$$

El término entre corchetes en (4.16) es cero por lo que de, (4.15) y (4.16) obtenemos

$$\langle (\Delta y)^n \rangle_{y_0} = \Delta t \int_{-\infty}^{+\infty} n (y - y_0)^{n-1} J(y | y_0; t) dy. \quad (4.18)$$

integrando por partes nuevamente y usando (4.17)

$$\begin{aligned} \langle (\Delta y)^n \rangle_{y_0} &= \Delta t \int_{-\infty}^{+\infty} n (y - y_0)^{n-1} A(y) T_0(y | y_0) dy \\ &\quad + \frac{1}{2} \Delta t \int_{-\infty}^{+\infty} n(n-1) (y - y_0)^{n-2} B(y) T_0(y | y_0) dy \end{aligned} \quad (4.19)$$

por tanto para  $n = 1$ ,

$$\langle \Delta y \rangle_{y_0} = A(y_0) \Delta t \quad (4.20)$$

para  $n = 2$ ,

$$\langle (\Delta y)^2 \rangle_{y_0} = B(y_0) \Delta t \quad (4.21)$$

y para  $n \geq 3$ ,

$$\langle (\Delta y)^n \rangle_{y_0} = 0. \quad (4.22)$$

Por tanto, el conocimiento de  $\langle \Delta y \rangle$  y  $\langle (\Delta y)^2 \rangle$ , que pueden ser calculadas resolviendo las ecuaciones de movimiento en un intervalo de tiempo pequeño  $\Delta t$ , es suficiente para poder obtener  $A(y)$  y  $B(y)$ . Aunque todo este razonamiento se ha realizado, recordemos, para periodos cortos de tiempo, el carácter markoviano del proceso permite el conocimiento de la evolución para tiempos largos.

También es posible, llegar a  $\langle \Delta y \rangle$  y  $\langle (\Delta y)^2 \rangle$ , y por tanto a los coeficientes  $A(y)$  y  $B(y)$ , mediante un procedimiento más fenomenológico. Considerando la evolución temporal del valor medio de  $y$ ,

$$\frac{d \langle y \rangle}{dt} = \int_{-\infty}^{\infty} y \frac{\partial P(y, t)}{\partial t} dy \quad (4.23)$$

y haciendo uso de (4.8),

$$\frac{d \langle y \rangle}{dt} = - \int_{-\infty}^{\infty} y \partial_y [A(y) P(y, t)] dy + \frac{1}{2} \int_{-\infty}^{\infty} y \partial_y^2 [B(y) P(y, t)] dy, \quad (4.24)$$

donde integrando por partes se obtiene

$$\frac{d \langle y \rangle}{dt} = \langle A(y) \rangle. \quad (4.25)$$

Si despreciamos las fluctuaciones, es decir, si consideramos el sistema a nivel macroscópico,

$$\frac{d \langle y \rangle}{dt} = A(\langle y \rangle) \quad (4.26)$$

lo que permite establecer una conexión con los resultados macroscópicos. Este resultado es de suma importancia, pues nos permite obtener  $A(y)$  a partir del análisis macrocópico del sistema. Una vez obtenido  $A(y)$ , y conociendo la forma de  $P^e(y)$  dada por la mecánica estadística del equilibrio podemos obtener  $B(y)$  a partir de (4.13), simplemente por comparación. Por tanto, hemos demostrado que a través del conocimiento exclusivo de las leyes macroscópicas y de la mecánica estadística del equilibrio, es posible construir la ecuación de Fokker-Planck adecuada a un problema físico concreto, y a partir de ésta, estudiar las fluctuaciones.

## 4.4. Aplicación de la ecuación de Fokker-Planck a la trayectoria en el movimiento browniano

En la sección 2.5 discutimos que, en el caso del movimiento browniano, la variable que adquiere la propiedad de Markov puede ser la posición o la velocidad, dependiendo de si la escala de tiempo elegida es más gruesa o más fina, respectivamente. Conviene igualmente recordar que los razonamientos de las líneas siguientes relativos a la partícula browniana han de ser entendidos como aplicados a un conjunto o colectivo de ellas, no a una única partícula.

Seguidamente, vamos a usar la ecuación de Fokker-Planck para describir la evolución de la posición de la partícula browniana, en principio en ausencia de campo externo. En primer lugar, determinaremos las funciones  $A(y)$  y  $B(y)$  usando nuestros conocimientos del problema macroscópico, tal y como se discutió en la sección anterior.

Sea  $X$  la posición de la partícula browniana. Ésta realiza saltos aleatorios de pequeño tamaño  $y$ , limitando por simplicidad nuestro estudio a un movimiento unidimensional de la misma sobre el eje  $X$ , estos saltos pueden ser hacia adelante o hacia atrás con igual probabilidad. Es por ello que es bastante lógico pensar que, debido a la simetría del proceso y a su isotropía,  $\langle \Delta X \rangle = 0$  y  $\langle (\Delta X)^2 \rangle = \text{Cte}$ . Por tanto, en base a (4.20) y (4.21),

$$A(X) = 0, \quad B(X) = B_0. \quad (4.27)$$

Por ello, la ecuación de Fokker-Planck (4.8) resulta,

$$\frac{\partial P(X, t)}{\partial t} = \frac{1}{2} B_0 \frac{\partial^2 P(X, t)}{\partial X^2}. \quad (4.28)$$

La ecuación (4.28) es idéntica a la ecuación de Fick [8] de la física macroscópica, que se emplea para explicar el proceso de difusión de una sustancia :

$$\frac{\partial \Theta}{\partial t} = D \frac{\partial^2 \Theta}{\partial x^2}, \quad (4.29)$$

donde  $D$  constituye el coeficiente de difusión y  $\Theta$  la concentración de dicha sustancia. Esta coincidencia es físicamente plausible debido a que el movimiento de la partícula browniana dentro del fluido es realmente un proceso de difusión y es razonable que ambos fenómenos estén regidos por la misma ecuación. Además, la ecuación de Fick es obtenida a partir de una ecuación de continuidad y la ecuación de Fokker-Planck, tal y como hemos visto en la sección 3.2, es también una ecuación de continuidad para la probabilidad.

Sólo nos queda identificar términos, es decir, establecer la conexión entre el resultado obtenido a partir de consideraciones mesoscópicas (4.28) y el proporcionado por la física

clásica (4.29). Obviamente,

$$\frac{1}{2}B_0 = D \quad (4.30)$$

y mediante (4.21),

$$D = \frac{\langle(\Delta X)^2\rangle}{2\Delta t}. \quad (4.31)$$

Esta expresión constituye la primera relación de Einstein para el movimiento browniano [2], que conecta una magnitud macroscópica y experimental como es el coeficiente de difusión de una sustancia con las fluctuaciones de la posición de la partícula.

Consideremos ahora que la partícula está también sometida a un campo gravitatorio que ejerce una fuerza sobre la misma en dirección  $-X$ . Al plantear la ecuación de Newton para la partícula, la fuerza gravitatoria,  $-Mg$ , y la fricción,  $-M\gamma v$ , compiten. Cuando se igualan, la partícula alcanza su velocidad de deriva o velocidad terminal, de valor constante, y que debe ser añadida a la velocidad que le proporcionan las colisiones con las moléculas del fluido. Por tanto, la velocidad de deriva es [8]:

$$\frac{d\langle X(t)\rangle}{dt} = -\frac{g}{\gamma}. \quad (4.32)$$

Integrando (4.32), e imponiendo la condición inicial de que todas las partículas se encuentran situadas en  $X = 0$  en el tiempo  $t_0 = 0$ , es decir  $P(X, 0) = \delta(X)$

$$\langle\Delta X(t)\rangle = -\frac{g}{\gamma}\Delta t, \quad (4.33)$$

Teniendo en cuenta (4.20) o (4.26),

$$A(X) = \frac{\langle\Delta X(t)\rangle}{\Delta t} = -\frac{g}{\gamma}. \quad (4.34)$$

Como hemos dicho anteriormente, la acción de un campo gravitatorio produce una cierta velocidad de «arrastre» sobre la partícula que está superpuesta a la velocidad debida a las colisiones. Este efecto se refleja en la ecuación de Fokker-Planck haciendo aparecer el coeficiente  $A(X)$ . Sin embargo, las fluctuaciones no se verán afectadas, ya que el campo gravitatorio sólo añade una componente de velocidad constante. Si situamos un observador sobre la partícula, el movimiento observado será idéntico al caso de no existir campo gravitatorio, por lo que al igual que anteriormente,

$$B(X) = 2D, \quad (4.35)$$

y por todo lo expuesto la ecuación de Fokker-Planck toma la forma:

$$\frac{\partial P(X, t)}{\partial t} = \frac{g}{\gamma} \frac{\partial P(X, t)}{\partial X} + D \frac{\partial^2 P(X, t)}{\partial X^2}. \quad (4.36)$$

Recordemos que al presentar la ecuación de Fokker-Planck (4.8) decíamos que el primer término es denominado término de transporte, convección o deriva mientras que el segundo término suele ser conocido como término de fluctuación o difusión. Tras lo expuesto debe quedar claro el porqué de estas denominaciones. En cuanto a su significado físico, podemos en general decir que  $A(y)$  gobierna la dinámica de los valores medios y  $B(y)$  las fluctuaciones en el equilibrio.

Busquemos seguidamente la solución estacionaria, de forma que podamos establecer algún tipo de correspondencia con la mecánica estadística del equilibrio. En primer lugar, debemos reseñar que no puede existir una solución estacionaria si el rango de valores que puede tomar  $X$  se encuentra en el intervalo  $(-\infty, +\infty)$ , debido a que tal y como se expuso en la sección 3.5, la ausencia de un límite puede suponer la existencia de un flujo de probabilidad constante no nulo. Sin embargo, si establecemos una superficie límite reflectante en  $X = 0$ , el flujo de probabilidad  $J$  en este punto será nulo, es decir,

$$\frac{g}{\gamma} P^e(X) + D \frac{\partial P^e(X)}{\partial X} = 0, \quad (4.37)$$

resolviendo la ecuación obtenemos

$$P^e(X) = C \exp\left(-\frac{g}{\gamma D} X\right). \quad (4.38)$$

De la mecánica estadística en el equilibrio, la ecuación que determina la densidad de un fluido sometido a un campo gravitatorio en función de la altura viene dada por [6, 7]

$$P^e(X) \propto \exp\left(-\frac{Mg}{k_B T} X\right), \quad (4.39)$$

de donde identificando términos entre (4.38) y (4.39),

$$D = \frac{k_B T}{M\gamma}, \quad (4.40)$$

expresión que constituye la segunda relación de Einstein para el movimiento browniano [2], y que junto a la primera, (4.31), nos proporciona la igualdad,

$$\frac{\langle (\Delta X)^2 \rangle_X}{\Delta t} = \frac{2k_B T}{M\gamma}. \quad (4.41)$$

Esta ecuación confirma nuestra suposición inicial de considerar  $B(X)$  constante, y además establece una relación entre las fluctuaciones y el coeficiente de fricción del fluido, lo que, como veremos más adelante, constituye un ejemplo del denominado teorema de fluctuación-disipación.

## 4.5. Aplicación de la ecuación de Fokker-Planck a la velocidad en el movimiento browniano. La partícula de Rayleigh

Abordamos en esta sección el problema de la partícula browniana, pero en este caso, en una escala de tiempo más fina. Haciendo esto, tal y como discutimos anteriormente, la velocidad de la partícula pasa a poder ser considerada un proceso de Markov y, por el contrario, la posición deja de serlo. Es importante recordar que, en esta nueva escala, los intervalos de tiempo  $\Delta t$  son lo suficientemente grandes comparados con el tiempo de colisión de las moléculas del fluido con la partícula, así como suficientemente pequeños comparados con el tiempo de amortiguamiento de la velocidad de la partícula. Por esto, la velocidad de la partícula tras una colisión sólo dependerá de la que tuviera en el instante anterior y es, por ello, un proceso de Markov.

Por tanto, la velocidad  $V$  de la partícula es ahora el proceso estocástico. Realizaremos el estudio, al igual que anteriormente, en el caso monodimensional. Comenzamos nuevamente por intentar determinar de forma fenomenológica los coeficientes  $A(V)$  y  $B(V)$  de la ecuación de Fokker-Planck. En primer lugar, sabemos que la aceleración de la partícula en el seno de un fluido con el que mantiene cierta fricción viene dada por [8];

$$\langle \dot{V} \rangle = -\gamma \langle V \rangle, \quad (4.42)$$

donde  $\gamma$ , como en el caso anterior, es el coeficiente de fricción del fluido. De (4.20),

$$A(V) = \frac{\langle \Delta V \rangle_V}{\Delta t} = -\gamma V. \quad (4.43)$$

Para  $B(V)$  tomamos un valor constante, ya que para velocidades suficientemente pequeñas

$$B(V) = \frac{\langle (\Delta V)^2 \rangle_V}{\Delta t} = B_1 + \mathcal{O}(V^2) \simeq B_1. \quad (4.44)$$

Por tanto, la ecuación de Fokker-Planck queda escrita en la forma

$$\frac{\partial P(V, t)}{\partial t} = \gamma \frac{\partial}{\partial V} [VP(V, t)] + \frac{1}{2} B_1 \frac{\partial^2 P(V, t)}{\partial V^2}. \quad (4.45)$$

La solución de equilibrio de esta ecuación fue dada en (4.13). Omitiendo las constantes multiplicativas,

$$P^e(V) \propto \exp\left(-\frac{\gamma}{B_1} V^2\right). \quad (4.46)$$

Nuevamente, acudimos a la mecánica estadística del equilibrio, de donde tomamos la expresión para la distribución de velocidades de Maxwell [6–8],

$$P^e(V) = \left(\frac{M}{2\pi k_B T}\right)^{\frac{1}{2}} e^{-\frac{MV^2}{2k_B T}}. \quad (4.47)$$

Identificando los términos exponenciales entre (4.46) y (4.47),

$$\frac{\gamma}{B_1} = \frac{M}{2k_B T}, \quad \text{o bien} \quad B_1 = \frac{2\gamma k_B T}{M}. \quad (4.48)$$

Este resultado ratifica que, tal y como supusimos,  $B(V)$  es constante. Al igual que en el caso de la trayectoria de la partícula, hemos obtenido una relación entre las fluctuaciones en la velocidad de la misma y ciertas constantes propias de la física macroscópica, es decir,

$$\frac{\langle(\Delta V)^2\rangle_V}{\Delta t} = \frac{2\gamma k_B T}{M}. \quad (4.49)$$

Finalmente podemos reescribir (4.45) usando este valor de  $B(V)$ , dando lugar a la llamada ecuación de la partícula de Rayleigh:

$$\frac{\partial P(V, t)}{\partial t} = \gamma \frac{\partial}{\partial V} [VP(V, t)] + \frac{\gamma k_B T}{M} \frac{\partial^2 P(V, t)}{\partial V^2}. \quad (4.50)$$

La solución para la ecuación de Rayleigh, tomando como condición inicial que todas las partículas del conjunto sobre el que se promedian los valores estocásticos se encuentren con velocidad  $V_0$  en el tiempo  $t = 0$ , es decir  $P(V, 0) = \delta(V - V_0)$ , nos proporciona la distribución de probabilidad para la velocidad de la partícula browniana,

$$P(V, t) = \left[\frac{2\pi k_B T}{M} (1 - e^{-2\gamma t})\right]^{-\frac{1}{2}} \exp\left[-\frac{M}{2k_B T} \frac{(V - V_0 e^{-\gamma t})^2}{1 - e^{-2\gamma t}}\right]. \quad (4.51)$$

Este resultado puede entenderse como la probabilidad de transición de que la partícula pase de velocidad  $V_0$  a velocidad  $V$  en el intervalo de tiempo  $t$ .

# Capítulo 5

## El enfoque de Langevin

### 5.1. La ecuación de Langevin

El enfoque de Langevin representa una forma distinta, más intuitiva, de abordar el estudio no sólo del movimiento browniano, sino de muchos otros sistemas físicos en los que es de particular interés el estudio del efecto de las fluctuaciones. La sencillez de su planteamiento suele hacer del enfoque de Langevin el primer camino elegido para el estudio de las fluctuaciones en un sistema físico en el que es bien conocida la descripción macroscópica del mismo. A partir de ésta, el procedimiento consiste en introducir ciertos términos adicionales, denominados fuentes de ruido o fuerzas estocásticas, que recogen el efecto «dispersivo» de las fluctuaciones.

Comencemos, en nuestro caso, por la ecuación descriptiva macroscópica del movimiento de una partícula en el seno de un fluido [8], que viene dada por

$$\dot{V} = -\gamma V, \quad (5.1)$$

donde, como hemos visto anteriormente,  $V$  es la velocidad de la partícula y  $\gamma$  el coeficiente de fricción. Incorporaremos seguidamente un término que represente la fuerza ejercida sobre la partícula browniana debida a las interacciones o colisiones con las moléculas del fluido. Estas colisiones tendrán un carácter aleatorio y conformarán, por lo tanto, el aspecto fluctuante de la evolución de la partícula. Representamos este término mediante una fuerza por unidad de masa,  $\frac{F(t)}{M}$ , que tendrá carácter estocástico; de ella, sólo se podrán extraer propiedades de carácter medio a partir de un colectivo suficientemente grande de partículas brownianas no interactuantes entre sí. Por tanto, uniendo ambos términos, tenemos que

$$\dot{V} = -\gamma V + \frac{F(t)}{M}, \quad (5.2)$$

que se conoce como ecuación de Langevin.

## 5.2. El carácter estocástico de la ecuación de Langevin.

### Teorema de fluctuación-disipación

La ecuación (5.2) no está bien definida hasta que demos las propiedades estocásticas del «ruido»  $F(t)$ . Para ello, seguiremos los siguientes razonamientos:

1. En primer lugar, las interacciones de las moléculas del fluido con la partícula provendrán isotrópicamente de todas direcciones. En consecuencia, podremos afirmar que el valor medio de la fuerza neta sobre la partícula será nulo, es decir

$$\langle F(t) \rangle = 0 \quad (5.3)$$

2. En segundo lugar consideraremos que la fuerza estocástica no está correlacionada entre dos instantes de tiempo suficientemente separados entre sí, es decir, el efecto de la fuerza sobre la velocidad de la browniana en un instante  $t$  no condiciona el efecto de la fuerza en un instante posterior  $t'$ . Esta afirmación es correcta, claro está, siempre que la escala temporal escogida sea muy superior al tiempo de colisión de las moléculas del fluido con la partícula, que podemos considerar instantáneo. Por tanto, la función de autocorrelación del «ruido» puede representarse como una delta de Dirac en la forma

$$\langle F(t)F(t') \rangle = \Gamma \delta(t - t'), \quad (5.4)$$

donde  $\Gamma$  es una constante que mide la amplitud del ruido. Estrictamente hablando, esta función de correlación de la fuerza estocástica debería ser representada por una función de  $|t - t'|$  con forma de pico agudo y anchura igual al tiempo de autocorrelación de la fuerza. La aproximación (5.4) se denomina «ruido blanco».

La ecuación de Langevin, es, por tanto, una ecuación diferencial de carácter estocástico, es decir, una ecuación diferencial en la que sus coeficientes son funciones aleatorias del tiempo con propiedades estocásticas. Tomando como condición inicial que  $V(t = 0) = V_0$  la solución de (5.2) viene dada por

$$V(t) = V_0 e^{-\gamma t} + e^{-\gamma t} \int_0^t e^{\gamma t'} \frac{F(t')}{M} dt'. \quad (5.5)$$

que representa la velocidad de un partícula que se mueve en un medio viscoso [9]. Promediando esta solución sobre un colectivo de brownianas con idéntica velocidad inicial  $V_0$ ,

$$\langle V(t) \rangle_{V_0} = V_0 e^{-\gamma t} + e^{-\gamma t} \int_0^t e^{\gamma t'} \frac{\langle F(t') \rangle_{V_0}}{M} dt', \quad (5.6)$$

y haciendo uso de (5.3)

$$\langle V(t) \rangle_{V_0} = V_0 e^{-\gamma t}, \quad (5.7)$$

que representa la evolución macroscópica de las fluctuaciones. Calculamos seguidamente la dispersión

$$\begin{aligned} \langle V^2(t) \rangle_{V_0} &= V_0^2 e^{-2\gamma t} + 2V_0 e^{-2\gamma t} \int_0^t \frac{\langle F(t') \rangle_{V_0}}{M} e^{\gamma t'} dt' \\ &+ e^{-2\gamma t} \int_0^t dt' \int_0^t \frac{\langle F(t') F(t'') \rangle_{V_0}}{M^2} e^{\gamma(t'+t'')} dt''. \end{aligned} \quad (5.8)$$

Nuevamente, teniendo en cuenta (5.4) y (5.5) resulta

$$\langle V^2(t) \rangle_{V_0} = V_0^2 e^{-2\gamma t} + e^{-2\gamma t} \int_0^t dt' \int_0^t \frac{\Gamma \delta(t' - t'')}{M^2} e^{\gamma(t'+t'')} dt'', \quad (5.9)$$

de donde

$$\langle V^2(t) \rangle_{V_0} = V_0^2 e^{-2\gamma t} + e^{-2\gamma t} \frac{\Gamma}{M^2} \int_0^t e^{2\gamma t'} dt' = V_0^2 e^{-2\gamma t} + \frac{\Gamma}{2M^2\gamma} (1 - e^{-2\gamma t}). \quad (5.10)$$

En el límite de tiempos grandes,  $\gamma t \gg 1$ ,

$$\lim_{t \rightarrow \infty} \langle V^2(t) \rangle = \langle V^2 \rangle_e = \frac{\Gamma}{2M^2\gamma}. \quad (5.11)$$

Por otro lado, si consultamos los resultados obtenidos por la mecánica estadística para la distribución de una componente de la velocidad de Maxwell-Boltzman en el equilibrio [6–8] obtenemos que

$$\langle V^2 \rangle_e = \frac{k_B T}{M}. \quad (5.12)$$

Comparando (5.11) y (5.12) obtenemos, en el enfoque de Langevin, que

$$\Gamma = 2k_B T M \gamma. \quad (5.13)$$

Esta ecuación relaciona la constante  $\Gamma$ , que proporciona la magnitud del término de fluctuación, con la constante de fricción  $\gamma$ , y constituye la forma más simple del denominado teorema de fluctuación-disipación al que ya nos referimos en la sección 4.4. En otras palabras, hemos

podido determinar completamente el término de ruido en función de términos propios de la descripción macrocópica del sistema, como son la temperatura  $T$ , la masa de la partícula  $M$  y el coeficiente de fricción  $\gamma$ .

El significado físico que podemos extraer de lo visto hasta ahora es tan simple como intuitivo, el primer término de (5.2) tiende a frenar la partícula hasta detenerla tal y como se expresa en (5.7), el segundo término de (5.2), debido a la aleatoriedad de la fuerza sobre la browniana, tiende a dispersar la velocidad de la partícula, es decir a hacer que el movimiento de la misma sea errático. El equilibrio entre estas dos tendencias opuestas conforma la distribución de equilibrio. Por tanto el teorema de fluctuación-disipación nos asegura que el simple hecho de que exista fricción, representada por  $\gamma$ , implica la existencia de fluctuaciones, ya que en base a (5.13) si  $\gamma \neq 0$  obviamente  $\Gamma \neq 0$ .

Calculamos seguidamente la función de correlación de  $V(t)$ , para lo cual multiplicamos (5.5) en dos tiempos distintos  $t_1$  y  $t_2$  con  $t_2 > t_1$  y tomamos valor medio. Haciendo uso de (5.3), llegamos a

$$\langle V(t_1) V(t_2) \rangle = V_0^2 e^{-\gamma(t_1+t_2)} + e^{-\gamma(t_1+t_2)} \int_0^{t_1} dt' \int_0^{t_2} \frac{\langle F(t') F(t'') \rangle}{M^2} e^{\gamma(t'+t'')} dt'' \quad (5.14)$$

y en base a (5.4),

$$\langle V(t_1) V(t_2) \rangle = V_0^2 e^{-\gamma(t_1+t_2)} + e^{-\gamma(t_1+t_2)} \int_0^{t_1} dt' \int_0^{t_2} \frac{\Gamma \delta(t' - t'')}{M^2} e^{\gamma(t'+t'')} dt''. \quad (5.15)$$

Para resolver la integral en  $t''$ , consideramos  $t'$  constante y vemos que, como  $t_1 < t_2$ , siempre existe un valor de  $t''$  tal que  $t' = t''$  y la integral en  $t''$  queda,

$$\int_0^{t_2} \frac{\Gamma \delta(t' - t'')}{M^2} e^{\gamma(t'+t'')} dt'' = \frac{\Gamma}{M^2} e^{2\gamma t'} \quad (5.16)$$

y por tanto,

$$\langle V(t_1) V(t_2) \rangle = V_0^2 e^{-\gamma(t_1+t_2)} + \frac{\Gamma}{M^2} e^{-\gamma(t_1+t_2)} \int_0^{t_1} e^{2\gamma t'} dt' \quad (5.17)$$

resultando finalmente

$$\langle V(t_1) V(t_2) \rangle = V_0^2 e^{-\gamma(t_1+t_2)} + e^{-\gamma(t_1+t_2)} \frac{\Gamma}{2M^2\gamma} (e^{2\gamma t_1} - 1). \quad (5.18)$$

Reordenando términos y usando (5.13),

$$\langle V(t_1) V(t_2) \rangle = \left( V_0^2 - \frac{k_B T}{M} \right) e^{-\gamma(t_1+t_2)} + \frac{k_B T}{M} e^{-\gamma(t_2-t_1)}. \quad t_2 > t_1 \quad (5.19)$$

Cuando  $\gamma t_1 \gg 1$  y  $\gamma t_2 \gg 1$ , es decir, cuando  $t_1$  y  $t_2$  se hagan suficientemente grandes, el primer sumando de (5.19) se hará despreciable frente al segundo, por lo que la correlación de velocidades en el equilibrio queda,

$$\langle V(t_1) V(t_2) \rangle_e = \frac{k_B T}{M} \exp(-\gamma |t_2 - t_1|) \quad (5.20)$$

Tal y como se ha mostrado hasta aquí, el enfoque de Langevin es un proceso realmente simple e intuitivo para el tratamiento de las fluctuaciones. Podemos resumirlo en los siguientes tres pasos que pueden ser aplicados a cualquier sistema con alguna variable fluctuante y del que conozcamos su ecuación del movimiento macroscópica.

1. Escribir la ecuación del movimiento macroscópica para el sistema.
2. Añadir el término o fuerza de Langevin con las propiedades dadas por los dos postulados expuestos. En la siguiente sección añadiremos, para una definición completa del proceso, un tercer postulado.
3. Finalmente, ajustar la constante  $\Gamma$  basándonos en los resultados obtenidos por la mecánica estadística del equilibrio.

Este procedimiento recuerda al realizado en la descripción de Fokker-Planck, secciones 4.4 y 4.5, en que primero ajustábamos  $A(y)$  a partir de la ecuación macroscópica y después  $B(y)$  era obtenido ajustando las fluctuaciones. Esta semejanza sugiere que debe existir una relación entre ambos enfoques, aspecto que discutiremos en la siguiente sección.

### 5.3. Relación con la ecuación de Fokker-Planck

Si los resultados obtenidos en el enfoque de Langevin son equivalentes a los obtenidos previamente con la ecuación de Fokker-Planck, debe existir, como comentamos en la sección 5.2, alguna relación entre ambos métodos. El primer aspecto que debemos observar es que, en el apartado anterior, postulamos únicamente los dos primeros momentos del ruido, ecuaciones (5.3) y (5.4), mientras que en el análisis mediante la ecuación de Fokker-Planck el proceso estocástico estaba totalmente determinado, ya que es una ecuación para la densidad de probabilidad. Por tanto, en primera instancia, no puede existir una equivalencia entre Langevin y Fokker-Planck con lo expuesto hasta el momento y deberíamos completar el enfoque de Langevin para que ambas descripciones puedan ser equivalentes.

La forma de realizar lo expuesto en el párrafo anterior es simplemente añadir un tercer postulado:

3.  $F(t)$  sigue una distribución gaussiana. De esta forma quedan automáticamente definidos todos los momentos de la velocidad. Definida de esta forma la fuerza estocástica, vemos que, en base a (5.5),  $V(t)$  es una combinación lineal de todos los valores que puede tomar  $F(t)$  en el intervalo comprendido entre 0 y  $t$ . Por tanto,  $V(t)$  sigue una distribución gaussiana y, en consecuencia, todos sus momentos pueden ser obtenidos a partir de los dos primeros. Como éstos coinciden con los obtenidos mediante la ecuación de Fokker-Planck, y la distribución de velocidades obtenida en la descripción de Fokker-Planck era gaussiana, ambas descripciones son equivalentes.

# Capítulo 6

## Resultados numéricos

### 6.1. Introducción

En el presente capítulo utilizaremos Matlab para realizar la simulación numérica de la ecuación de Langevin para la velocidad (5.2). A partir de su solución, obtendremos los valores medios de la velocidad así como la función de autocorrelación temporal de la velocidad en el equilibrio. Compararemos los resultados obtenidos mediante la simulación numérica con los de las soluciones analíticas de capítulos anteriores.

### 6.2. Ecuación adimensional y algoritmo numérico

Con objeto de analizar el problema de la forma más general posible, es conveniente adimensionalizar (5.2) de forma que resulte más claro qué papel juegan los parámetros que aparecen en la dinámica del problema. Con tal fin definimos

$$u(\tau) = \frac{V(t)}{V_0}; \quad \text{con } \tau = \gamma t \quad \text{y} \quad \Theta = \frac{k_B T}{M V_0^2} \quad (6.1)$$

con lo que obtenemos

$$\frac{du(\tau)}{d\tau} = -u(\tau) + \sqrt{2\Theta} R(\tau) \quad \text{con} \quad u(\tau = 0) = 1, \quad (6.2)$$

donde  $R(\tau)$  es un ruido blanco gaussiano, que verifica

$$\langle R(\tau) \rangle = 0; \quad \langle R(\tau) R(\tau') \rangle = \delta(\tau - \tau'), \quad (6.3)$$

y que recoge el carácter estocástico de la fuerza de Langevin. El proceso de adimensionalización utilizado, consiste, por tanto, en tomar  $V_0$  como unidad de velocidad y  $\gamma^{-1}$  como unidad de tiempo. Una vez adimensionalizada (5.2), observamos que el único parámetro que aparece en la ecuación es  $\Theta$ , que mide la magnitud de las fluctuaciones. Si integramos (6.2) entre  $\tau$  y  $\tau + \Delta\tau$  obtenemos que, despreciando los términos de orden superior a  $\Delta\tau$ ,

$$u(\tau + \Delta\tau) = u(\tau) - u(\tau) \Delta\tau + \sqrt{2\Theta} \int_{\tau}^{\tau+\Delta\tau} R(\tau') d\tau' \quad (6.4)$$

donde el último término de (6.4) es la integral, o de otra forma, la suma o superposición de ruidos gaussianos, por lo que será, en sí mismo, un ruido gaussiano. Este ruido se caracteriza por

$$\langle \eta(\tau) \rangle = \int_{\tau}^{\tau+\Delta\tau} \langle R(\tau') \rangle d\tau' = 0 \quad (6.5)$$

y

$$\langle \eta^2(\tau) \rangle = \int_{\tau}^{\tau+\Delta\tau} d\tau' \int_{\tau}^{\tau+\Delta\tau} \langle R(\tau') R(\tau'') \rangle d\tau'' = \Delta\tau, \quad (6.6)$$

donde hemos definido

$$\eta(\tau) = \int_{\tau}^{\tau+\Delta\tau} R(\tau') d\tau', \quad (6.7)$$

por tanto (6.4) queda

$$u(\tau + \Delta\tau) = u(\tau) - u(\tau) \Delta\tau + \sqrt{2\Theta\Delta\tau} N(\tau), \quad (6.8)$$

donde  $N(\tau)$  es un número aleatorio gaussiano de valor medio nulo y varianza unidad que proviene del carácter aleatorio de la fuerza de Langevin. La ecuación (6.8) es el algoritmo que implementaremos para determinar la velocidad en cada instante de una trayectoria.

### 6.3. Resultados

Comenzamos por realizar el cálculo numérico correspondiente a la velocidad de la partícula browniana siguiendo el enfoque de Langevin. Para ello implementaremos la ecuación adimensional (6.8) para dos valores distintos de  $\Theta$ ,  $\Theta = 0,1$  y  $\Theta = 0,4$ , de forma que podamos observar la dependencia de los resultados con este parámetro. Realizamos el cálculo para un tiempo máximo de  $\tau_{m\acute{a}x} = 6$  tomado en intervalos de tiempo de  $\Delta\tau = 10^{-3}$ . De esta forma obtenemos 6000 medidas de la velocidad para una trayectoria. Repetimos este procedimiento para varias trayectorias y promediamos sobre el número de las mismas. Los resultados teóricos para el valor medio de la velocidad y su segundo momento vienen dados por (5.7) y

(5.19), considerando  $t_1 = t_2$ , respectivamente. Si tenemos en cuenta la adimensionalización introducida en el presente capítulo obtenemos para (5.7) y (5.19)

$$\langle U \rangle = e^{-\tau} \quad \text{y} \quad \langle U^2 \rangle = \Theta + (1 - \Theta) e^{-2\tau}. \quad (6.9)$$

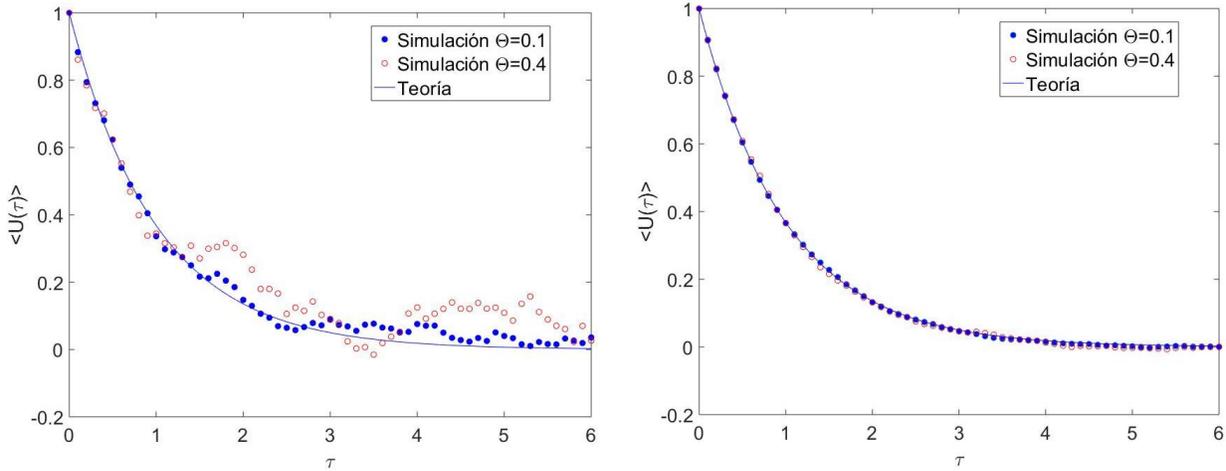


Figura 6.1: Velocidad media adimensional de la partícula browniana para 100 trayectorias (izquierda) y 10000 trayectorias (derecha). Obsérvese la dependencia de la amplitud de las fluctuaciones con el valor de  $\Theta$ , así como la mejoría del acuerdo entre las soluciones teórica y numérica con el número de trayectorias.

En la figura (6.1) se representa el valor medio de  $\langle U(\tau) \rangle$  promediado para 100 y 10000 trayectorias. Podemos observar, un excelente acuerdo entre la predicción teórica, línea continua, y el resultado obtenido numéricamente, símbolos. Podemos comprobar cómo el acuerdo se hace óptimo al aumentar el número de trayectorias sobre las que promediamos. Por otro lado, los resultados numéricos corroboran la predicción teórica de la ecuación (6.9) donde se comprueba que  $\langle U(\tau) \rangle$  no depende del valor de  $\Theta$ . Podemos observar cómo, para el caso de  $\Theta = 0,4$ , el tamaño de las fluctuaciones es notablemente mayor que para  $\Theta = 0,1$  tal y como se pone de manifiesto teóricamente con la ecuación (6.2).

Seguimos con el cálculo numérico del momento de segundo orden. En la figura (6.2), se representa la evolución de  $\langle U^2(\tau) \rangle$ . Nuevamente observamos un excelente acuerdo entre la predicción teórica dada por la ecuación (6.9) y los resultado numéricos obtenidos. En esta ocasión, podemos observar la dependencia del valor de equilibrio con el parámetro  $\Theta$ . Análogamente a como sucedía en el caso de la velocidad, la aproximación resulta tanto mejor cuanto mayor es el número de trayectorias.

Finalmente medimos la función de autocorrelación de la velocidad en equilibrio. La pre-

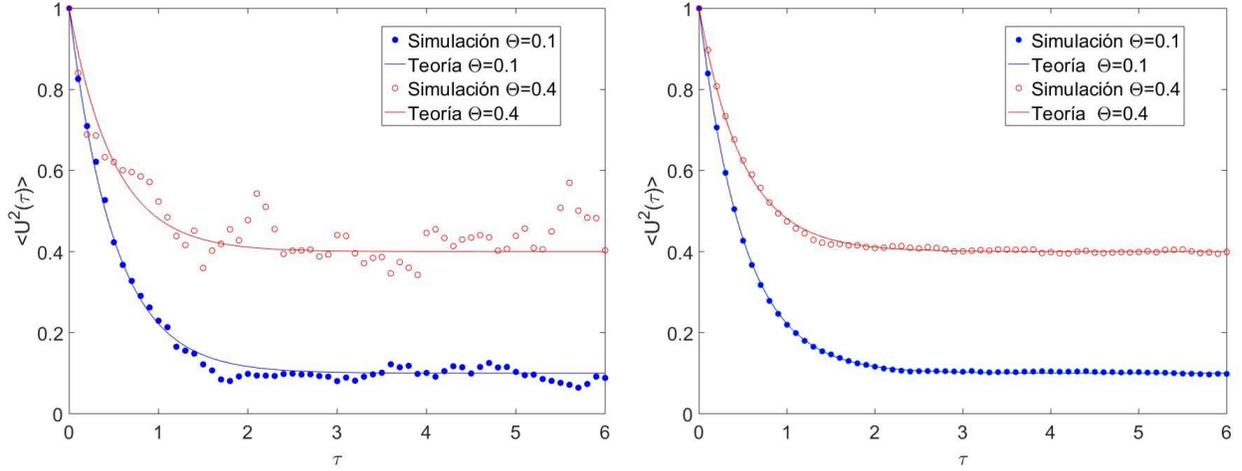


Figura 6.2: Momento de orden dos de la partícula browniana para 100 trayectorias (izquierda) y 10000 trayectorias (derecha). Obsérvese la dependencia de la amplitud del valor de equilibrio con  $\Theta$ , así como la mejoría del acuerdo entre las soluciones teórica y numérica con el número de trayectorias.

dicción analítica viene dada por la ecuación (5.20), que, tras adimensionalizar, queda como

$$\langle U(\tau_1) U(\tau_2) \rangle = \Theta \exp(-|\tau_2 - \tau_1|). \quad (6.10)$$

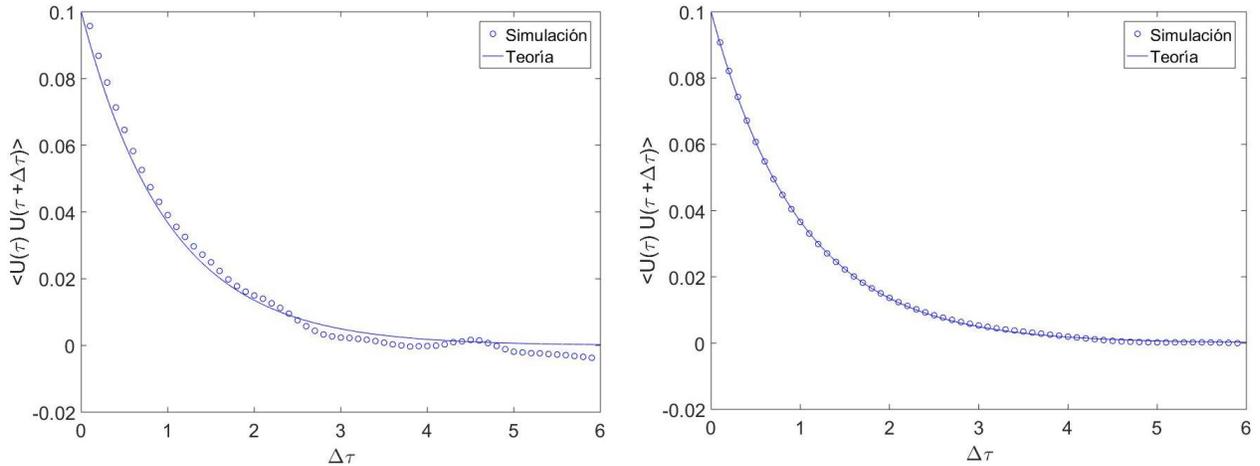


Figura 6.3: Función de autocorrelación para 100 trayectorias (izquierda) y 10000 trayectorias (derecha). Ambas realizadas para  $\Theta = 0,1$ .

Comenzamos por definir un valor de tiempo para el que podamos estar seguros de que el sistema ha llegado al equilibrio. Consideramos, en base a los resultados previos, que  $\tau_{eq} = 10$  es un valor suficiente para tal cometido. Nos interesamos en medir la función de autocorre-

lación en el equilibrio hasta una diferencia de tiempo máxima de  $\Delta\tau_{maxcor} = 6$ . Para ello, explotaremos la propiedad de simetría frente a traslación temporal de la ecuación (6.10).

En la figura 6.3 representamos nuestros resultados para la función de autocorrelación promediando, al igual que en el caso de la velocidad y el segundo momento, sobre 100 y 10000 trayectorias, en esta ocasión nos restringimos al caso de  $\Theta = 0,1$ . Destacamos de nuevo que, en cada trayectoria, obtenemos diferentes valores de  $\langle U(\tau)U(\tau + \Delta\tau) \rangle$  conforme avanzamos en  $\tau$ , concretamente promediamos sobre 6000 valores en cada trayectoria. Nuevamente vemos un gran acuerdo entre los resultados teóricos, dados por (6.10), y los obtenidos numéricamente. El ajuste, al igual que en el caso del valor medio de la velocidad y del momento de segundo orden de la misma, se optimiza con el número de trayectorias.

# Capítulo 7

## Conclusiones

En la presente memoria, hemos estudiado el movimiento browniano desde el enfoque de Fokker-Planck y Langevin, ambos, herramientas básicas de la mecánica estadística de no equilibrio. Tomamos como punto de partida la teoría de procesos estocásticos que, hoy en día, no forma parte del programa de estudios del grado en Física de la Universidad de Sevilla. Por esta razón hemos dedicado los capítulos 2 y 3 a introducir los conceptos básicos de la teoría de procesos estocásticos siguiendo el enfoque de [4], como por ejemplo la jerarquía de funciones de distribución del proceso, el concepto de proceso de Markov, o la ecuación maestra para la evolución temporal de la densidad de probabilidad en el caso markoviano. Seguidamente, hemos pasado a analizar el movimiento browniano, primero desde el enfoque de Fokker-Planck, capítulo 4, para continuar dentro del contexto de Langevin, capítulo 5. Asimismo hemos analizado la equivalencia entre ambas descripciones. Concluimos el trabajo, con la integración numérica de la ecuación de Langevin, capítulo 6, comprobando las predicciones teóricas realizadas en los capítulos precedentes.

Como aspectos fundamentales y conclusiones que podemos extraer fruto de este trabajo debemos enumerar:

1. La ecuación de Chapman-Kolmogorov, (2.24), representa la expresión matemática del carácter markoviano de un proceso. Es una ecuación integral para la probabilidad de transición del proceso estocástico en un intervalo de tiempo finito aunque no es especialmente práctica a la hora de realizar cálculos concretos. Como consecuencia de ello, se deduce la ecuación maestra, la cual es una ecuación diferencial en la que la dinámica del sistema está completamente «codificada» en las probabilidades de transición por unidad de tiempo. Hemos optado por un argumento heurístico para introducir la ecuación maestra, basado en flujos de probabilidad entrante y saliente. La deducción «formal» de la ecuación maestra se realiza a partir de la ecuación de Chapman-Kolmogorov y puede encontrarse en [4].

2. Como ejemplo especialmente sencillo de procesos de Markov hemos introducido los procesos de un paso. Un proceso de un paso puede visualizarse como un proceso en que una partícula se mueve en una red unidimensional, existiendo una probabilidad de salto, transición por unidad de tiempo, entre estados adyacentes que hemos denominados  $g(n)$  y  $r(n)$ , según sea desde el estado o nudo  $n$  al  $n + 1$  o bien desde en el estado  $n$  al  $n - 1$  respectivamente.
3. Hemos estudiado el proceso conocido como camino aleatorio, un caso particular de los procesos de un paso, en que las probabilidades de transición por unidad de tiempo  $g(n)$  y  $r(n)$  son constantes. El camino aleatorio es de especial importancia en física, ya que supone un modelo muy visual y sencillo para estudiar los procesos de tipo difusivo, como es el movimiento browniano. Hemos analizado en primer lugar el camino aleatorio simétrico,  $g(n) = r(n) = \alpha$ , en el que son igualmente probables los dos posibles sentidos del movimiento (isotropía). En este caso, hemos demostrado que la varianza de la posición,  $\langle n^2 \rangle$ , crece linealmente con el tiempo, ecuación 3.13, que representa la característica fundamental de cualquier proceso difusivo. De igual manera, hemos visto el caso del camino aleatorio asimétrico, donde  $g(n) = \alpha$ , y  $r(n) = \beta$  con  $\alpha \neq \beta$ , que representa la existencia de un campo externo que rompe la simetría de transición a derecha e izquierda. En la distribución de equilibrio de este caso, hemos encontrado una relación no trivial entre las cantidades dinámicas  $\alpha$  y  $\beta$  comparando la solución estacionaria de la ecuación maestra con la distribución de equilibrio proporcionada por la mecánica estadística de equilibrio, ecuación (3.41).
4. En el capítulo 4 hemos deducido la ecuación de Fokker-Planck (4.7) como caso límite de la ecuación maestra, cuando las transiciones de la variable involucrada son pequeñas. La ecuación de Fokker-Planck es muy atractiva desde el punto de vista físico, ya que puede escribirse simplemente a partir de la evolución macroscópica en valor medio de la variable considerada y de la distribución de equilibrio proporcionada por la mecánica estadística.
5. Moviéndonos sobre una escala de tiempo suficientemente «gruesa», en que la velocidad de la partícula browniana decae muchas veces a cero en un intervalo de tiempo infinitesimal, la posición o trayectoria de ésta puede considerarse un proceso de Markov. La aplicación de la ecuación de Fokker-Planck a la posición o trayectoria de la partícula browniana en ausencia de campo externo nos ha conducido a establecer una relación entre el coeficiente de difusión macroscópico y las fluctuaciones de la posición de la partícula conocida como primera relación de Einstein para el movimiento browniano (4.31). Cuando existe la presencia de un campo externo, la solución estacionaria de la ecuación

ción de Fokker-Planck permite, por comparación con la distribución de equilibrio de la mecánica estadística, obtener una relación entre el coeficiente de difusión y el de fricción, conocida como segunda relación de Einstein para el movimiento browniano (4.40), que representa, además, uno de los ejemplos más sencillos del denominado teorema de fluctuación-disipación.

6. Si nos trasladamos a una escala de tiempo más «fina», es la velocidad de la partícula browniana la que se convierte en una magnitud markoviana, dejando de serlo la posición. Sobre esta escala de tiempo, hemos escrito la ecuación de Fokker-Planck para el caso de la velocidad, denominada ecuación para la partícula de Rayleigh (4.50).
7. En el capítulo 5, hemos descrito la evolución temporal de la velocidad de la partícula browniana bajo la descripción o enfoque de Langevin. Ésta, es una descripción muy intuitiva consistente básicamente en añadir a la fuerza de fricción macroscópica una fuerza estocástica fruto del carácter aleatorio de las colisiones con las moléculas del fluido, de forma que, la fuerza instantánea sobre la partícula no es exactamente igual a la fuerza macroscópica.
8. Formalmente hablando, la fuerza estocástica es un proceso estocástico y dota de este carácter a la velocidad de la partícula. La hipótesis fundamental del enfoque de Langevin es que esta fuerza estocástica es un «ruido blanco», y además gaussiano, de forma que su valor en dos instantes de tiempo distintos no están correlacionados. Por todo ello, la velocidad de la partícula es un proceso de Markov, de hecho el mismo proceso estocástico que describe la partícula de Rayleigh y no es sorprendente, por tanto, que deduzcamos nuevamente la segunda relación de Einstein para el movimiento browniano.
9. Hemos abordado el tratamiento numérico del problema integrando la ecuación de Langevin (5.2) convenientemente adimensionalizada (6.2). A partir del carácter gaussiano de la fuerza estocástica, hemos implementado en Matlab el algoritmo (6.8) obteniendo unos excelentes resultados en el acuerdo entre las predicciones teóricas y los resultados numéricos para el valor medio de la velocidad y su segundo momento, figuras 6.1 y 6.2, así como para la función de autocorrelación, figura 6.3.
10. Nos gustaría resaltar la importancia de la escala de tiempo considerada para que un proceso estocástico adquiera carácter markoviano o no. En este sentido, es especialmente clarificador el estudio del movimiento browniano: sobre una escala de tiempo «fina», pero en el que las colisiones de las moléculas con el fluido son instantáneas y la fuerza estocástica en dos instantes de tiempo está completamente descorrelacionada, la velocidad de la partícula browniana es un proceso de Markov. Sin embargo, sobre la

misma escala de tiempo la posición no lo es, dado que la transición desde una posición  $x$  en el instante de tiempo  $t$  a otra posición  $x'$  en el instante  $t + \Delta t$  no depende exclusivamente de  $x$  sino también de la velocidad  $v$  en  $t$ , y en consecuencia de sus valores anteriores. Es decir puede decirse que el proceso guarda «memoria», perdiéndose el carácter markoviano. Es necesario pasar a una escala de tiempo más «gruesa», en que la velocidad de la partícula haya subido y bajado muchas veces debido a las colisiones con la moléculas del fluido para que esa «memoria» de valores anteriores se pierda y por tanto la posición de la browniana pase a ser markoviana.

11. Finalmente, queremos destacar también la generalidad y «elegancia» de la descripción mesoscópica de los procesos físicos que proporciona la teoría de procesos estocásticos. Con muy poca información, básicamente las ecuaciones promedio de la física macroscópica y las distribuciones de equilibrio de la mecánica estadística, podemos obtener relaciones sorprendentes. A lo largo de esta memoria hemos visto dos ejemplos especialmente significativos de ello: (i) la relación de las probabilidades de transición del camino aleatorio asimétrico, sección 3.5 y (ii) la relación de fluctuación-disipación o segunda relación de Einstein (4.40). Esta última es especialmente significativa ya que nos dice que fluctuaciones y disipación van inevitablemente unidas, como consecuencia de que a nivel microscópico, y en el caso de la partícula browniana, las colisiones con las partículas del fluido son la causa de ambas. Sin embargo, y de modo particularmente interesante, hemos visto que no es esencial conocer los detalles de la descripción microscópica para obtener la relación entre los coeficientes que gobiernan las fluctuaciones (difusión) y la disipación (fricción), sino que basta realizar la descripción mesoscópica que hemos seguido en este trabajo.

# Bibliografía

- [1] R. P. Feynman, R.B. Leighton, M. Sands, *The Feynman Lectures on Physics*, Vol. 1, 2nd ed. (Addison-Wesley, Massachusetts, 1964).
- [2] A. Einstein, *Investigations on the Theory of the Brownian Movement* (Dover Publications Inc, New York 1956).
- [3] J. Perrin, *Brownian Movement and Molecular Reality* (Taylor and Francis, London, 1910).
- [4] N. G. van Kampen, *Stochastic Processes in Physics and Chemistry*, 4th ed. (North-Holland, Amsterdam, 1981).
- [5] R. Haberman, *Elementary Applied Partial Differential Equations*, 2nd ed. (Prentice Hall, Englewood Cliffs, New Jersey, 1987).
- [6] F. Reif, *Física Estadística*, Berkeley physics course, Vol. 5 (Reverté, Barcelona, 1989).
- [7] J. Brey, J. de la Rubia Pacheco, J. de la Rubia Sánchez, *Mecánica estadística* (Universidad Nacional de Educación a Distancia, Madrid, 2001).
- [8] M. Alonso, E. J. Finn, *Física*, Vol. 2, 1<sup>a</sup> ed. (Addison-Wesley Iberoamericana, México, 1986).
- [9] M.J. Valderrama, *Métodos Matemáticos Aplicados a las Ciencias Experimentales* (Pirámide, Madrid, 1989).