



UNIVERSIDAD DE SONORA

ESCUELA DE ALTOS ESTUDIOS

EL SABER DE MIS HIJOS
HARA MI GRANDEZA

598

El Modelo de Osciladores para el Estudio
Estadístico del Movimiento Browniano.

T E S I S

Que para obtener el título de:

LICENCIADO EN FISICA

p r e s e n t a :

Ricardo Benito Juárez

Hermosillo, Son.

1978

Universidad de Sonora

Repositorio Institucional UNISON



**"El saber de mis hijos
hará mi grandeza"**



Excepto si se señala otra cosa, la licencia del ítem se describe como openAccess

*En la búsqueda por la autenticidad,
a una mujer auténtica,
la Sra. Ma. Esther Juárez, mi Madre.*

I N D I C E

	Pág.
INTRODUCCION	
CAPITULO I.- EL MOVIMIENTO BROWNIANO A TRAVES DE LA ECUACION DE LANGEVIN	1
Sección I.1.- Una ecuación fenomenológica para el estudio del Movimiento Browniano	1
Sección I.2.- La fuerza Aleatoria $A(t)$ y la Ecuación de Langevin.	8
Sección I.3.- Dispersión Cuadrática Media de la posición y posición cuadrática media.	15
Sección I.4.- Algunas Correlaciones de Interés .	19
 CAPITULO II.- EL MODELO DE OSCILADORES ARMONICA- MENTE ACOPLADOS Y EL MOVIMIENTO BROWNIANO .	 26
Sección II.1.- Tratamiento de Ford, Kac y Mazur	
(1) Dinámica de un Sistema de Osciladores Acoplados.	28
(2) Acoplamiento de interés	33
(3) Derivación de la Ecuación de Langevin	38
La Función de correlación de la Fuerza Fluctuante.	43
Inconsistencias en el Modelo	45
Conclusiones	46
Sección II.2.- Modelo de Osciladores más Realis- ta	47
Dinámica en el Modelo	47
Naturaleza Estadística del Proceso.	52
Correlación de la Fuerza Aleatoria	60
 CAPITULO III.- LA ECUACION DE LANGEVIN GENERALIZADA	 65
Sección III.1.- Dificultades en la Ecuación de Langevin	65
Sección III.2.- El espectro de la Fuerza Fluc- tuante	75
Sección III.3.- Ecuación de Langevin con Memoria	79

CAPITULO IV.- OSCILADORES Y LA ECUACION DE LANGEVIN	
GENERALIZADA	84
Sección IV.1.- Interacciones próximas vecinas y la	
Latiz Infinita	84
Límite Termodinámico	93
Sección IV.2.- Generalización en el Modelo con Ma-	
triz de Interacción no Cíclica.	105
Identificación con la Ecuación de Langevin	
Generalizada	110
Sección IV.3.- Generalización en el Modelo con	
Matriz de Interacción Cíclica.	116
Propiedades Estadísticas del Sistema	122
Naturaleza Estadística de la Fuerza $A(t)$	124
Límites de Interés	127
Límite de Ford, Kac, Mazur	127
Límite de Acoplamiento Débil	130
 CAPITULO V.- CONCLUSIONES.	 136
 APENDICE A. Correlaciones involucradas en el	
Proceso.	144
APENDICE B. Cálculo de la correlación de $A(t)$	146
APENDICE C. Correlaciones en el modelo realista	147
 REFERENCIAS	 149
 AGRADECIMIENTOS	 151

INTRODUCCION

En el verano de 1827, el botánico escocés Robert Brown ocupando el cargo de director de la sección botánica del Museo Británico, descubrió que el polen finísimo de las plantas se movía ininterrumpida e irregularmente en el agua debido a una fuerza desconocida. En un principio, hubo una gran confusión sobre el origen de este movimiento, el mismo Brown intentó explicar este fenómeno con cierta fuerza viva supuestamente propia de las moléculas orgánicas; sin embargo, pronto se observó que partículas inorgánicas pequeñas también tenían el mismo comportamiento. En 1877, Delsaux expresó por primera vez la idea ahora generalmente aceptada de que el movimiento Browniano se origina por los impactos de las moléculas sobre las partículas, punto de vista que compartió el holandés Carbonelle (1880). La primera investigación precisa la realizó el francés Gouy (1880), que entre otras cosas contribuyó junto con Carbonelle mediante cuidadosos experimentos a aclarar que tal movimiento no dependía de factores externos: adición de sales, tipo de polen, etc., "No depende siquiera del tipo de partículas, sino únicamente de su tamaño y, lo principal, nunca cesa". Como nota curiosa, estas propiedades del movimiento Browniano fueron imaginadas y descritas detalladamente diecinueve siglos antes por Tito Lucrecio Caro, a través del cual se conocieron las ideas de Demócrito sobre la estructura atómica de la materia.

Precisamente, la importancia de este movimiento es histórica puesto que contribuyó a que se aceptara la teoría atómica y molecular de la materia y la validez de la descripción esta-

dística; ya que a pesar de que estas teorías ya daban resultados cuantitativamente correctos sobre el comportamiento de los gases, no eran aceptadas del todo por no considerar factible demostrar la existencia de tales partículas. La decisión correspondió, como en todas las dificultades a que se enfrenta la ciencia, al experimento, constituyendo los estudios cuantitativos del movimiento Browniano la prueba experimental más directa de la realidad de los átomos. No fue sino hasta 1905 que Albert Einstein⁽⁰⁾ aportó por primera vez una teoría satisfactoria sobre este movimiento, extendida por Smoluchowsky y cuyos trabajos pioneros se han enriquecido durante este siglo, con contribuciones que sería largo enumerar.

En los últimos años se le dió cierta atención al problema de encontrar modelos mecánico-estadísticos para el movimiento Browniano; es claro que los sistemas de muchos cuerpos interactuando son muy complicados y no es posible dar una ecuación cinética explícita y completa que describa su evolución temporal, sin embargo, hay sistemas que en determinados límites pueden ser tratados exactamente.

El modelo de osciladores armónicamente acoplados es uno de los pocos modelos matemáticamente tratables y que dejan ver además hechos salientes. En este trabajo se pretende presentar una línea particular seguida para este modelo, de tal manera que gradualmente se vaya dando la conexión con el movimiento Browniano. En el capítulo I se enfatiza el carácter fenomenológico y se introducen suposiciones tales que aseguran la aproximación irreversible al equilibrio, en su parte final se calculan las correlaciones que darán pie a hacer explícitas las dificulta-

des en la ecuación fenomenológica a la que pretende llegar el modelo. En el capítulo II, se presenta en la primera sección el análisis de la latiz uniforme y en la segunda un tratamiento más realista que rompe con esa uniformidad; en ambos se obtiene a la ecuación de Langevin. El capítulo III intenta hacer plausible la necesidad de pasar a una generalización de la ecuación de Langevin, señalando las dificultades a que conduce ésta, en general y en el modelo, para tiempos muy cortos y proponiendo la forma de esta generalización. El capítulo IV hace ver las modificaciones en el tratamiento del modelo al tomar en cuenta las consideraciones anteriores presentando en su primera sección, un tipo de interacción no del todo realista y particular (interacción próximos vecinos) pero que subraya la importancia de la diferencia en masas de la partícula Browniana y las restantes; adicionalmente se interpreta brevemente el límite $N \rightarrow \infty$. En su sección segunda se complementa la descripción físicamente realista presentada en el capítulo II y finalmente en la última sección con un tipo de interacción menos realista aunque general, se obtienen resultados que encierran las ideas que trataron de promoverse hasta entonces. Por último en el capítulo V, se hace una breve descripción de los hechos notables en cada caso, con sus respectivas ventajas o desventajas.

CAPITULO I. - EL MOVIMIENTO BROWNIANO A TRAVES DE LA
ECUACION DE LANGEVIN.

En primer término se hará una presentación más o menos formal de esta ecuación de Langevin, que haga ver su concordancia con las observaciones experimentales, para el movimiento Browniano de una partícula en un fluido. Esto tiene como propósito, el que a través de un estudio simple y breve a manera de introducción, nos familiaricemos con los conceptos más elementales y reelevantes de la teoría y se facilite así la asociación correspondiente en conceptos que se hará al tratar el modelo de osciladores, en donde además ya se supondrá a la ecuación de Langevin como una ecuación estocástica, fenomenológica aceptable.

Sección I.1. - Una ecuación fenomenológica para el estudio
del Movimiento Browniano.

Una partícula que realiza movimiento Browniano sigue un movimiento aparentemente irregular, cuya descripción en principio, debe darse a través de las mismas ecuaciones de movimiento que se utilizan para todo sistema dinámico. Por lo general, se considera a la partícula Browniana, con una masa mucho más grande que las que tienen las moléculas que constituyen el medio con el que interacciona, lo que justifica que el estudio de su movimiento pueda hacerse mediante la mecánica clásica.

Un ejemplo sencillo será capaz de ilustrarnos la teoría: considere Movimiento Browniano en una dimensión realizado por una partícula de masa M , radio a , con coordenada de centro de masa r y con velocidad $V = \frac{dr}{dt}$. El medio en el cual realiza su movimiento es un fluido de viscosidad η y temperatura T . Supóngase además la acción de un campo gravitacional.

La ecuación de movimiento de tal partícula es

$$M \frac{d^2 r}{dt^2} = F(t) \tag{I.1}$$

donde $F(t)$ es la fuerza instantánea sobre la partícula al tiempo t .

Además de r , existen otros grados de libertad que se podrían tratar de considerar, como serían los que describen el movimiento interno de los constituyentes de la partícula macroscópica y aquéllos que describen el movimiento de las moléculas del líquido que la rodean; pero es claro que hacer una descripción detallada tomando en cuenta estos otros grados de libertad resulta prácticamente imposible. Así que se considera a la partícula macroscópica como un todo, ignorando su estructura interna y además a todas las otras moléculas, como constituyendo un baño térmico a determinada temperatura T . Su interacción con la partícula se agrupa en una fuerza neta F_m que va a depender del estado del sistema, por ejemplo de las posiciones de todas las moléculas relativas a la partícula Browniana, al tiempo t . De este modo, si se supiera la dependencia de F_m en t para algún estado inicial particular del sistema $X_{t=0}$ caracterizado por el conjunto de todas las coordenadas y momen-

tos al tiempo $t=0$, se podría resolver en principio, la ecuación de movimiento de la partícula Browniana exactamente, pero ya decíamos antes que esto es prácticamente imposible de hacer y por lo tanto, hay que expresar la dependencia de F_m en t solo de una manera aproximada, lo que conduce pues a una teoría especial para el movimiento Browniano.

De este modo, la fuerza $F(t)$ que actúa sobre la partícula Browniana, tiene dos partes distintas: una es la fuerza Mg ejercida sobre la masa M por el campo gravitacional, o en general, una será la fuerza $F(t)$, ejercida por algún campo exterior y la otra es la fuerza F_m , debida a la interacción de la partícula con el medio que la rodea

$$F(t) = F_m(t) + F(t) \quad (I.2)$$

Debido a su origen, el tiempo con el que varía $F_m(t)$ debe ser del orden de la separación intermolecular media dividida por la velocidad molecular media.

En la teoría fenomenológica se usan observaciones experimentales para llegar a una aproximación de F_m . Supóngase que el sistema (partícula y medio) está en el instante inicial $t=0$ en cierto estado X_0 , enseguida, se observa el movimiento de la partícula obteniéndose su posición al instante t , como función del estado inicial X_0 : $r(t, X_0)$. Luego, se escoge otro estado inicial X_0 y se repite el experimento obteniendo otra $r(t, X_0)$ y así sucesivamente. Por ejemplo, si se está tratando de describir la trayectoria que sigue una partícula

la al ir cayendo a través de un fluido por la acción de la gravedad, de las observaciones experimentales se sabe que la posición vertical promedio de la partícula obedece la ecuación de movimiento

$$M \frac{d^2 \bar{r}}{dt^2} = -f \frac{d\bar{r}}{dt} + Mg \quad (I.3)$$

con gran precisión.

Y entonces la fuerza promedio $\bar{F}(t)$ según (I.2) tiene a $\bar{F}(t) = Mg$, indicando que $\bar{F}_m(t)$ es una fuerza friccional proporcional a la velocidad

$$\bar{F}_m(t) = -f \frac{d\bar{r}}{dt} \quad (I.4)$$

donde el coeficiente de fricción f , estaría dado por la ley de Stokes

$$f = 6\pi\eta a \quad (I.5)$$

Siendo la partícula Browniana pesada, los resultados experimentales individuales $r(t, X_0)$ no se desvían apreciablemente del promedio $\bar{r}(t)$, o sea que la dispersión es macroscópicamente insignificante, pero si la partícula Browniana es suficientemente ligera, por ejemplo, una partícula de polvo en la atmósfera a un grano de polen en el agua, el movimiento $r(t, X_0)$ de la partícula se observa errático, aunque el movimiento promedio siga obedeciendo (I.3) pero ahora con una dispersión muy grande. Todas estas observaciones nos hacen pen-

sar que la fuerza real F_m no se aleja apreciablemente de la fuerza promedio \bar{F}_m , de manera que podemos hacer

$$F_m = \bar{F}_m + A(t, X_0) \quad (I.6)$$

siendo $A(t, X_0)$ la desviación de la fuerza real de la fuerza promedio. Del experimento se sabe que $A(t)$ depende en el tiempo de un modo aparentemente aleatorio y por su origen, es claro que su período de fluctuación es del orden del tiempo entre los choques sucesivos de la partícula Browniana con las moléculas del fluido, el cuál en un líquido generalmente es del orden de 10^{-21} segundos; además si la partícula es muy pesada, esto es masa muy grande, el experimento muestra también que el valor de $A(t)$ es muy pequeño, lo cual quiere decir que en esas condiciones, su influencia sobre la trayectoria de la partícula es casi nula.

Teóricamente también debe esperarse una cosa así, de acuerdo con (I.1).

$$m \frac{dv}{dt} = F'(t) + F_m(t) \quad (I.7)$$

y puesto que F_m es una función de fluctuación rápida en el tiempo, entonces la velocidad v también fluctúa con el tiempo. De la superposición de estas fluctuaciones se tiene que la dependencia de la velocidad en t puede presentar una tendencia de variación lenta, pudiéndosele dividir entonces, al considerar un conjunto promedio, en una parte de variación lenta \bar{v} y en otra de fluctuación muy rápida v' , aunque la rapidez en fluc

tuación de esta última no es tan grande como la de la fuerza $A(z)$, menos aún si la partícula Browniana tiene una masa muy grande. Así que

$$v = \bar{v} + v' \quad (I.8)$$

Considere ahora un tiempo z muy pequeño macroscópicamente pero muy grande comparado con el tiempo de variación z^* característico de $F_m(t)$ al que llamaremos tiempo de correlación y que mide el intervalo de tiempo medio entre dos máximos o dos mínimos sucesivos de $F_m(t)$. Supóngase que la fuerza externa $F(t)$ varía lo suficientemente lento para tomarla prácticamente constante en el tiempo z , así integrando (I.7)

$$m[v(t+z) - v(t)] = F(t) \cdot z - \int_t^{t+z} F_m(t') dt' \quad (I.9)$$

Intentamos hacer más plausible la expresión (I.6) para la fuerza F_m . Si en este punto solo se tomara en cuenta la extrema pequeñez en el tiempo con el que varía $F_m(t)$ y ya que en un medio homogéneo al no haber dirección de preferencia en el espacio, sería con tanta frecuencia positiva como negativa, uno podría sentirse tentado a tomar como nula la integral en el miembro de la derecha de (I.9). En tales condiciones se tendría que la parte de variación lenta del proceso dependería solo de la fuerza externa

$$m \frac{d\bar{v}}{dt} = F \quad (I.10)$$

pero esta ecuación no nos da una descripción realista del problema, en el sentido de que si se tiene una fuerza exterior $\mathcal{F} = 0$, no sería capaz de describir la tendencia de la velocidad promedio \bar{v} en el caso de tenerla inicialmente fuera de equilibrio $\bar{v} \neq 0$, a su valor final de equilibrio $\bar{v} = 0$ lo cual, claro está, debería ocurrir puesto que la interacción con el medio expresada por $F_m(t)$, debe ser tal que tienda a restaurar a la partícula a la situación de equilibrio. Lo que sucede es que al anular la integral en (I.9) se está pasando por alto el hecho de que la fuerza F_m también debe verse influenciada por el movimiento mismo de la partícula, por lo que debe haber en ella una parte de variación lenta, análogamente como con la velocidad y de ahí la expresión (I.6) para la fuerza F_m donde \bar{F}_m sería la parte de variación lenta y A la parte de fluctuación rápida, que en promedio se anularía. Recuérdese que la fuerza F_m sólo es posible conocerla de una manera aproximada; por lo que acabamos de ver, \bar{F}_m debe ser una función de \bar{v} y tal que $\bar{F}_m(\bar{v}) = 0$ para su valor de equilibrio $\bar{v} = 0$. Tomando como lineal la respuesta del sistema a la perturbación, puede hacerse un desarrollo de $\bar{F}_m(\bar{v})$ en serie de potencia de \bar{v} pequeña, conservando sólo el término lineal en

$$\bar{F}_m(\bar{v}) = -f\bar{v} \quad (\text{I.11})$$

de acuerdo con el experimento ec. (I.4), donde f es una constante positiva identificada como el coeficiente de fricción.

Note que a pesar de que hasta ahora no es posible dar

el valor real de f , se puede pensar que de alguna manera debe ser expresable como función de F_m puesto que al igual que ésta, la fuerza restauradora también depende de las interacciones de la partícula con el medio, es decir, ambas provienen del mismo origen, más tarde se dirá un poco más sobre esto.

Con lo que se ha dicho, la parte de variación lenta del proceso sería

$$M \frac{d\bar{v}}{dt} = \bar{F} - f\bar{v} \quad (\text{I.12})$$

y tomando en cuenta la parte de variación rápida

$$M \left(\frac{d\bar{v}}{dt} + \frac{dv'}{dt} \right) = \bar{F} - f(v-v') + A \quad (\text{I.13})$$

Ya que $f v'$ es insignificante junto al término de fluctuación predominante A , puede hacerse $f\bar{v} \sim f v$ para tener así

$$M \frac{dv}{dt} = \bar{F} - f v + A(t) \quad (\text{I.14})$$

que no es otra que la llamada ecuación de Langevin.

Para una partícula libre la ecuación de Langevin es:

$$M \frac{dv}{dt} = -f v + A(t) \quad (\text{I.15})$$

Sección I.2. - La fuerza Aleatoria $A(t)$ y la Ecuación de Langevin.

Vemos que la ecuación de Langevin contiene además de la acción del campo externo, la influencia del medio que se ma-

nifiesta a través de dos clases de efecto: una que es la parte sistemática $-fv$, que representa una fricción dinámica experimentada por la partícula y la causante de que la energía asociada a ν , se disipe en los otros grados de libertad de las moléculas y otra que es la parte aleatoria $A(t)$ responsable de que la partícula mantenga su movimiento irregular incesante. Pero, ¿qué tanto se ha dicho de la fuerza aleatoria $A(t)$?, primero, resulta evidente dada la forma en que se llegó a la ecuación de Langevin, que se supuso a $A(t)$ como independiente de la velocidad v de la partícula y por otra parte se supuso explícitamente que $A(t)$ varía extremadamente rápido comparada con las variaciones de v . Esta última suposición es importante, ya que asegura la existencia de intervalos de tiempo de duración Δt tales que durante ellos las variaciones en la velocidad v que se esperan son muy pequeñas mientras que las variaciones en la fuerza fluctuante $A(t)$ en ese mismo intervalo son muy intensas, o en otras palabras, $A(t)$ y $A(t+\Delta t)$ no presentan ninguna correlación aunque $v(t)$ y $v(t+\Delta t)$ se espere que difieran muy poco. Por último recuérdese que de las observaciones experimentales se dedujo el carácter aleatorio de $A(t)$ cuyo valor fue muy pequeño para una masa de la partícula muy grande.

Así pues, dos son las suposiciones básicas que se hacen en la Teoría Clásica del Movimiento Browniano⁽¹⁾ para la fuerza aleatoria A :

- (a) $A(t)$ es una variable puramente aleatoria y Gaussiana, que cumple con

$$\langle A(t) \rangle = 0 \quad (I.16)$$

$\langle \rangle$ denota el promedio sobre un ensamble de partículas, constituido por un gran número de partículas similares pero independientes, con determinadas condiciones iniciales que definen al ensamble.

- (b) El tiempo de correlación de $A(t)$ es infinitamente corto, su función de autocorrelación tiene la forma

$$\langle A(t_1)A(t_2) \rangle = 2\pi G_A \delta(t_1 - t_2) \quad (I.17)$$

donde G_A es algún coeficiente por determinar.

La función delta que interviene en la suposición (b), tiene como función asegurar que esencialmente no debería haber correlación en $A(t)$ sobre tiempos de orden mayor que un determinado tiempo característico del sistema, de orden extremadamente pequeño, que a escala macroscópica podría ser el tiempo de relajación friccional $\frac{M}{\rho}$.

Aquí cabe hacer una observación, interesante pues tendrá que ver después con el análisis en el modelo de osciladores y es el hecho de que ambas suposiciones están inspiradas en la consideración de una masa muy grande para la partícula Browniana, comparada ésta con la masa de las moléculas con las que interactúa. Ya que en tales condiciones, el movimiento de la partícula Browniana, sería por así decirlo, el resultado de un gran número de choques que es la condición para que el Teorema del Límite Central funcione, lo cual hace por un lado razonable la suposición Gaussiana para $A(t)$, y al mismo tiempo, al ser más masiva la partícula de interés, su movimiento es más lento, acentuándose así la separación entre el tiempo molecular y la escala característica del movimiento Browniano; siendo el

primero mucho más pequeño que el segundo, y en virtud de que como ya se vió, la correlación entre impactos sucesivos subsiste solamente para el tiempo τ^* , característico del movimiento molecular, se justifica también la suposición (b).

Calcular la constante que interviene en la expresión (I.17) es fácil, para ello resolvemos la ecuación de Langevin para la velocidad V de la partícula. Esta ecuación es de la forma

$$y' + ay = b(t) \quad (\text{I.18})$$

cuya solución general es

$$y(t) = e^{-at} \int_{t_0}^t e^{ax} b(x) dx + y(t_0) e^{-at} \quad (\text{I.19})$$

así que si ejemplificamos el campo externo con el gravitacional tendremos que

$$v(t) = v(0) e^{-\frac{f}{M}t} + e^{-\frac{f}{M}t} \int_0^t e^{\frac{f}{M}t_1} \left(g + \frac{A(t_1)}{M} \right) dt_1 \quad (\text{I.20})$$

que puede ponerse en la forma

$$v(t) = v(0) e^{-\frac{f}{M}t} + Mg/f (1 - e^{-\frac{f}{M}t}) + \frac{1}{M} \int_0^t dt_1 A(t_1) e^{-\frac{f}{M}(t-t_1)} \quad (\text{I.21})$$

De aquí puede verse que la velocidad de la partícula esta constituida por tres términos, el primero de ellos da el decaimiento de esta velocidad a partir de su valor inicial debido a la fricción; el segundo término proporciona el valor terminal al que tiende la velocidad de la partícula, independien-

temente de su valor inicial y por último el tercer término representa el efecto neto de la fuerza fluctuante.

Nótese que para una partícula libre solo se tendría

$$v(t) = v(0) e^{-\frac{f}{M} t} + \frac{1}{M} \int_0^t dt_1 e^{-\frac{f}{M} (t-t_1)} A(t_1) \quad (\text{I.22})$$

siendo esta la situación, tomemos el límite de tiempos muy grandes para:

$$\lim_{t \rightarrow \infty} \left\langle \frac{1}{2} m v^2 \right\rangle = \lim_{t \rightarrow \infty} \frac{1}{2M} \iint_0^t dt_1 dt_2 e^{-\frac{f}{M} (t-t_1)} e^{-\frac{f}{M} (t-t_2)} \langle A(t_1) A(t_2) \rangle \quad (\text{I.23})$$

y si introducimos aquí la suposición (I.17)

$$\lim_{t \rightarrow \infty} \left\langle \frac{1}{2} m v^2 \right\rangle = \lim_{t \rightarrow \infty} \frac{2\pi G_A}{2M} \iint_0^t dt_1 dt_2 e^{-\frac{f}{M} (2t-t_1-t_2)} \delta(t_1-t_2) \quad (\text{I.24})$$

integrando mediante la función delta

$$\lim_{t \rightarrow \infty} \left\langle \frac{1}{2} m v^2 \right\rangle = \lim_{t \rightarrow \infty} \frac{\pi G_A}{M} \int_0^t dt_1 e^{-\frac{f}{M} (2t-2t_1)} \quad (\text{I.25})$$

obteniendo finalmente al efectuar el límite en el miembro derecho

$$\lim_{t \rightarrow \infty} \left\langle \frac{1}{2} m v^2 \right\rangle = \frac{\pi G_A}{2f} \quad (\text{I.26})$$

Pero es claro que para tales tiempos el sistema debe estar en equilibrio térmico y la energía cinética debe tener el valor correspondiente al teorema de equipartición de la energía $kT/2$ donde k es la constante de Boltzmann. Por lo que

segun (I.26):

$$\frac{\pi G_A}{2f} = \frac{kT}{2} \Rightarrow G_A = \frac{kTf}{\pi} \quad (\text{I.27})$$

Y la función de correlación para la fuerza aleatoria es entonces, de acuerdo a (I.17)

$$\langle A(t_1)A(t_2) \rangle = 2kTf\delta(t_1 - t_2) \quad (\text{I.28})$$

En realidad puesto que la variación en $A(t)$ es altamente irregular, si tomamos un conjunto de muchos sistemas formados cada uno de ellos por una partícula y el medio que la rodea, tendríamos una situación como la que muestra la Fig. I.1.

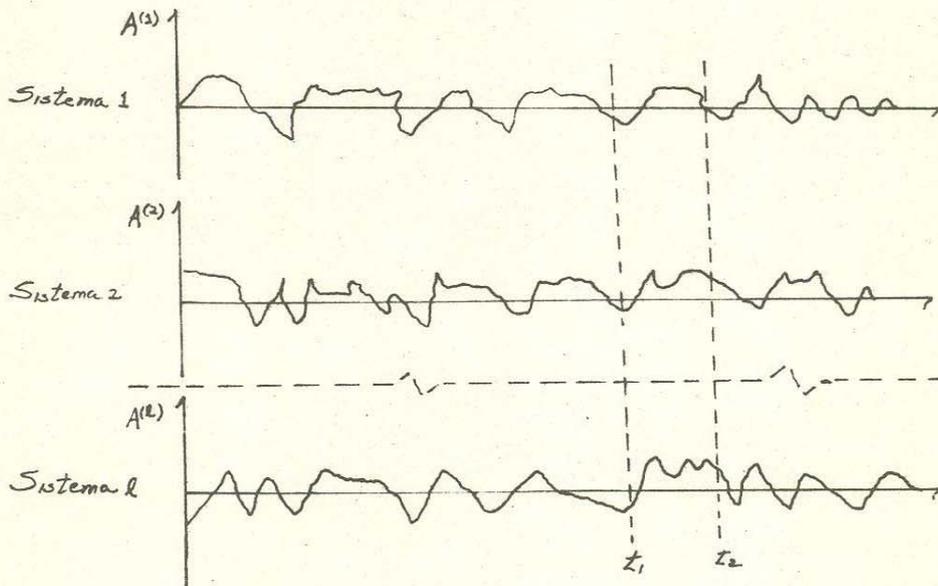


Fig.I.1.- Conjunto de sistemas mostrando la fuerza aleatoria $A(t)$ que actúa sobre la partícula.

donde $A^R(t)$ es la fuerza correspondiente en el sistema \mathcal{L} del conjunto en función del tiempo. Se ve pues que fijando dos instantes t_1 y t_2 , para que exista correlación en la fuerza fluctuante para estos instantes, la diferencia de ambos debe ser extremadamente pequeña con relación a un tiempo macroscópico y de ahí que tal correlación se tome proporcional a la función delta.

La intervención de la función delta en la correlación de la fuerza aleatoria nos diría entonces que no hay correlación entre los valores de la fuerza fluctuante para instantes diferentes, pero mas bien se intenta que represente una función de área unitaria, máximo muy grande (pero finito) y anchura muy pequeña, siendo tan solo importante para lo que se ha hecho, que no haya correlación para $A(t)$ sobre tiempos del orden del tiempo de relajación friccional, ya que como se ve en el integrando de (I.24), el factor exponencial que interviene en éste, solo varía apreciablemente sobre tiempos de ese orden.

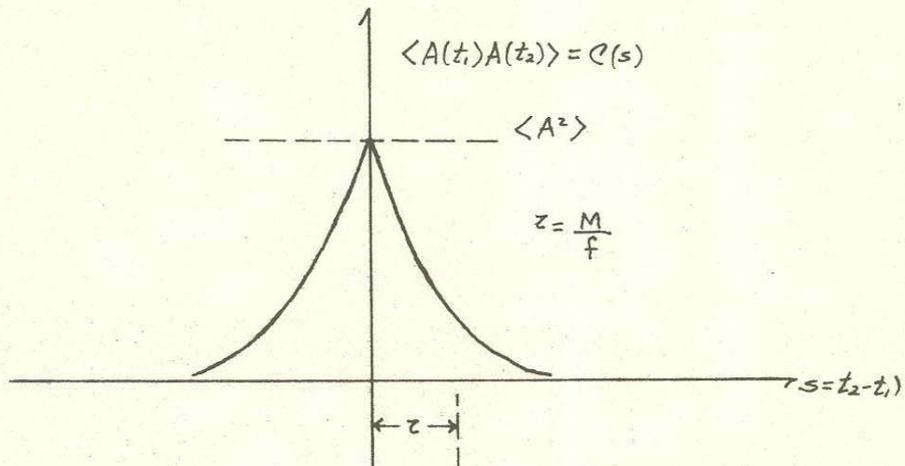


Fig. I.2.- Correlación de la fuerza Aleatoria $A(t)$.

Una vez que el problema se ha definido completamente mediante las suposiciones estadísticas (I.16), (I.17), es interesante ver a qué tipo de resultados puede llegarse con estas bases. Daremos las expresiones para la dispersión cuadrática media en la posición $\langle \Delta r^2 \rangle$ así como las correspondientes para la posición cuadrática media a tiempos largos y cortos, finalizando con ciertas correlaciones que serán importantes en el análisis que se hará posteriormente. Los promedios de conjunto se designarán indistintamente por corchetes angulares o barras.

Sección I.3.- Dispersión Cuadrática Media de la posición y posición cuadrática media.

Es fácil ver que la solución a la ecuación diferencial (I.3) para \bar{r} está dada por:

$$\bar{r}(t) = \frac{Mg}{f} t + c_2 e^{-\frac{f}{M} t} - \frac{M^2 g}{f^2} + c_1 \quad (I.29)$$

donde c_1 y c_2 son constantes determinadas por las condiciones iniciales

$$c_1 + c_2 = \left(\frac{M}{f}\right)^2 g \quad (I.30)$$

$$c_2 = \left(\frac{M}{f}\right)^2 g - \frac{Mv(0)}{f} \quad (I.31)$$

así que:

$$\bar{r}(t) = \frac{M}{f} \left[gt + (v(0) - \frac{Mg}{f}) (1 - e^{-\frac{f}{M} t}) \right] \quad (I.32)$$

Ahora la posición en función del tiempo puede encontrarse integrando (I.22)

$$r(t) = \int_0^t e^{-\frac{f}{M}t'} v(0) dt' + \frac{Mg}{f} \int_0^t (1 - e^{-\frac{f}{M}t'}) dt' + \frac{1}{M} \int_0^t dt' \int_0^{t'} dt_1 e^{-\frac{f}{M}(t-t_1)} A(t_1)$$

dando como resultado

$$r(t) = \bar{r}(t) + \frac{1}{f} \int_0^t dt_1 A(t_1) (1 - e^{-\frac{f}{M}(t-t_1)}) \quad (\text{I.33})$$

y de aquí

$$\bar{r} - r = -\frac{1}{f} \int_0^t dt_1 A(t_1) (1 - e^{-\frac{f}{M}(t-t_1)}) \quad (\text{I.34})$$

por lo que

$$\langle \Delta r(t)^2 \rangle = \frac{1}{f^2} \int_0^t dt_1 \int_0^t dt_2 (1 - e^{-\frac{f}{M}(t-t_1)}) (1 - e^{-\frac{f}{M}(t-t_2)}) \langle A(t_1) A(t_2) \rangle$$

que de acuerdo con (I.28)

$$\langle \Delta r(t)^2 \rangle = \frac{2kT}{f} \int_0^t dt_1 (1 - e^{-\frac{f}{M}(t-t_1)}) (1 - e^{-\frac{f}{M}(t-t_1)})$$

finalmente efectuando la integral

$$\langle \Delta r(t)^2 \rangle = \frac{2kT}{f} t - \frac{4kTM}{f^2} (1 - e^{-\frac{f}{M}t}) + \frac{kTM}{f^2} (1 - e^{-\frac{2ft}{M}}) \quad (\text{I.35})$$

Para tiempos muy grandes ($t \gg M/f$) :

$$\langle \Delta r(t)^2 \rangle = \frac{2kT}{f} t - \frac{3kT}{f} \left(\frac{M}{f} \right)$$

es decir

$$\langle \Delta r(t)^2 \rangle \sim \frac{2kT}{f} t \quad (\text{I.36})$$

y si f se comporta de acuerdo a ley de Stockes (I.5)

$$\langle \Delta r(t)^2 \rangle \sim \frac{kT}{3\pi\eta a} t \quad (\text{I.37})$$

las observaciones experimentales de esta dispersión cuadrática media $\langle (r - \bar{r})^2 \rangle$ permitieron a Perrin determinar la constante de Boltzman k y sabiendo la constante de los gases R , determinar el número de Avogadro N_A .

De (I.33) se tiene que

$$\bar{r}(t)^2 = \frac{M^2}{f^2} \left\{ g^2 t^2 + \left(v(0) - \frac{Mg}{f} \right) \left(1 - e^{-\frac{f}{M}t} \right) \left[\left(v(0) - \frac{Mg}{f} \right) \left(1 - e^{-\frac{f}{M}t} \right) + 2gt \right] \right\} \quad (\text{I.38})$$

en el caso de no tener fuerzas externas

$$\bar{r}(t)^2 = \frac{M^2}{f^2} v(0)^2 \left(1 - e^{-\frac{f}{M}t} \right)^2 \quad (\text{I.39})$$

y puesto que

$$\langle r^2 \rangle - \langle r \rangle^2 = \langle \Delta r(t)^2 \rangle \quad (\text{I.40})$$

de (I.35)

$$\langle r^2 \rangle = \frac{M^2}{f^2} v(0)^2 \left(1 - e^{-\frac{f}{M}t} \right)^2 + \frac{2kT}{f} t - \frac{4kTM}{f^2} \left(1 - e^{-\frac{f}{M}t} \right) + \frac{kTM}{f^2} \left(1 - e^{-\frac{2f}{M}t} \right) \quad (\text{I.41})$$

en ausencia de campo externo.

En tal caso veremos por último, a qué se llega para tiempos muy cortos y para tiempos muy largos con respecto a M/f .

A tiempos muy cortos ($t \ll M/f$):

$$(1 - e^{-\frac{f}{M}t}) = (1 - \frac{f}{M}t + \frac{f^2}{2M^2}t^2 + \dots) \quad (I.42)$$

que al aplicarla a (I.41), tomando en cuenta solo los términos de orden más bajo produce

$$\langle r(t)^2 \rangle = v(0)^2 t^2, \quad t \ll \frac{M}{f} \quad (I.43)$$

es decir, para tiempos muy cortos la partícula se comporta como si obedeciera un movimiento uniforme con velocidad.

Mientras que a tiempos largos ($t \gg M/f$) se obtiene nuevamente la relación de Einstein

$$\langle r(t)^2 \rangle \sim \frac{2kT}{f} t \quad (I.44)$$

y con la ley de Stokes

$$\langle r(t)^2 \rangle \approx \frac{kT}{3\pi\eta a} t \quad (I.45)$$

Sección I.4.- Algunas Correlaciones de Interés.

En esta sección veremos algunas correlaciones que nos serán de utilidad después, tomando en cuenta sólo la forma clásica de la ecuación de Langevin y las suposiciones estadísticas introducidas para definir completamente el problema.

Considérese la ecuación de Langevin para una partícula libre, ec.(I.15); ya se vió que tiene como solución la expresión (I.21):

$$v(t) = v(0) e^{-\frac{f}{M}t} + \frac{1}{M} \int_0^t dt_1 e^{-\frac{f}{M}(t-t_1)} A(t_1) dt_1$$

de acuerdo con esto, la correlación correspondiente a la velocidad es:

$$\langle v(t_0)v(t_0+t) \rangle = \langle v(0)^2 \rangle e^{-\frac{2f}{M}t_0} e^{-\frac{f}{M}t} + \frac{e^{-\frac{2ft_0}{M}} e^{-\frac{f}{M}t}}{M^2} \int_0^{t_0} dt_1 \int_0^{t_0+t} dt_1' e^{\frac{f}{M}(t_1+t_1')} \langle A(t_1)A(t_1') \rangle \quad (\text{I.46})$$

con $\langle v(0)A(t_1) \rangle = 0$.

La correlación de la fuerza aleatoria que aparece aquí, está dada según la suposición (b) por la relación (I.17). Sin embargo, para lo que se hará enseguida y en base a las observaciones hechas al finalizar la sección I.1 sobre ella, vamos a modificarla un poco, aunque esencialmente continuará siendo la misma.

Supóngase

$$\langle A(t_1)A(t_2) \rangle = \phi(t_1 - t_2) \quad (\text{I.47})$$

donde $\phi(x)$ es una función con un máximo muy agudo para $x=0$ (Fig. I.2).

De manera que introduciendo (I.47) en I.46)

$$\langle v(t_0)v(t_0+t) \rangle = \langle v(t_0)^2 \rangle e^{-\frac{2f}{M}t_0} e^{-\frac{f}{M}t_0} + \frac{e^{-\frac{f}{M}(2t_0+t)}}{M^2} \int_0^{t_0} dt_1 \int_0^{t_0+t} dt_1' e^{\frac{f}{M}(t_1+t_1')} \phi(t_1-t_1') \quad (\text{I.48})$$

Hacemos ahora el cambio de variable

$$x = t_1' + t_1, \quad y = -t_1' + t_1 \quad (\text{I.49})$$

Cuyo Jacobiano es

$$J = \begin{vmatrix} 1 & 1 \\ -1 & 1 \end{vmatrix} = 2 \quad (\text{I.50})$$

asi que

$$dx dy = 2 dt_1 dt_1' \quad (\text{I.51})$$

El dominio de integración para las variables originales y las nuevas, está dado en la Fig. I.3

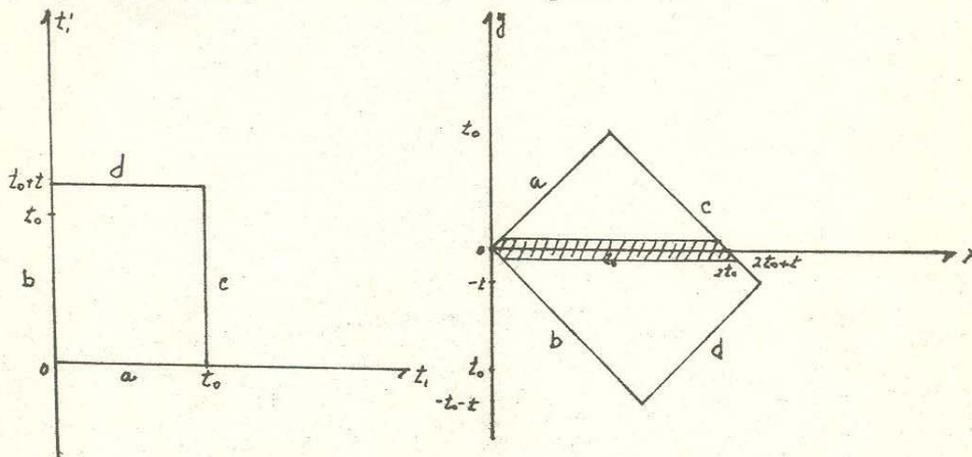


Fig. I.3.- Dominio de Integración para $\langle v(t_0)v(t_0+t) \rangle$ (i) Variables t_1, t_1' , (ii) Variables x, y .

Obteniéndose así

$$\langle v(t_0)v(t_0+t) \rangle = \langle v(0)^2 \rangle e^{-\frac{2f}{M}t_0} e^{-\frac{f}{M}t} + \frac{e^{-\frac{f}{M}(2t_0+t)}}{2M^2} \int_0^{2t_0} e^{\frac{f}{M}x} dx \int_{-\infty}^{\infty} \phi(y) dy \quad (I.52)$$

obsérvese que los límites de integración están ligeramente modificados: primero, con respecto a y las hemos extendido a $+\infty$ y $-\infty$ en virtud de nuestra suposición sobre $\phi(y)$ en el sentido de que es una función rápidamente decreciente y en x se toma en cuenta solo el intervalo $(0, 2t_0)$ por la misma razón, ya que contribuyendo significativamente $\phi(y)$ a la integral solo muy cerca de $y=0$, esto nos permite tomar tal intervalo, como puede verse en la Fig. I.3 (ii).

Sea

$$s_1 = \int_{-\infty}^{\infty} \phi(y) dy \quad (I.53)$$

entonces la correlación de velocidades pasa a

$$\langle v(t_0)v(t_0+t) \rangle = \frac{s_1}{2Mf} e^{-\frac{f}{M}t} + \left(\langle v(0)^2 \rangle - \frac{s_1}{2Mf} \right) e^{-\frac{f}{M}(2t_0+t)} \quad (I.54)$$

Note que para un mismo instante, según esta expresión, la autocorrelación de velocidades es:

$$\langle v(t)^2 \rangle = \frac{s_1}{2Mf} + \left(\langle v(0)^2 \rangle - \frac{s_1}{2Mf} \right) e^{-\frac{2f}{M}t} \quad (I.55)$$

y como nuevamente para tiempos grandes $t \rightarrow \infty$, este valor debe ser compatible con el valor de equipartición, esto nos permite determinar el valor de la integral (I.53), así

$$\lim_{t \rightarrow \infty} \frac{M}{2} \langle v(t)^2 \rangle = \frac{kT}{2} \quad (\text{I.56})$$

$$\frac{M}{2} \left(\frac{s_1}{2Mf} \right) = \frac{kT}{2}$$

$$s_1 = 2kTf \quad (\text{I.57})$$

por lo que:

$$\langle v(t_0)v(t_0+t) \rangle = \frac{kT}{M} e^{-\frac{f}{M}t} + \left(\langle v(t_0)^2 \rangle - \frac{kT}{M} \right) e^{-\frac{f}{M}(2t_0+t)} \quad (\text{I.58})$$

y tomando

$$\langle v(t_0)^2 \rangle = \frac{kT}{M} \quad (\text{I.59})$$

se tiene que

$$\langle v(t_0)v(t_0+t) \rangle = \frac{kT}{M} e^{-\frac{f}{M}t} \quad (\text{I.60})$$

lo cual nos dice que el proceso es estacionario, puesto que no depende del tiempo t_0 .

Para $t=0$ se tiene de (I.60):

$$\langle v(t_0)^2 \rangle = \frac{kT}{M} \quad (\text{I.61})$$

Debe observarse que, para llegar a la relación (I.60), ha sido fundamental el comportamiento característico aproximado para la autocorrelación de la fuerza aleatoria:

Por último veremos la correlación entre la velocidad y la aceleración $\langle v(t_0)\dot{v}(t_0+t) \rangle$. Según la propia ecuación de Langevin (I.15):

$$\dot{v}(t_0+t) = -\frac{f}{M} v(t_0+t) + \frac{A(t_0+t)}{M} \quad (\text{I.62})$$

de acuerdo a su solución (I.21):

$$\dot{v}(t_0+t) = -\frac{f}{M} v(t_0+t) + \frac{A(t_0+t)}{M} \quad (\text{I.63})$$

$$\begin{aligned} \langle v(t_0) \dot{v}(t_0+t) \rangle &= -\frac{f}{M} e^{-\frac{f}{M} t_0} \langle v(0) v(t_0+t) \rangle - \frac{f}{M^2} e^{-\frac{f}{M} t_0} \int_0^{t_0} e^{\frac{f}{M} t_1} \langle A(t_1) v(t_0+t) \rangle dt_1 \\ &+ \frac{e^{-\frac{f}{M} t_0}}{M} \langle v(0) A(t_0+t) \rangle + \frac{1}{M^2} e^{-\frac{f}{M} t_0} \int_0^{t_0} e^{\frac{f}{M} t_1} \langle A(t_1) A(t_0+t) \rangle dt_1 \end{aligned}$$

(I.64)

Nuevamente conviniendo que :

$$\langle v(t_1) A(t_2) \rangle = 0 \quad \text{si } t_1 < t_2 \quad (\text{I.65})$$

el tercer término en la derecha se anula.

Según el intervalo de integración que aparece en (I.64), t_1 corre de 0 a t_0 , de manera que es claro que $t_1 < t_0+t$ es conveniente entonces averiguar algo de la correlación $\langle A(t_1) v(t_0+t) \rangle$. De (I.21) valuada en t_0+t

$$\langle A(t_1) v(t_0+t) \rangle = e^{-\frac{f}{M}(t_0+t)} \langle A(t_1) v(0) \rangle + \frac{e^{-\frac{f}{M}(t_0+t)}}{M} \int_0^{t_0+t} dt_1' e^{\frac{f}{M} t_1'} \langle A(t_1) A(t_1') \rangle \quad (\text{I.66})$$

y de acuerdo con (I.65)

$$\langle A(t_1) v(t_0+t) \rangle = \frac{e^{-\frac{f}{M}(t_0+t)}}{M} \int_0^{t_0+t} dt_1' e^{\frac{f}{M} t_1'} \langle A(t_1) A(t_1') \rangle \quad (\text{I.67})$$

lo cual hace que (I.65) pase a:

$$\begin{aligned} \langle v(t_0) \dot{v}(t_0+t) \rangle = & -\frac{f}{M} e^{-\frac{f}{M} t_0} \langle v(0) v(t_0+t) \rangle - \frac{1}{M} \frac{f}{M^2} e^{-\frac{f}{M}(2t_0+t)} \int_0^{t_0} dt_1 \int_0^{t_0+t} dt_2 e^{\frac{f}{M}(t_2+t_1)} \langle A(t_1) A(t_2) \rangle \\ & + \frac{1}{M^2} e^{-\frac{f}{M} t_0} \int_0^{t_0} dt_1 e^{\frac{f}{M} t_1} \langle A(t_1) A(t_0+t) \rangle dt_1 \end{aligned} \quad (\text{I.68})$$

Pero de acuerdo con (I.47)

$$\begin{aligned} \frac{f}{M^3} e^{-\frac{2f}{M}(t_0+t)} \int_0^{t_0} dt_1 \int_0^{t_0+t} dt_2 e^{\frac{f}{M}(t_2+t_1)} \langle A(t_1) A(t_2) \rangle = & \frac{f}{M} \langle v(t_0) v(t_0+t) \rangle + \\ & + \frac{f}{M} \langle v(0)^2 \rangle e^{-\frac{2f}{M}(t_0+t)} \end{aligned} \quad (\text{I.69})$$

que hace que (I.68) se reduzca a

$$\langle v(t_0) \dot{v}(t_0+t) \rangle = -\frac{f}{M} \langle v(t_0) v(t_0+t) \rangle + \frac{1}{M^2} e^{-\frac{f}{M} t_0} \int_0^{t_0} dt_1 e^{\frac{f}{M} t_1} \langle A(t_1) A(t_0+t) \rangle dt_1 \quad (\text{I.70})$$

Analicemos la integral que aquí aparece, de (I.48)

$$\frac{e^{-\frac{f}{M} t_0}}{M} \int_0^{t_0} dt_1 e^{\frac{f}{M} t_1} \langle A(t_1) A(t_0+t) \rangle dt_1 = \frac{1}{M^2} e^{-\frac{f}{M} t_0} \int_0^{t_0} dt_1 e^{\frac{f}{M} t_1} \phi[t_1 - (t_0+t)] dt_1 \quad (\text{I.71})$$

por lo que se ha supuesto sobre $\phi(t)$, esta función contribuye significativamente a la integral cuando su argumento se anula, lo que aquí corresponde a $t_1 = t_0 + t$ pero como puede verse del intervalo de integración en (I.71), t_1 solo toma valores en el intervalo $(0, t_0)$, lo que implica que para tomar en cuenta una posible contribución de tal término hay que restringirse a t_1 cerca de t_0 y con $t=0$.

De manera que podemos afirmar que para un tiempo t suficientemente grande, aunque todavía pequeño a escala macroscópica:

$$\langle v(t_0) \dot{v}(t_0+t) \rangle = -\frac{f}{M} \langle v(t_0) v(t_0+t) \rangle \quad (I.72)$$

o por (I.60)

$$\langle v(t_0) \dot{v}(t_0+t) \rangle = -\left(\frac{f}{M}\right) \frac{kT}{M} e^{-\frac{f}{M}t} \quad (I.73)$$

Hasta aquí, nos conformaremos con la presentación de estas correlaciones y volveremos sobre ellas ya particularmente para el modelo causal que se tratará a la hora de intentar pasar a una descripción más completa, donde se tratará de enfatizar las limitaciones de la ecuación de Langevin en su forma ordinaria para la descripción del movimiento Browniano.

CAPITULO II.- EL MODELO DE OSCILADORES ARMONICAMENTE
ACOPLADOS Y EL MOVIMIENTO BROWNIANO.

Aquí se tratará de llegar a un conocimiento del movimiento Browniano a través de un modelo mecánico simple, una cadena de osciladores armónicamente acoplados, en donde un elemento de la misma exhibirá en los límites apropiados movimiento Browniano, como consecuencia de su interacción con el resto de la cadena que representa al baño térmico.

El tratamiento es muy sencillo, supóngase que se tienen $2N+1$ partículas que interaccionan entre sí mediante fuerzas armónicas, se resuelven las ecuaciones de movimiento para cada una de ellas expresando sus coordenadas y momentos al tiempo t , en función de las coordenadas y momentos iniciales; el único elemento estadístico, no mecánico, que se introduce, es la suposición estadística de que dichas coordenadas y momentos iniciales están distribuidos de acuerdo a la distribución canónica y finalmente a partir de ésta se puede ver que las coordenadas y momentos al tiempo t representan un proceso estocástico, que para la partícula Browniana debe ser el adecuado.

En vista de que el movimiento Browniano puede tratarse experimentalmente y como ya vimos cuanta con una teoría fenomenológica aceptable, es posible tener una idea acerca de lo que se espera obtener del modelo: debe dar una descripción en términos de la cual el proceso estocástico sea Markoffiano involucrando un número pequeño de las variables posibles para describir al sistema, es decir, debe obtenerse como ecuación de movi-

miento a la ecuación de Langevin.

Ahora, ¿qué es un proceso de Markoff?, en lo que nos ocupa, si pensamos que el curso de una partícula Browniana depende solamente de los valores instantáneos de sus parámetros físicos y es enteramente independiente de su historia previa, estamos pensando en un proceso de Markoff. En la teoría general de probabilidad un proceso estocástico que tenga esta característica, que lo que sucede en un instante dado de tiempo t depende solamente del estado del sistema al tiempo t , se dice que es un proceso de Markoff. Formalmente se puede decir que es aquél en el que la probabilidad condicional de que X , variable aleatoria, se encuentre en el intervalo $(x_n, x_n + dx_n)$ al tiempo t_n , dado que X es igual a x_1, x_2, \dots, x_{n-1} en los tiempos t_1, t_2, \dots, t_{n-1} , donde $(t_1 < t_2 < \dots < t_{n-1} < t_n)$ depende además de $x_n t_n$ solamente del valor X en el tiempo anterior t_{n-1} :

$$W(x_1 t_1, x_2 t_2, \dots, x_{n-1} t_{n-1} | x_n t_n) = W_2(x_{n-1} t_{n-1} | x_n t_n) \quad (\text{II.1})$$

Sección II.1.- Tratamiento de Ford, Kac y Mazur.

En esta sección se desarrolla la formulación presentada en el trabajo de Ford, et al. ⁽²⁾, que tomará como base el análisis que se hará con osciladores. Ya se vió en el Cap. I que la ecuación de Langevin para una partícula Browniana de masa M y sobre la cual actúa una fuerza exterior \mathcal{F} está dada por:

$$\dot{p} = -\frac{f}{M} p + A(t) + \mathcal{F} \quad (\text{II.2})$$

donde $p = M\dot{q}$ es el momento de la partícula Browniana, f es la constante de fricción y $A(t)$ es la fuerza aleatoria debida al baño térmico, sobre esta última se tenía que era un proceso puramente aleatorio, del que se suponía que era Gaussiano y cumplía con (I.16) y (I.17)

De acuerdo con lo que se dijo fundamentalmente se hace lo siguiente:

- 1) Discutir la dinámica de un sistema de osciladores con un acoplamiento arbitrario.
- 2) Demostrar que hay un acoplamiento para el cual en el límite de una cadena infinita, el proceso estocástico es Markoffiano (no tiene "memoria").
- 3) Tomar la cadena de osciladores con tal acoplamiento como el baño térmico, para derivar la ecuación de Langevin para una partícula Browniana.

(1).- Dinámica de un Sistema de Osciladores Acoplados.

El Hamiltoniano de un sistema de $2N+1$ osciladores armónicamente acoplados, todos con una masa igual $M=1$, es:

$$H = \frac{1}{2} \sum_{j=-N}^N p_j^2 + \frac{1}{2} \sum_{j,k=-N}^N q_j K_{jk} q_k \quad (\text{II.3})$$

donde q_j y p_j son la coordenada y momento respectivamente del j -ésimo oscilador y la matriz K , cuyos elementos son K_{jk} es una matriz simétrica $(2N+1) \times (2N+1)$ que nos caracteriza las interacciones entre los osciladores; su carácter simétrico se debe a la consideración de que la interacción del oscilador

$-N$ con el $-N+1$ es igual a la del $-N+1$ con el $-N$ y así sucesivamente para cada par considerado. Se supone además que dicha matriz no tiene valores propios negativos, para que el movimiento resulta estable correspondiendo a la condición de que la energía potencial sea mínima en el equilibrio⁽³⁾.

De ec.(II.3) las ecuaciones de movimiento escritas en notación matricial son:

$$\dot{\underline{q}} = \underline{p} \quad , \quad \dot{\underline{p}} = -\underline{K} \underline{q} \quad (\text{II.4})$$

La solución formal de estas ecuaciones, se obtiene fácilmente

$$\begin{aligned} \underline{q}(t) &= \cos(\underline{K}^{\frac{1}{2}}t) \cdot \underline{q}(0) + \underline{K}^{\frac{1}{2}} \text{sen}(\underline{K}^{\frac{1}{2}}t) \underline{p}(0) \\ \underline{p}(t) &= -\underline{K}^{\frac{1}{2}} \text{sen}(\underline{K}^{\frac{1}{2}}t) \cdot \underline{q}(0) + \cos(\underline{K}^{\frac{1}{2}}t) \cdot \underline{p}(0) \end{aligned} \quad (\text{II.5})$$

donde

$$\cos \underline{K}^{\frac{1}{2}}t = \sum_{n=0}^{\infty} \frac{(-1)^n}{(2n)!} \underline{K}^n t^{2n} \quad ; \quad \text{sen} \underline{K}^{\frac{1}{2}}t = \sum_{n=0}^{\infty} \frac{(-1)^n}{(2n+1)!} \underline{K}^{\frac{2n+1}{2}} t^{2n+1} \quad (\text{II.6})$$

Introduzcamos ahora la única suposición de naturaleza estadística que se hace. Sea

$$D(\underline{q}(0), \underline{p}(0)) = \left(\frac{\beta}{2\pi}\right)^{2N+1} (\det \underline{K})^{\frac{1}{2}} e^{-\beta H(\underline{q}(0), \underline{p}(0))} \quad (\text{II.7})$$

la distribución canónica, de acuerdo con la cual se distribuyen las coordenadas y momentos iniciales $\underline{q}(0)$ y $\underline{p}(0)$ considerando que el sistema está en equilibrio a la temperatura T , donde $\beta = (kT)^{-1}$ y $(\det \underline{K})$ es el determinante de la matriz \underline{K} .

Supóngase además que para el tiempo que se está considerando, \underline{K} no tiene valores propios nulos, ya que esto implicaría $\det \underline{K} = 0$ lo que anularía nuestra distribución.

Por definición, es claro que el valor esperado o valor de espectación de cualquier función $F(\underline{q}(0), \underline{p}(0))$ está dado entonces por:

$$\langle F \rangle = \int \dots \int d\underline{q}_N(0) \dots d\underline{q}_N(0) d\underline{p}_N(0) \dots d\underline{p}_N(0) F(\underline{q}(0), \underline{p}(0)) D(\underline{q}(0), \underline{p}(0)) \quad (\text{II.8})$$

Vamos a ver ahora, que implicaciones tiene la distribución canónica supuesta sobre las soluciones a las ecuaciones de movimiento dadas, ec.(II.5). Tal distribución es una Gaussiana, para la que puede probarse⁽⁴⁾ el siguiente teorema:

Teorema.- Sean las variables x_1, x_2, \dots, x_n distribuidas de acuerdo a

$$W(x_1, \dots, x_n) = \prod_{i=1}^n \frac{1}{\sigma_i (2\pi)^{1/2}} e^{-\frac{x_i^2}{2\sigma_i^2}}$$

y sean y_1, y_2, \dots, y_s ($s \leq n$), s combinaciones lineales de las x_i
 $y_k = \sum_{i=1}^n a_{ki} x_i$, $k=1, 2, \dots, s$ donde las a_{ki} son constantes, entonces las y_k estarán distribuidas de acuerdo a la distribución gaussiana s -dimensional:

$$P(y_1, \dots, y_s) = \frac{1}{(2\pi)^{s/2} B^{1/2}} e^{-\frac{1}{2B} \sum_{k,l=1}^s B_{kl} y_k y_l}$$

siendo B_{kl} el cofactor del elemento b_{kl} en la matriz b_{kl} donde

$$b_{kl} = \sum_{i=1}^n a_{ki} a_{li} \sigma_i^2 = \langle y_k y_l \rangle_{\text{prom}}$$

y B es el determinante de la matriz b_{kl} .

Puesto que las coordenadas $\underline{q}(0)$ y momentos $\underline{p}(0)$ iniciales se distribuyen de acuerdo a la distribución Gaussiana supuesta y ya que, según ecs(II.5), las coordenadas $\underline{q}(t)$ y momentos $\underline{p}(t)$ al tiempo t , están dadas a través de una relación lineal con ellas, por el teorema anterior concluimos que las soluciones a las ecuaciones de movimiento nos representan un proceso Gaussiano. Además el teorema de Liouville de la Mecánica⁽⁵⁾ nos dice que la densidad de sistemas en el entorno de cierto sistema dado en el espacio de fases es constante en el transcurso del tiempo, entonces:

$$D(\underline{q}(t), \underline{p}(t)) = D(\underline{q}(0), \underline{p}(0)) \quad (\text{II.9})$$

el proceso es entonces, Gaussiano y estacionario.

Para un proceso Gaussiano estacionario, se sabe que sus propiedades están completamente determinadas por las funciones de correlación de las siguientes parejas. (Apéndice A):

$$\langle p_j(t_0) p_k(t_0+t) \rangle = kT \|\cos K^{\frac{1}{2}} t\|_{jk} \quad (\text{II.10a})$$

$$\langle q_j(t_0) p_k(t_0+t) \rangle = -kT \|-K^{\frac{1}{2}} \sin K^{\frac{1}{2}} t\|_{jk} \quad (\text{II.10b})$$

$$\langle q_j(t_0) q_k(t_0+t) \rangle = kT \|\underline{K}^{-1} \cos K^{\frac{1}{2}} t\|_{jk} \quad (\text{II.10c})$$

donde $\|K\|_{jk}$ denota el elemento $j-k$ de la matriz \underline{K} .

Si \underline{K} tiene valores propios cero, su inversa que aparece en (II.10a) no existe.

Considérese un simple oscilador, por ejemplo el cero, la autocorrelación de su momento es:

$$\langle P_0(t_0)P_0(t_0+t) \rangle = kT \|\cos K^{\frac{1}{2}}t\|_{00} \quad (\text{II.11})$$

No debe olvidarse que se pretendía que el proceso estocástico fuese Markoffiano, para tomar en cuenta esto, nos auxiliamos de otro teorema⁽⁶⁾, lo que conducirá a cierta condición sobre la matriz de interacción para que tal requisito se cumpla.

Teorema de Doob.- Sea $u(t)$ ($-\infty < t < \infty$) una familia de variables aleatorias de un parámetro, que determinan un proceso estocástico con las siguientes propiedades:

1. El proceso es temporalmente homogéneo.
2. El proceso es un proceso de Markov
3. Si s, t son números arbitrarios distintos, $u(s), u(t)$ tienen una distribución Gaussiana bivariada (no singular).

Defínase, m, σ_0^2 por

$$m = E\{u(t)\}, \quad \sigma_0^2 = E\{[u(t)-m]^2\}$$

donde $E\{v\}$ denota esperanza de la variable aleatoria v .

Entonces el proceso dado es uno de los siguientes dos tipos:

- (A) Si $t_1 < \dots < t_n$, $u(t_1), \dots, u(t_n)$ son variables aleatorias Gaussianas mutuamente independientes, con media m y variancia σ_0^2 .
- (B) Hay una constante $\beta > 0$ tal que si $t_1 < \dots < t_n$, $u(t_1), \dots, u(t_n)$ tienen una distribución Gaussiana, con media común m y variancia σ_0^2 , y coeficientes de correlación deter-

minados por la ecuación $E\{[u(t)-m][u(s)-m]\} = \sigma_0^2 e^{-\beta|t-s|}$

De acuerdo con este teorema, para que el elemento cero de nuestra cadena realice un proceso Markoffiano es necesario que su autocorrelación cumpla con

$$\langle p_0(t_0) p_0(t_0+t) \rangle = kT e^{-f|t|} \quad (\text{II.12})$$

donde f es una constante positiva, esto junto con ec.(II.11) nos lleva a la condición

$$\| \cos \underline{K} \frac{1}{2} t \|_{00} = e^{-f|t|} \quad (\text{II.13})$$

para la matriz de interacción \underline{K} .

(2).- Acoplamiento de interés.

Como se acaba de ver es necesario que la matriz de interacción cumpla con la condición (II.13), si se quiere hacer la asociación con lo que realizaría una partícula browniana, según la ecuación de movimiento (II.2).

Es importante ver cuáles son las suposiciones que se han hecho hasta aquí sobre la matriz mencionada; se quiere que describa la interacción entre $2N+1$ osciladores, por lo que se trata de una matriz $(2N+1) \times (2N+1)$ simétrica, y con valores propios no negativos. Se supone ahora, además, para simplificar el análisis, condiciones a la frontera periódicas por lo que \underline{K} será entonces una matriz simétrica y cíclica.

Con esta última suposición lo que se está haciendo físicamente es cerrar la cadena de osciladores en círculo (Fig. II.1).

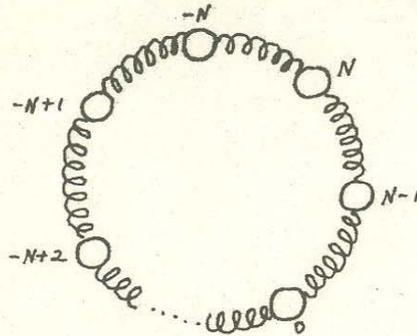


Fig. II.1.- Sistema de $2N+1$ Osciladores, con condiciones a la frontera cíclicas.

Una matriz de este tipo puede expresarse con los siguientes elementos⁽⁷⁾

$$K_{mn} = \frac{1}{2N+1} \sum_{q=-N}^N \omega_q^2 e^{\frac{i2\pi}{2N+1} q(m-n)} \quad (\text{II.14})$$

donde $\omega_q = \omega_{-q}$ para que se cumpla la simetría de \underline{K} .

De la expresión bien conocida:

$$\frac{1}{2N+1} \sum_{q=-N}^N e^{\frac{i2\pi}{2N+1} q(m-n)} = \delta_{m,n} \quad (\text{II.15})$$

se puede ver que los valores propios de esta matriz de interacción \underline{K} son las ω_s^2 , $s = -N, -N+1, \dots, N$ siendo los vectores propios \underline{b}^s las matrices columnas de $2N+1$ renglones con los elementos dados por:

$$b_n^s = (2N+1)^{-\frac{1}{2}} e^{\frac{i2\pi}{2N+1} s n} \quad (\text{II.16})$$

$$\begin{aligned}
 (Kb^q)_j &= \sum_{n=-N}^N K_{jn} b_n^q = (2N+1)^{-3/2} \sum_{n=-N}^N \sum_{q=-N}^N \omega_q^2 e^{i\frac{2\pi}{2N+1} q(j-n)} e^{i\frac{2\pi}{2N+1} sn} = \\
 &= (2N+1)^{\frac{1}{2}} \omega_s^2 e^{i\frac{2\pi}{2N+1} sj} = \\
 &= \omega_s^2 b_j^s \\
 \underline{K} \underline{b}^s &= \omega_s^2 \underline{b}^s \quad (II.17)
 \end{aligned}$$

Mediante esa misma ecuación (II.16), se puede llegar a una expresión muy útil para el análisis que se hará, y es la siguiente: si $F(\underline{K})$ es una función de la matriz

$$\|F(\underline{K})\|_{m,n} = \frac{1}{2N+1} \sum_{q=-N}^N F(\omega_q^2) e^{i\frac{2\pi}{2N+1} q(m-n)} \quad (II.18)$$

Se hará ahora la primera consideración de límites, pasando del caso de una latiz finita a una infinita ($N \rightarrow \infty$) sobre este punto se hablará en el Cap. IV. Suponiendo que ω_q^2 es una función que varía lentamente con q y haciendo

$$\gamma(\theta) = \left\{ \omega_q^2 \right\}_{q = \frac{2N+1}{2\pi} \theta} \quad (II.19)$$

la expresión (II.14) pasa a una integral de la forma:

$$K_{mn} = \frac{1}{2\pi} \int_{-\pi}^{\pi} \gamma(\theta) e^{i(m-n)\theta} d\theta \quad (II.20)$$

finalmente por paridad del integrando, podemos considerar los elementos de la matriz \underline{K} dados por:

$$K_{mn} = \frac{1}{2\pi} \int_{-\pi}^{\pi} \gamma(\theta) \cos(m-n)\theta d\theta \quad (II.21)$$

estando $\gamma(\theta)$ definida por (II.19).

Del mismo modo en el paso a una latiz infinita la expresión (II.18) se ve modificada a

$$\|F(K)\|_{mn} = \frac{1}{2\pi} \int_{-\pi}^{\pi} d\theta F(\gamma(\theta)) \cos(m-n)\theta \quad (\text{II.22})$$

En estas condiciones ya se puede pasar a determinar la matriz de interacción \underline{K} , que cumpla con (II.13); si se utiliza la expresión (II.18) de latiz finita para $\|F(K)\|_{00} = \|\cos K^{\frac{1}{2}}t\|_{00}$ se tendría

$$\|\cos K^{\frac{1}{2}}t\|_{00} = \frac{1}{2N+1} \sum_{q=-N}^N \cos \omega_q t \quad (\text{II.23})$$

es necesario pues, pasar al caso $N \rightarrow \infty$, ya que en esta expresión el miembro de la derecha es una función cuasiperiódica e independientemente de que ω_q se escoga, no tendrá la forma requerida por (II.13).

En el caso $N \rightarrow \infty$, en cambio, utilizando (II.22) se tiene

$$\|\cos K^{\frac{1}{2}}t\|_{00} = \frac{1}{2\pi} \int_{-\pi}^{\pi} d\theta \cos \{[\gamma(\theta)]^{\frac{1}{2}}t\} \quad (\text{II.24})$$

que en combinación con la condición (II.3) dá lugar a la siguiente ecuación integral para $\gamma(\theta)$.

$$e^{-f|z|} = \frac{1}{2\pi} \int_{-\pi}^{\pi} d\theta \cos \{[\gamma(\theta)]^{\frac{1}{2}}t\} \quad (\text{II.25})$$

siendo la solución de esta ecuación

$$\gamma(\theta) = f^2 \tan^2 \frac{\theta}{2} \quad (\text{II.26})$$

Aparentemente hasta aquí, está resuelto el problema, se ha determinado $\gamma(\theta)$ y por lo tanto las ω_g que darán el decaimiento exponencial. Sin embargo hay otra dificultad, si se trata de determinar de acuerdo a (II.21) los elementos de la matriz de interacción \underline{K} , utilizando la expresión (II.26) en el integrando, la integral diverge puesto que en la vecindad de π y $-\pi$ la función $\tan^2 \theta/2$ crece indefinidamente, Fig.II.2.

Es necesario pues, restringir el intervalo de valores de $\gamma(\theta)$ para lo cual definimos

$$\{\omega_c^2\} = \gamma_{\omega_c}(\theta) = \begin{cases} f^2 \tan^2 \frac{\theta}{2} & \text{si } |\theta| < \theta_c \\ 0 & \text{si } \theta_c \leq |\theta| \leq \pi \end{cases} \quad (\text{II.27})$$

donde

$$\omega_c = f \tan \frac{\theta}{2} \quad (\text{II.28})$$

es una frecuencia alta de corte que asegura que los elementos de la matriz \underline{K} no divergen.

De modo que si en la integral de (II.24) se hace el cambio de variable (II.28) $\omega = f \tan \theta/2$ se tiene

$$\frac{1}{2\pi} \int_{-\pi}^{\pi} d\theta \cos \left\{ [\gamma(\theta)]^{\frac{1}{2}} t \right\} = \frac{1}{2\pi} \int_{-\omega_c}^{\omega_c} \frac{2f}{f^2 + \omega^2} \cos \omega t \cdot d\omega$$

los límites de integración en vez de ser $-\infty$ y $+\infty$, se cortan en $-\omega_c$ y $+\omega_c$ de acuerdo a (II.27) y (II.28).

$$\frac{1}{2\pi} \int_{-\pi}^{\pi} d\theta \cos \left\{ [\gamma(\theta)]^{\frac{1}{2}} t \right\} = \frac{1}{\pi f} \int_{-\omega_c}^{\omega_c} \frac{\cos \omega t}{1 + \frac{\omega^2}{f^2}} d\omega \quad (\text{II.29})$$

Pero es un resultado bien conocido que

$$\int_{-\infty}^{\infty} \frac{\cos mx}{1+x^2} dx = \pi e^{-m} \quad (m > 0) \quad (\text{II.30})$$

de manera que para que (II.25) se cumpla, es necesario que $\omega_c \rightarrow \infty$, ya que si en la integral del miembro de la derecha de (II.29) se hace el cambio de variable $x = \omega/f$:

$$\frac{1}{\pi f} \int_{-\omega_c}^{\omega_c} \frac{\cos \omega t}{1 + \frac{\omega^2}{f^2}} d\omega = \frac{1}{\pi} \int_{-\frac{\omega_c}{f}}^{\frac{\omega_c}{f}} \frac{\cos(ft)x}{1+x^2} dx \rightarrow e^{-ft}, \text{ si } \omega_c \rightarrow \infty \quad (\text{II.31})$$

o equivalentemente cuando $\omega_c \gg f$. Esto quiere decir que el tiempo caracterizado por la frecuencia de corte ω_c^{-1} , "tiempo de interacción microscópica", se supondrá muy pequeño comparado con f^{-1} "tiempo de relajación macroscópica" τ^* , consiguiendo así que el proceso Gaussiano $p_0(z)$ sea un proceso de Markov.

El acoplamiento de interés viene entonces dado, por la matriz de interacción K , cuando sus elementos están dados por (II.21) con $\delta(\theta)$ según (II.27) y para $\omega_c \gg f$.

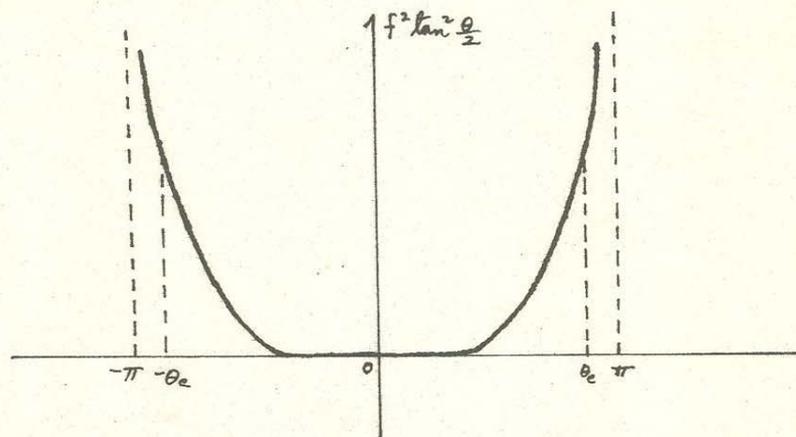


Fig. II.2.- La frecuencia de corte $\omega_c \rightarrow \infty$ conforme $|\theta_c| \rightarrow \pi$

(3). Derivación de la Ecuación de Langevin.

El siguiente paso, una vez que se ha conseguido que el proceso $p_0(z)$ de uno de los osciladores de la cadena, sea Markoffiano, es obtener la ecuación de Langevin para una partícula

Browniana acoplada a un baño térmico representado por tales osciladores.

Supóngase que solamente sobre el elemento cero de la cadena, partícula Browniana, actúa una fuerza externa \underline{F} . Esta, puede representarse por una matriz columna \underline{F} de $2N+1$ elementos, dados por:

$$\underline{F}_j = \underline{F}(t) \delta_{j,0} \quad (\text{II.32})$$

donde

$$\underline{F}(t) \equiv \underline{F}'(q_0(t)) \equiv -\frac{\partial V(q_0)}{\partial q_0} \quad (\text{II.33})$$

Las ecuaciones de movimiento serán ahora

$$\underline{\dot{q}} = \underline{p} \quad \text{y} \quad \underline{\dot{p}} = -\underline{K} \underline{q} + \underline{F}(t) \quad (\text{II.34})$$

la solución de estas ecuaciones se obtiene también fácilmente

$$\underline{q}(t) = \cos \underline{K}^{\frac{1}{2}} t \cdot \underline{q}(0) + \underline{K}^{-\frac{1}{2}} \text{sen} \underline{K}^{\frac{1}{2}} t \cdot \underline{p}(0) + \int_0^t dt' \frac{\text{sen} \underline{K}^{\frac{1}{2}}(t-t')}{\underline{K}^{\frac{1}{2}}} \underline{F}(t') \quad (\text{II.35})$$

$$\underline{p}(t) = -\underline{K}^{\frac{1}{2}} \text{sen} \underline{K}^{\frac{1}{2}} t \underline{q}(0) + \cos \underline{K}^{\frac{1}{2}} t \cdot \underline{p}(0) + \int_0^t dt' \cos \underline{K}^{\frac{1}{2}}(t-t') \underline{F}(t') \quad (\text{II.36})$$

Substitúyase la solución (II.35) en (II.34) y tómese el elemento de interés cero

$$\begin{aligned} \dot{p}_0(t) = & - \sum_j \underline{K} \cos \underline{K}^{\frac{1}{2}} t \parallel_{0j} q_j(0) - \sum_j \underline{K}^{\frac{1}{2}} \text{sen} \underline{K}^{\frac{1}{2}} t \parallel_{0j} p_j(0) - \\ & - \int_0^t dt' \underline{K}^{\frac{1}{2}} \text{sen} \underline{K}^{\frac{1}{2}}(t-t') \parallel_{00} F(t') + F(t) \end{aligned} \quad (\text{II.37})$$

despejando $p_0(0)$ de la solución (II.36)

$$\begin{aligned} p_0(0) = & \frac{p_0(t)}{\cos \underline{K}^{\frac{1}{2}} t \parallel_{00}} - \frac{\sum_j \underline{K}^{\frac{1}{2}} \text{sen} \underline{K}^{\frac{1}{2}} t \parallel_{0j} q_j(0)}{\cos \underline{K}^{\frac{1}{2}} t \parallel_{00}} + \frac{\sum_{j \neq 0} \cos \underline{K}^{\frac{1}{2}} t \parallel_{0j} p_j(0)}{\cos \underline{K}^{\frac{1}{2}} t \parallel_{00}} + \\ & + \frac{1}{\cos \underline{K}^{\frac{1}{2}} t \parallel_{00}} \int_0^t dt' \cos \underline{K}^{\frac{1}{2}}(t-t') \parallel_{00} F(t') \end{aligned} \quad (\text{II.38})$$

Así al sustituir (II.38) en (II.37), considerando en ésta explícitamente al elemento $p_0(0)$:

$$\begin{aligned} \dot{p}_0 - F(t) = & \left\{ - \sum_j [f(t) \|K^{\frac{1}{2}} \text{sen } K^{\frac{1}{2}} t\|_{0j} + \|K \text{cos } K^{\frac{1}{2}} t\|_{0j}] q_j(0) + \right. \\ & \left. + \sum_{j \neq 0} [f(t) \| \text{cos } K^{\frac{1}{2}} t\|_{0j} - \|K^{\frac{1}{2}} \text{sen } K^{\frac{1}{2}} t\|_{0j}] p_j(0) \right\} - f(t) p_0(t) + \\ & + \int_0^t \left\{ f(t) - \frac{\|K^{\frac{1}{2}} \text{sen } K^{\frac{1}{2}}(t-t')\|_{00}}{\| \text{cos } K^{\frac{1}{2}}(t-t')\|_{00}} \right\} \| \text{cos } K^{\frac{1}{2}}(t-t')\|_{00} F(t') dt' \end{aligned}$$

finalmente:

$$\dot{p}_0 - F(t) = -f(t) p_0(t) + A(t) + \int_0^t dt' [f(t) - f(t-t')] \| \text{cos } K^{\frac{1}{2}}(t-t')\|_{00} F(t') \quad (\text{II.39})$$

donde se utilizó

$$f(t) = \frac{\|K^{\frac{1}{2}} \text{sen } K^{\frac{1}{2}} t\|_{00}}{\| \text{cos } K^{\frac{1}{2}} t\|_{00}} = - \frac{d}{dt} \ln \| \text{cos } K^{\frac{1}{2}} t\|_{00} \quad (\text{II.40})$$

y

$$\begin{aligned} A(t) = & - \sum_j [f(t) \|K^{\frac{1}{2}} \text{sen } K^{\frac{1}{2}} t\|_{0j} + \|K \text{cos } K^{\frac{1}{2}} t\|_{0j}] q_j(0) + \quad (\text{II.41}) \\ & + \sum_j [f(t) \| \text{cos } K^{\frac{1}{2}} t\|_{0j} - \|K^{\frac{1}{2}} \text{sen } K^{\frac{1}{2}} t\|_{0j}] p_j(0) \end{aligned}$$

debe notarse que en esta última expresión, en el segundo término se incluye el elemento $j=0$, ya que según la definición (II.40), no contribuye a la sumatoria, puesto que el coeficiente de $p_0(0)$ es nulo.

Es conveniente analizar ahora, los términos que constituyen la expresión obtenida (II.39), que no es otra cosa que la ecuación de movimiento para la partícula Browniana. El lado derecho de esta ecuación es la fuerza neta ejercida sobre la partícula Browniana, por las demás partículas, o sea, por el ba-

ño térmico. Consta de tres términos: el primero, corresponde a una fuerza friccional, que sería la restauradora del equilibrio, con un "coeficiente de fricción" dependiente del tiempo $f(t)$ el segundo viene a ser la "fuerza fluctuante", la cuál a su vez depende solo de las condiciones iniciales del baño y el último, que representa la "memoria" de la partícula Browniana. tomando en cuenta toda la historia pasada en su movimiento.

Cabe hacer todavía algunas observaciones sobre las propiedades de la matriz de interacción, así por ejemplo, si se supone que la interacción entre la partícula Browniana y el baño térmico es invariante ante translaciones, lo que es equivalente a decir que el momento total se conserve $\sum_j \dot{p}_j = 0$ a partir del Hamiltoniano (II.3):

$$\dot{p}_j = -\frac{\partial H}{\partial q_j} = -\sum_i q_i K_{ij} \quad (\text{II.42})$$

$$0 = \sum_j \dot{p}_j = -\sum_j \sum_i q_i K_{ij} = -\sum_i q_i \left(\sum_j K_{ij} \right)$$

para desplazamientos arbitrarios de q_i , es decir $\forall q_i$; así que la matriz de interacción cumple con

$$\sum_j K_{ij} = 0 \quad \forall i \quad (\text{II.43})$$

Esta propiedad en la matriz de interacción K , tiene implicaciones importantes, por ejemplo, en cuanto a los valores propios

$$\sum_j K_{ij} = \frac{1}{2N+1} \sum_{q=-N}^N \omega_q^2 e^{i\frac{2\pi q}{2N+1}} \delta_{q,0} = \omega_0^2$$

así que

$$\omega_0^2 = 0 \quad (\text{II.44})$$

O sea, que cuando menos uno de los valores propios de la matriz de interacción es cero, esto conduce a inconsistencias sobre las que se volverá más tarde.

Por lo pronto, veamos que sucede con la fuerza fluctuante involucrada en la ecuación de movimiento de la partícula Browniana.

$$\sum_j K_{ij} = 0, \forall i \Rightarrow \sum_{j \neq 0} K_{ij} + K_{i0} = 0 \quad \forall i \quad (\text{II.45})$$

para $i=0 \quad \sum_{j \neq 0} K_{0j} = -K_{00} \quad (\text{II.46})$

lo mismo es válido para cualquier potencia l de K_{ij} entera o fraccionaria $l \geq 1$ así:

$$\sum_m (K^{l \pm \frac{1}{2}})_{nm} = 0; \quad \sum_{m \neq 0} (K^{l \pm \frac{1}{2}})_{mj} = -(K^{l \pm \frac{1}{2}})_{j0} \quad (\text{II.47})$$

De modo que si en (II.41), se consideran las expresiones (II.6) en potencias de \underline{K} del seno y del coseno y se aplican (II.46) y (II.47) se tendrá para la fuerza fluctuante:

$$A(t) = - \sum_{j \neq 0} [f(t) \| \underline{K}^{\frac{1}{2}} \text{sen} \underline{K}^{\frac{1}{2}} t \|_{0j} + \| \underline{K} \text{cos} \underline{K}^{\frac{1}{2}} t \|_{0j}] (q_j(0) - q_0(0)) + \sum_{j \neq 0} [f(t) \| \text{cos} \underline{K}^{\frac{1}{2}} t \|_{0j} - \| \underline{K}^{\frac{1}{2}} \text{sen} \underline{K}^{\frac{1}{2}} t \|_{0j}] p_j(0) \quad (\text{II.48})$$

Recuérdese que el coeficiente de $p_0(0)$ se anula; como puede verse la fuerza fluctuante sólo depende de las coordenadas iniciales de las partículas del baño relativas a la coordenada inicial de la partícula Browniana y es independiente de las coordenadas y momento inicial de la partícula Browniana.

Es el momento de considerar el acoplamiento encontrado anteriormente, que según se vió está caracterizado por la matriz

\underline{K} cuyos elementos están dados por (II.21), con $\gamma(0)$ según (II.27) y en el límite $\omega_c \gg f$. Cuando se está en ese caso, se cumple la relación (II.13) y esto hace que el "coeficiente de fricción" definido según (II.40) sea una constante f :

$$f(t) = -\frac{d}{dt} \ln \|\cos \underline{K}^{\frac{1}{2}} t\|_{00} = -\frac{d}{dt} (\ln e^{-f|t|}) = +f$$

$$f(t) = f \quad (II.49)$$

En la ecuación de movimiento de la partícula Browniana (II.39), desaparece entonces la "memoria" del proceso, representado por el tercer término del segundo miembro y el "coeficiente de fricción" que interviene en la fuerza aleatoria deja de ser dependiente del tiempo. La ecuación de movimiento se reduce pues a

$$\dot{p}_0 - F(t) = -f p_0(t) + A(t) \quad (II.50)$$

con

$$A(t) = -\sum_j [f \|\underline{K}^{\frac{1}{2}} \sin \underline{K}^{\frac{1}{2}} t\|_{0j} + \|\underline{K} \cos \underline{K}^{\frac{1}{2}} t\|_{0j}] q_j(0) + \sum_j [f \|\cos \underline{K}^{\frac{1}{2}} t\|_{0j} - \|\underline{K}^{\frac{1}{2}} \sin \underline{K}^{\frac{1}{2}} t\|_{0j}] p_j(0) \quad (II.51)$$

La ecuación (II.50), no es otra, que la ecuación de Langevin, habiéndose logrado así el objetivo que se pretendía.

La Función de correlación de la Fuerza Fluctuante.

En virtud de la hipótesis inicial, en el sentido de que la distribución de las coordenadas y momentos iniciales fuera una Gaussiana, expresión (II.7), la fuerza fluctuante $A(t)$ es

en consecuencia, un proceso Gaussiano como se ver de (II.51). Su función de correlación, de acuerdo con las funciones de correlación iniciales dadas en el apéndice A, es:

$$\langle A(t)A(t') \rangle = kT \left\{ \|(f^2 + \kappa) \cos \kappa^{\frac{1}{2}}(t-t')\|_{\infty} \right\} \quad (\text{II.52})$$

ver apéndice B.

Y de acuerdo con (II.22) y la relación (II.26) que determinaba a la matriz de interacción

$$\begin{aligned} \langle A(t)A(t') \rangle &= \frac{kT}{2\pi} \int_{-\pi}^{\pi} d\theta (f^2 + \gamma(\theta)) \cos [(\gamma(\theta))^{\frac{1}{2}}(t-t')] = \\ &= \frac{kT}{2\pi} \int_{-\pi}^{\pi} d\theta (f^2 + f^2 \tan^2 \frac{\theta}{2}) \cos [f \tan \frac{\theta}{2} (t-t')] = \\ &= \frac{kT}{2\pi} \int_{-\pi}^{\pi} d\omega \frac{2f}{f^2 + \omega^2} (f^2 + \omega^2) \cos \omega(t-t') \end{aligned}$$

con el cambio de variable (II.28); así

$$\langle A(t)A(t') \rangle = \frac{kTf}{2\pi} \int_{-\infty}^{\infty} d\omega \cos \omega(t-t') = kTf \delta(t-t') \quad (\text{II.53})$$

De acuerdo con la teoría fenomenológica, se obtiene que la fuerza fluctuante es un proceso estocástico puramente aleatorio, Gaussiano, confirmando así que la ecuación resultante del modelo descrito, ec.(II.50), es la ecuación de Langevin para el movimiento Browniano.

Debe notarse que para llegar a la anterior conclusión se partió de la suposición estadística hecha para las coordenadas y momentos iniciales y estuvieron involucrados los límites $N \rightarrow \infty$ y $\omega_c \gg f$.

Inconsistencias en el Modelo.

Hasta aquí, se ha logrado lo que se pretendía, sin embargo, todavía existen algunos puntos que obscurecen el desarrollo y que es necesario clarificar.

En la sección (c) se señaló que cuando menos uno de los valores propios de la matriz de interacción se anula, expresión (II.44), y en el análisis llevado a cabo ha sido fundamental la hipótesis estadística introducida sobre la distribución de las coordenadas y momentos iniciales ec.(II.7), que no es otra que la distribución canónica, la cual encaja perfectamente si se supone que en $t=0$, el baño térmico está en equilibrio a la temperatura T , no obstante, el hecho de tener $\omega_0 = 0$ implica que $(\det \underline{K}) = 0$, lo que anula a tal distribución. Además, la función de correlación (II.10c) por la misma razón, no existiría.

Estas inconsistencias pueden remediarse suponiendo una ligera modificación en la matriz de interacción \underline{K} , teniendo en su lugar

$$\underline{K} + \epsilon_N \underline{I} \quad (\text{II.54})$$

donde ϵ_N es una cantidad positiva para cada N finita y tal que $\epsilon_N \rightarrow 0$ para $N \rightarrow \infty$, con la rapidez que se quiera. De esta manera, la relación (II.43) solo es aproximadamente válida, y por lo tanto, ya no se anula la distribución (II.7), ni la correlación (II.10c) presenta dificultad.

Conclusiones.-

Tres cuestiones estuvieron íntimamente relacionadas para que la ecuación de movimiento (II.39) se convirtiera en una ecuación de Langevin:

- i) Que el coeficiente de fricción $f(t)$ fuera una constante independiente del tiempo.
- ii) Que el proceso estocástico $A(t)$ fuera puramente aleatorio, Gaussiano.
- iii) Que la memoria en el proceso desapareciera.

Esta relación tiene que ver con un hecho muy general y es el de realizar una idealización en cualquier proceso estocástico que describa algún fenómeno de la naturaleza, considerándolo como un proceso de Markov, es decir, con una memoria instantánea.

Algo sorprendente resulta que a partir de este modelo, en el que el elemento de la cadena de osciladores correspondiente a la partícula Browniana, es indistinguible de los elementos restantes representantes del baño térmico, ya que todas tienen la misma masa $M=1$ y son equivalentes en todos los sentidos, dé lugar a un movimiento Browniano para tal partícula, ya que esto querría decir, debido a la indistinguibilidad y a la equivalencia antes mencionadas, que de cualquier partícula del baño también se esperaría movimiento Browniano.

Sección II.2.- Modelo de Osciladores más Realista.

Las ideas que se desarrollarán en la presente sección y en la sección (IV.1), corresponden al trabajo de L. de la Peña y A.M. Cetto⁽⁸⁾. Básicamente se sigue el mismo programa que en el modelo de Ford, Kac, y Mazur considerando nuevamente a un sistema de un número muy grande de osciladores, armónicamente acoplados, como representativo de un baño térmico y en el que uno de sus elementos, cuyo único factor de distinguibilidad (en el caso F.K.M.) era la fuerza externa que actuaba sobre él, ejecuta movimiento Browniano bajo ciertas condiciones. Solo que ahora se hace explícita la distinguibilidad de la partícula Browniana quitándole su equivalencia del resto, primero permitiendo diferencia en las masas y enseguida quitando la restricción de ciclicidad en la matriz de interacción, lo cual significa pensar en una interacción de la partícula Browniana con los elementos del baño distinta a como interaccionan éstas entre sí. Esto conduce nuevamente a la ecuación de Langevin para la partícula Browniana, pero ahora sin ninguna implicación sobre el movimiento de las demás partículas como ocurrió en la sección anterior, en que era factible que también estas últimas exhibieran movimiento Browniano.

Dinámica en el Modelo. Nuevamente tómesese un elemento de una cadena de osciladores (el elemento cero) de masa M , interactuando con los $2N$ elementos restantes, correspondientes al baño y sujeto a una fuerza externa F . De este modo, esta interacción entre la partícula y las moléculas del baño así como la que tiene lugar entre estas últimas están dadas por fuerzas armónicas.

La energía cinética del sistema es entonces

$$T = \frac{1}{2} M \dot{X}_0^2 + \frac{1}{2} m \sum_{\substack{j=-N \\ j \neq 0}}^N \dot{x}_j^2 \quad (\text{II.55})$$

y su energía potencial

$$V = \frac{1}{2} \sum_{j,i=-N}^N x_j k_{ji} x_i + V_{ext} \quad (\text{II.56})$$

donde

$$V_{ext} = -F' \sum \delta_{i,0} \quad (\text{II.57})$$

puesto que solo se está suponiendo fuerza externa sobre la partícula cero.

Sean las matrices \underline{Q} y \underline{K} definidas por

$$Q_{ji} = \mu_j \delta_{ji} \quad (\text{II.58})$$

donde

$$\mu_j = \left[\frac{m}{M} + \left(1 - \frac{m}{M}\right) \delta_{j,0} \right] \quad (\text{II.59})$$

y

$$K_{ji} = \frac{k_{ji}}{M} \quad (\text{II.60})$$

Entonces la Lagrangiana, puede escribirse en forma matricial como:

$$\underline{L} = \underline{T} - \underline{V} = \frac{1}{2} M (\dot{\underline{X}}' \underline{Q} \dot{\underline{X}} - \underline{X}' \underline{K} \underline{X}) - V_{ext} \quad (\text{II.61})$$

donde \underline{Q} y \underline{K} son matrices simétricas $(2N + 1) \times (2N + 1)$,
 \underline{X} y $\dot{\underline{X}}$ son matrices columna de $(2N + 1)$ renglones y \underline{X}^t y $\dot{\underline{X}}^t$
denotan sus transpuestas. El carácter simétrico de \underline{K} tiene
el mismo significado que en la sección anterior y el de \underline{Q} vie-
ne de su definición.

La ecuación de movimiento está dada entonces por

$$\frac{d}{dt} \left(\frac{\partial \underline{L}}{\partial \dot{\underline{X}}} \right) = \frac{\partial \underline{L}}{\partial \underline{X}} \quad (\text{II.62})$$

y es

$$\underline{M} \underline{Q} \ddot{\underline{X}} = -\underline{M} \underline{K} \underline{X} + \underline{F} \delta_{i,0} \quad (\text{II.63})$$

que puede escribirse como

$$\underline{Q} \ddot{\underline{X}} + \underline{K} \underline{X} = \underline{F} \quad (\text{II.64})$$

siempre y cuando \underline{F}

$$F_i = \frac{\underline{F}}{M} \delta_{0,i} \quad (\text{II.65})$$

o bien, con

$$\underline{\Omega}^2 = \underline{Q}^{-1} \underline{K} \quad (\text{II.66})$$

$$\ddot{\underline{X}} + \underline{\Omega}^2 \underline{X} = \underline{F} \quad (\text{II.67})$$

cuya solución general en forma matricial es

$$\underline{X}(t) = \cos \underline{\Omega} t \cdot \underline{X}(0) + \underline{\Omega}^{-1} \sin \underline{\Omega} t \cdot \dot{\underline{X}}(0) + \underline{C}(t) \quad (\text{II.68a})$$

$$\dot{\underline{X}}(t) = -\underline{\Omega} \sin \underline{\Omega} t \cdot \underline{X}(0) + \cos \underline{\Omega} t \cdot \dot{\underline{X}}(0) + \dot{\underline{C}}(t) \quad (\text{II.69b})$$

donde

$$\underline{C}(t) = \int_0^t dt' \underline{\Omega}^{-1} \sin \underline{\Omega} (t-t') \underline{F}(t') \quad (\text{II.68c})$$

y como antes, el seno y el coseno estarán dadas por su expansión en potencias de $\frac{\Omega}{\omega}$, ecs. (II.6).

Tómese ahora el elemento i -ésimo de la solución (II.68b), se denotará $X_j(0) \equiv q_j$ y $\dot{X}_j(0) \equiv \dot{q}_j$

$$\dot{X}_i(t) = -\sum_j (\Omega \operatorname{sen} \Omega t)_{ij} q_j + \sum_{j \neq i} (\cos \Omega t)_{ij} \dot{q}_j + (\cos \Omega t)_{ii} \dot{q}_i + \dot{C}_i(t) \quad (\text{II.69})$$

Con un desarrollo completamente análogo al de la sección anterior que consistiría en este caso en sustituir la solución (II.68b), en la ecuación (II.67), y en la expresión resultante reemplazar a \dot{q}_i que se obtendría a su vez de (II.69), se puede llegar a poner a la ecuación de movimiento en la forma

$$\ddot{X}_i(t) - \tilde{F}_0 \delta_{oi} = -\alpha_{ii}(t) \dot{X}_i(t) + A_i(t) + h_i(t) \quad (\text{II.70})$$

con $\tilde{F}_0 = \frac{F^2}{M}$ y para lo cual deben definirse:

$$\alpha_{ij}(t) = \frac{(\Omega \operatorname{sen} \Omega t)_{ij}}{(\cos \Omega t)_{ij}} \quad (\text{II.71})$$

$$A_i(t) = -\sum_j [\alpha_{ii}(t)(\Omega \operatorname{sen} \Omega t)_{ij} + (\Omega^2 \cos \Omega t)_{ij}] q_j + \sum_{j \neq i} [\alpha_{ii}(t)(\cos \Omega t)_{ij} - (\Omega \operatorname{sen} \Omega t)_{ij}] \dot{q}_j \quad (\text{II.72})$$

$$h_i(t) = \alpha_{ii}(t) \dot{C}_i(t) - [\Omega^2 C(t)]_i \quad (\text{II.73})$$

que de acuerdo con (II.68c) puede escribirse como

$$h_i(t) = \int_0^t dt' [\alpha_{ii}(t) - \alpha_{io}(t-t')] [\cos \Omega(t-t')]_{io} \tilde{F}_0(t') \quad (\text{II.74})$$

O sea que nuevamente se ha llegado a una expresión para la ecuación de movimiento de cualquier partícula, ec. (II.70), donde el miembro derecho representa el efecto neto sobre la partícula considerada, debido a todas las restantes. Observe como al igual que en (II.39) este efecto consta esencialmente de tres partes: el primer término correspondiente al efecto de arrastre sobre la partícula Browniana caracterizado por un coeficiente de fricción dependiente del tiempo $\alpha_{ii}(t)$, el segundo que viene a ser la parte aleatoria $A_i(t)$ y que depende de las coordenadas y velocidades iniciales q_i, \dot{q}_i y la parte "memoria" que toma en cuenta toda la historia pasada del sistema y que depende de la fuerza externa \mathcal{F} aplicada a la partícula.

En particular, la ecuación de movimiento para la partícula Browniana es

$$\ddot{X}_0(t) - \dot{F}_0 = -\alpha_{00}(t) \dot{X}_0(t) + A_0(t) + h_0(t) \quad (\text{II.75})$$

que se acerca ya a la forma de una ecuación de Langevin, salvo la memoria y la dependencia temporal de la fricción. Nótese que la memoria no existe para las moléculas del baño ($i \neq 0$) y en realidad hasta aquí, éste es el único factor de distinguibilidad de la partícula de interés.

Siguiendo la misma línea de la sección anterior vamos a pasar ahora a las consideraciones estadísticas sobre el sistema para averiguar que tipo de proceso está involucrado en lo que se ha descrito y ver si es posible llegar de nuevo a la ecuación de Langevin.

Naturaleza Estadística del Proceso.

Supóngase que el sistema de partícula más moléculas del baño está en equilibrio a temperatura T , para todos los tiempos $t \geq 0$ y la distribución canónica para las coordenadas y velocidades iniciales:

$$D(\underline{q}, \underline{\dot{q}}) = \left(\frac{M\beta}{2\pi}\right)^{2N+1} (\det \underline{Q}) (\det \underline{K}) e^{-\frac{M\beta}{2}(\dot{\underline{q}}' \underline{Q} \dot{\underline{q}} + \underline{q}' \underline{K} \underline{q})} \quad (\text{II.76})$$

Las parejas de correlaciones iniciales se encuentran fácilmente análogamente a como en la sección anterior

$$\langle \dot{X}_i(0) \dot{X}_j(0) \rangle = \langle \dot{q}_i \dot{q}_j \rangle = \frac{kT}{M} Q_{ij}^{-1} \quad (\text{II.77a})$$

$$\langle \dot{X}_i(0) X_j(0) \rangle = \langle \dot{q}_i q_j \rangle = 0 \quad (\text{II.77b})$$

$$\langle X_i(0) X_j(0) \rangle = \langle q_i q_j \rangle = \frac{kT}{M} K_{ij}^{-1} = \frac{kT}{M} (\alpha' Q^{-1})_{ij} \quad (\text{II.77c})$$

y a partir de éstas, se obtiene (apéndice C)

$$\langle \dot{X}_i(t_0) \dot{X}_j(t_0+t) \rangle = \frac{kT}{M} \left\{ \Omega \operatorname{sen} \Omega t_0 \cdot K^{-1} \cdot [\Omega \operatorname{sen} \Omega (t_0+t)]^{\dagger} + (\cos \Omega t_0) \cdot Q^{-1} \cdot [\cos \Omega (t_0+t)]^{\dagger} \right\}_{ij} \quad (\text{II.78a})$$

$$\langle X_i(t_0) \dot{X}_j(t_0+t) \rangle = \frac{kT}{M} \left\{ -\cos \Omega t_0 \cdot K^{-1} \cdot [\Omega \operatorname{sen} \Omega (t_0+t)]^{\dagger} + (\alpha' \operatorname{sen} \Omega t_0) \cdot Q^{-1} \cdot [\cos \Omega (t_0+t)]^{\dagger} \right\}_{ij} \quad (\text{II.78b})$$

$$\langle \dot{X}_i(t_0) X_j(t_0+t) \rangle = \frac{kT}{M} \left\{ -\Omega \operatorname{sen} \Omega t_0 \cdot K^{-1} \cdot [\cos \Omega (t_0+t)]^{\dagger} + \cos \Omega t_0 \cdot Q^{-1} \cdot [\alpha' \operatorname{sen} \Omega (t_0+t)]^{\dagger} \right\}_{ij} \quad (\text{II.78c})$$

$$\langle X_i(t_0) X_j(t_0+t) \rangle = \frac{kT}{M} \left\{ (\cos \Omega t_0) \cdot K^{-1} \cdot [\cos \Omega (t_0+t)]^{\dagger} + Q^{-1} \operatorname{sen} \Omega t_0 \cdot Q^{-1} \cdot [\Omega' \operatorname{sen} \Omega (t_0+t)]^{\dagger} \right\}_{ij} \quad (\text{II.78d})$$

A partir de (II.66) y usando el hecho de que \underline{K} y \underline{Q}^{-1} son simétricas

$$(\underline{K}^{-1})\underline{\Omega}^{2+} = \underline{Q}^{-1} \quad (\text{II.79})$$

$$\underline{\Omega}^2 \underline{Q}^{-1} = \underline{Q}^{-1} \underline{\Omega}^{2+} \quad (\text{II.80})$$

Con el auxilio de estas expresiones y tomando además explícitamente las formas en serie de potencias del seno y el coseno ecs. (II.6), es posible reducir las correlaciones (II.78) a las siguientes

$$\langle \dot{X}_i(t_0) \dot{X}_j(t_0+t) \rangle = \frac{kT}{M} (\cos \underline{\Omega} t \cdot \underline{Q}^{-1})_{ij} \quad (\text{II.81a})$$

$$\langle X_i(t_0) \dot{X}_j(t_0+t) \rangle = -\frac{kT}{M} (\underline{\Omega}^{-1} \sin \underline{\Omega} t \cdot \underline{Q}^{-1})_{ij} \quad (\text{II.81b})$$

$$\langle X_i(t_0) \dot{X}_j(t_0+t) \rangle = -\langle \dot{X}_i(t_0) X_j(t_0+t) \rangle = -\frac{kT}{M} (\underline{\Omega} \sin \underline{\Omega} t \cdot \underline{Q}^{-1})_{ij} \quad (\text{II.81c})$$

$$\langle X_i(t_0) X_j(t_0+t) \rangle = \frac{kT}{M} (\underline{\Omega}^{-2} \cos \underline{\Omega} t \cdot \underline{Q}^{-1})_{ij} \quad (\text{II.81d})$$

Como era de esperarse las funciones de correlación resultan independientes del tiempo inicial t_0 , de modo que, para la partícula de interés

$$\langle \dot{X}_0(t_0) \dot{X}_0(t_0+t) \rangle = \frac{kT}{M} \|\cos \underline{\Omega} t\|_{00} \quad (\text{II.82})$$

representándonos así, un proceso Gaussiano estacionario. El proceso es Gaussiano por las relaciones (II.68a) y (II.68b) y la distribución Gaussiana supuesta para las coordenadas y velocidades iniciales.

Pero el proceso no es de Markof, recuérdese que existe un término de memoria y un coeficiente de fricción dependiente del tiempo en la ecuación de movimiento. Para que esto suceda, es necesario que de acuerdo con el Teorema de Doób, la correlación de velocidades decaiga exponencialmente, ec. (II.12), lo que lleva a

$$\|\cos \underline{\Omega} t\|_{00} = e^{-\alpha t}, \quad \alpha > 0 \quad (\text{II.83})$$

que nos restringe a la matriz de interacción $\underline{K} = \underline{Q} \underline{\Omega}^2$.

El caso tratado por Ford, Kac y Mazur es aquí un caso especial, donde $\underline{Q} = \underline{1}$ puesto que todas las masas son iguales ($M = m$) y \underline{K} es una matriz cíclica ya que todos los osciladores son equivalentes no solo en masa, sino también en interacción, coincidiendo así \underline{K} y $\underline{\Omega}^2$ ($\underline{K} = \underline{\Omega}^2$); en virtud de esto la matriz de interacción podía escribirse en la forma (II.14), estando sus vectores propios dados por (II.16) y siendo las ω_s^2 sus correspondientes valores propios.

Por la relación (II.22) resultando de la ortonormalidad de los vectores \underline{b}^f , ya en el límite $N \rightarrow \infty$ y la expresión para la matriz de interacción también en este límite, ec. (II.21), se llegó a la ecuación para $\gamma(\theta)$

$$\|\cos \underline{K}^{\frac{1}{2}} t\|_{00} = \frac{1}{2\pi} \int_{-\pi}^{\pi} d\theta \cos [\gamma(\theta) \cdot t] \quad (\text{II.84})$$

que decaía exponencialmente en el tiempo ($e^{-\alpha t}$) si $\gamma(\theta) = \alpha^2 \tan^2 \frac{\theta}{2}$

Con esta última expresión era posible entonces, conocer todos los elementos de la matriz de interacción \underline{K} , aunque tomando

en cuenta ciertos procesos de límite sobre los que se volverá más tarde.

Sin embargo, en el tratamiento que se está viendo aquí, la cosa no es tan sencilla, en principio, porque al admitir masas diferentes los valores propios de $\underline{\Omega}^2$ no coinciden con los valores propios de \underline{K} y después porque al estar distinguiendo además, en interacción a la partícula Browniana, no es posible considerar a la matriz de interacción \underline{K} como cíclica. Esto es así, ya que, al romper la equivalencia de que hablan For, Kac y Mazur, al cerrar la cadena de osciladores en círculo, no sería ya indiferente a partir de que partícula se tomara la cadena de $2N+1$ osciladores, de modo que estuviera incluido el elemento correspondiente a la partícula Browniana. En estas condiciones la matriz de frecuencia es más difícil de construir, pero se tiene la ventaja de ser menos restrictiva que en el caso F.K.M., tratando con una descripción más realista del problema.

Así pues, solo se verá que en principio, dicha matriz puede encontrarse. Aquí, la matriz de frecuencias no es una matriz simétrica, cíclica, pero puede escribirse como

$$\|\Omega^2\|_{mn} = \sum_{q=-N}^N R_{mq} R_{qn}^{-1} \omega_q^2 \quad (\text{II.85})$$

donde \underline{R} es la matriz diagonalizadora y ω_q^2 son los valores propios de $\underline{\Omega}^2$. Ya que los vectores \underline{b}^q forman una base ortonormal completa, los elementos de \underline{R} pueden escribirse como:

$$R_{mq} = \sum_{r=-N}^N C_{mr} b_r^q \quad (\text{II.86})$$

donde \underline{C} es una matriz todavía sin determinar. Introduciendo ahora (II.86) en (II.85)

$$\|\Omega^2\|_{mn} = \sum_{r,r'} C_{mr} \left(\sum_q b_r^q b_{r'}^q \omega_q^2 \right) C_{r'n}^{-1} \quad (\text{II.87})$$

$$\|\Omega^2\|_{mn} = \|\underline{C} \underline{B} \underline{C}^{-1}\|_{mn} \quad (\text{II.88})$$

donde \underline{B} es una matriz simétrica cuyos elementos son

$$B_{rr'} = \sum_q b_r^q b_{r'}^q \omega_q^2 \quad (\text{II.89})$$

la simetría de \underline{K} puede restringir un poco a la matriz \underline{C} . Debe cumplirse $\underline{K}^+ = \underline{K}$, así que usando la simetría de \underline{B} y el hecho de que $\underline{K} = \underline{C} \underline{B} \underline{C}^{-1}$ se llega a que

$$(\underline{C}^+ \underline{B} \underline{C}) \underline{B} = \underline{B} (\underline{C}^+ \underline{B} \underline{C}) \quad (\text{II.90})$$

es decir, \underline{C} debe ser tal que $(\underline{C}^+ \underline{B} \underline{C})$ conmute con \underline{B} .

Pasando al límite $N \rightarrow \infty$ en (II.87)

$$\|\Omega^2\|_{mn} = \frac{1}{2\pi} \sum_{r,r'} C_{mr} C_{r'n}^{-1} \int_{-\pi}^{\pi} d\theta \gamma^2(\theta) \cos(r-r')\theta \quad (\text{II.91})$$

con
$$\gamma^2(\theta) = \left\{ \omega_q^2 \right\}_{q = \frac{2N+1}{2\pi} \theta} \quad (\text{II.92})$$

Nuevamente aquí si F es una función arbitraria de $\underline{\Omega}^2$:

$$\|F(\Omega^2)\|_{mn} = \frac{1}{2\pi} \sum_{r,r'} C_{mr} C_{r'n}^{-1} \int_{-\pi}^{\pi} d\theta F[\gamma^2(\theta)] \cos(r-r')\theta \quad (\text{II.93})$$

en particular para $F(\Omega^2) = \cos \Omega t$:

$$\|\cos \Omega t\|_{00} = \frac{1}{2\pi} \sum_{r, r'} C_{or} C_{r'o}^{-1} \int_{-\pi}^{\pi} d\theta \cos[\gamma(\theta)t] \cdot \cos(r-r')\theta \quad (\text{II.94})$$

Tómese ahora en cuenta la relación (II.83) que nos garantiza que el proceso sea Markoffiano, se obtiene

$$E^{-ft} = \frac{1}{2\pi} \sum_{r, r'} C_{or} C_{r'o}^{-1} \int_{-\pi}^{\pi} d\theta \cos[\gamma(\theta)t] \cdot \cos(r-r')\theta \quad (\text{II.95})$$

que viene a ser una ecuación para $\gamma(\theta)$ y la matriz \underline{C} donde ésta es arbitraria y solo debe satisfacer la relación (II.90). Claramente aquí resulta mucho más difícil que en (II.24) encontrar una expresión para $\gamma(\theta)$ pero por otra parte, se está menos restringido que en el caso de F.K.M., por dos razones:

1° Se tiene un parámetro libre adicional: la razón $\frac{m}{M}$.

2° Puesto que \underline{K} no es cíclica, la suposición de un cierto comportamiento para $\|\cos \Omega t\|_{00}$ (partícula Browniana) no implica nada, sobre $\|\cos \Omega t\|_{i, n}$ con i y/o n distintas de cero, y las moléculas del baño no tienen porque representar forzosamente, como en la sección anterior, el mismo tipo de proceso estocástico.

Para hacer más clara esta segunda observación, vamos a ver enseguida a qué tipo de resultados conduce la suposición (II.83) para este tratamiento del modelo, con una matriz de interacción cuya existencia está garantizada, ec. (II.95), aunque no se haya indicado explícitamente la forma de encontrar sus elementos.

Veamos primero que expresión tiene la función de autocorrelación de la fuerza aleatoria $A_o(t)$, con las suposiciones estadísticas introducidas. De acuerdo con (II.72)

$$A_0(t) = - \sum_j [\alpha_{00}(t) \|\Omega \sin \Omega t\|_{0j} + \|\Omega^2 \cos \Omega t\|_{0j}] \dot{q}_j + \sum_j [\alpha_{00}(t) \|\cos \Omega t\|_{0j} - \|\Omega \sin \Omega t\|_{0j}] \dot{q}_j \quad (\text{II.96})$$

Se incluye el elemento $j=0$, en el segundo término del miembro de la derecha, puesto que de (II.71) y (II.75) el coeficiente de fricción de la partícula Browniana es:

$$\alpha_{00}(t) = \frac{\|\Omega \sin \Omega t\|_{00}}{\|\cos \Omega t\|_{00}} \quad (\text{II.97})$$

lo cuál asegura que en tal elemento, el coeficiente \dot{q}_0 se anula, no contribuyendo por tanto a la suma.

Así mediante (II.96) y de acuerdo con las correlaciones (II.77) se tiene para la función de autocorrelación

$$\langle A(t_0)A(t_0+t) \rangle = \left\{ \|\Omega^2 \cos \Omega t\|_{00} + \alpha_{00}(t_0)\alpha_{00}(t_0+t) \|\cos \Omega t\|_{00} + [\alpha_{00}(t_0+t) - \alpha_{00}(t_0)] \|\Omega \sin \Omega t\|_{00} \right\} \frac{kT}{M} \quad (\text{II.98})$$

Una vez hecho esto, es conveniente pasar ya a concretizar los resultados de este tratamiento, es claro que el coeficiente de fricción de la partícula Browniana cumple con:

$$\alpha_{00}(t) = - \frac{d}{dt} (\ln \|\cos \Omega t\|_{00}) \quad (\text{II.99})$$

y tomando en cuenta la suposición (II.83) se llega a que el coeficiente de fricción debe ser una constante positiva:

$$\alpha_{00}(t) = \alpha \quad (\text{II.100})$$

Ahora, si el coeficiente de fricción es constante, la memoria de la partícula Browniana, dada por (II.74)

$$h_0(t) = \int_0^t dt' [\alpha_{00}(t) - \alpha_{00}(t-t')] [\cos \Omega(t-t')]_{00} \xi_0(t') \quad (\text{II.101})$$

obviamente desaparece y por otro lado la autocorrelación de la fuerza fluctuante, (II.98) se reduce a:

$$\langle A_0(t_0) A_0(t_0+t) \rangle = \frac{kT}{M} \|(\Omega^2 + \alpha^2) \cos \Omega t\|_{00} \quad (\text{II.102})$$

obsérvese que se anula para $t > 0$, a consecuencia de que, de (II.99) con $\alpha_{00}(t) = \alpha$ se tiene:

$$\| \underline{\Omega} \sin \underline{\Omega} t \|_{00} = \alpha \| \cos \Omega t \|_{00}, \text{ para } t > 0 \quad (\text{II.103})$$

derivando a ambos lados esta expresión y sustituyéndola en el miembro resultante al lado derecho

$$\| \underline{\Omega}^2 \cos \underline{\Omega} t \|_{00} = -\alpha^2 \| \cos \Omega t \|_{00} \quad (\text{II.104})$$

Así que podríamos decir que la autocorrelación (II.102) es significativa solo para una diferencia en los instantes considerados infinitamente corta, de acuerdo a lo que se vió en la descripción fenomenológica del Capítulo I. Puede tomarse entonces

$$\langle A_0(t_0) A_0(t_0+t) \rangle = 2\pi G_A \delta(t) \quad (\text{II.105})$$

donde G_A es una constante por determinar.

Todo esto significa, que la ecuación a la que obedecerá la partícula Browniana, de acuerdo con (II.75), será

$$\ddot{X}_0(t) - \dot{F}_0 = -\alpha \dot{X}_0(t) + A_0(t) \quad (\text{II.106})$$

con $F_0 = F/M$ la fuerza externa, α constante y $A_0(t)$ una fuerza estocástica puramente aleatoria Gaussiana, correspondiendo como se quería a la Ecuación de Langevin ordinaria.

La segunda observación mencionada al comparar lo que se hace aquí con el tratamiento de F.K.M. resulta ahora más comprensible. Recuérdese como el comportamiento requerido para la partícula Browniana dependió de la suposición (II.83), hecha solo para ella, o equivalentemente, puesto que se implican una a la otra, de suponerle su coeficiente de fricción $\alpha_{00}(t)$ constante. Sin embargo, nada se dijo acerca del comportamiento $\alpha_{ii}(t)$ ($i \neq 0$) para las partículas más pequeñas, por lo que en general sus ecuaciones de movimiento pueden diferir completamente y referirse a procesos aleatorios distintos, según (II.70)

$$\ddot{X}_i(t) = -\alpha_{ii}(t) \dot{X}_i(t) + A_i(t), \quad i \neq 0 \quad (\text{II.107})$$

con $\alpha_{ii}(t)$ y $A_i(t)$ de acuerdo a (II.71) y (II.72), respectivamente.

Correlación de la Fuerza Aleatoria.

Finalizaremos determinando la constante G_A introducida en la autocorrelación de $A_0(t)$ propuesta, (II.105). En ausencia de fuerzas externas la ecuación de Langevin (II.106)

puede escribirse en el espacio de las velocidades como:

$$M \frac{d\dot{X}_0(t)}{dt} = -M\alpha \dot{X}_0(t) + M A_0(t) \quad (\text{II.108})$$

siendo $f = M\alpha$, la fricción constante real experimentada por la partícula.

Ya se vio, que $\dot{X}_0(t)$ representa un proceso aleatorio Gaussiano y además Markoffiano, por lo que de acuerdo con la definición de proceso de Markoff dada en la Sec. (II.1), toda la información de este proceso está dada por la transición de probabilidad $W(\dot{X}_0^o, t_0 | \dot{X}_0, t)$ de la velocidad \dot{X}_0^o en el tiempo t_0 a otra velocidad \dot{X}_0 al tiempo t .

Esta transición de probabilidad a su vez, es la solución fundamental de la conocida ecuación de Fokker-Planck

$$\frac{\partial}{\partial t} W = \frac{\partial}{\partial \dot{X}_0} \left(D_{\dot{X}_0} \frac{\partial}{\partial \dot{X}_0} + f \dot{X}_0 \right) W \quad (\text{II.109})$$

Se puede encontrar que la constante de difusión $D_{\dot{X}_0}$ está relacionada con la fuerza fluctuante efectiva sobre la partícula $A_0'(t)$ por⁽⁹⁾

$$D_{\dot{X}_0} = \frac{1}{M^2} \int_0^\infty \langle A_0'(t_0) A_0'(t_0+t) \rangle dt \quad (\text{II.110})$$

Se dijo fuerza fluctuante efectiva, puesto que como puede verse de la ecuación (II.108), en este tratamiento

$$A_0'(t_0) = M A_0(t_0) \quad (\text{II.111})$$

de modo que nosotros utilizaremos

$$D_{\dot{x}_0} = \int_0^{\infty} \langle A_0(t_0) A_0(t_0+t) \rangle dt \quad (\text{II.112})$$

Como se recordará al iniciar a ver la naturaleza estadística del proceso, se supuso al sistema en equilibrio térmico de modo que debe cumplirse que la solución estacionaria de la ecuación de Focker-Planck coincida con la distribución Maxwelliana, es decir

$$\lim_{t \rightarrow \infty} W(\dot{x}_0, t_0 | \dot{x}_0, t) = C e^{-\frac{M\dot{x}_0^2}{2kT}} \quad (\text{II.113})$$

Esto conduce a la relación encontrada por Einstein entre la constante de fricción de la partícula Browniana y la constante de difusión $D_{\dot{x}_0}$. Sustituyendo (II.113) en la ecuación de F-P, para el caso estacionario

$$0 = \left(-D_{\dot{x}_0} \frac{M}{kT} + f \right) \cdot \frac{\partial}{\partial \dot{x}_0} \left(\dot{x}_0 e^{-\frac{M\dot{x}_0^2}{2kT}} \right) \Rightarrow 0 = -D_{\dot{x}_0} \frac{M}{kT} + f$$

así que

$$D_{\dot{x}_0} = \frac{\alpha kT}{M} \quad (\text{II.114})$$

Tomando en cuenta (II.110) se tiene entonces que

$$\frac{\alpha kT}{M} = \int_0^{\infty} \langle A_0(t_0) A_0(t_0+t) \rangle dt \quad (\text{II.115})$$

que es una manifestación del Teorema de fluctuación-disipación, el cuál como se sabe afirma una relación general entre la respuesta de un sistema a una perturbación externa y la fluctuación interna del sistema en la ausencia de la perturbación. Tal respuesta está caracterizada por una función respuesta, en nuestro caso α , y la fluctuación interna por una función de correlación de cantidades físicas reelevantes, aquí $A_o(t)$. En el Cap. I, al finalizar la Sec. I.1, ya se había mencionado que era de esperarse una relación como esta.

Reemplacemos ahora la forma supuesta (II.105) para la correlación de $A_o(t)$ en (II.115) para así obtener

$$G_A = \frac{\alpha kT}{\pi M} \quad (\text{II.116})$$

por lo que

$$\langle A_o(t_o)A_o(t_o+t) \rangle = \frac{2\alpha kT}{M} \delta(t) \quad (\text{II.117})$$

Este resultado es consistente con las otras expresiones anteriores, ya que según observación (II.111)

$$\langle A_o'(t_o)A_o'(t_o+t) \rangle = M^2 \langle A_o(t_o)A_o(t_o+t) \rangle = 2MkT\alpha\delta(t)$$

o bien, de acuerdo con (II.108)

$$\langle A_o'(t_o)A_o'(t_o+t) \rangle = 2kTf\delta(t) \quad (\text{II.118})$$

que no es otra que la ecuación (I.28).

Cabe mencionar aquí, que puede verse⁽¹⁰⁾ que todo esto es válido aún ante la presencia de un campo de fuerzas, lo cuál asegura que la naturaleza de la fuerza aleatoria es independiente de la presencia de dicho campo.

CAPITULO III.- LA ECUACION DE LANGEVIN GENERALIZADA.

En este capítulo se tratará en una forma simple, de hacer plausible la conveniencia de pasar en la descripción fenomenológica del movimiento Browniano, a una ecuación de Langevin generalizada, viendo a su vez como se refleja esto en el modelo de osciladores tratado. Empezaremos señalando las dificultades en la ecuación de Langevin ordinaria, para enseguida dar la interpretación de una ecuación de Langevin con memoria.

Sección III.1.- Dificultades en la Ecuación de Langevin.

Según se vió en el Capítulo I, la Teoría Clásica del Movimiento Browniano parte de la ecuación de Langevin en su forma:

$$M \frac{dv}{dt} = -fv + A(t) \quad (\text{III.1})$$

(en ausencia de fuerzas externas).

Si nos vamos a cuestiones de principio, tal y como se inició el capítulo mencionado, el Movimiento Browniano de una partícula libre debe obedecer

$$M \frac{dv}{dt} = F \quad (\text{III.2})$$

ahora, la velocidad es una función impar en el tiempo y puesto que la derivada temporal introduce un cambio en la paridad, el miembro izquierdo de (III.2) es par, y por lo tanto invariante si invertimos el sentido del tiempo; el lado derecho por su parte, al ser función de las coordenadas, también es invariante ante una inversión del tiempo.

Pero, ¿qué pasa en la ecuación de Langevin?, como puede verse de (III.1), el miembro de la derecha no presenta esta invariancia debido al término friccional $-fv$, cuya aparición lo convierte en una función impar. En este sentido y como ya se había dejado ver en el capítulo anterior, la ecuación de Langevin, no representa una descripción exacta del problema.

Por otra parte, las correlaciones que surgen de esta ecuación también dan lugar a problemas, como veremos enseguida. En el capítulo I, ya se llegó de una manera formal y detallada a la expresión para la correlación de las velocidades (I.60), dando para ello, un comportamiento aproximado de la correlación de la fuerza aleatoria $A(t)$ a través de la función $\phi(z)$, ec. (I.47), la cuál cumplía con determinadas características. Aquí, llegaremos a esa misma relación, desde otro punto de vista y de una manera más breve.

De (III.1)

$$M \dot{v}(t_0+t) = -fv(t_0+t) + A(t_0+t) \quad (\text{III.3})$$

de aquí

$$M \langle v(t_0) \dot{v}(t_0+t) \rangle = -f \langle v(t_0)v(t_0+t) \rangle + \langle v(t_0)A(t_0+t) \rangle \quad (\text{III.4})$$

pero de acuerdo con (I.65)

$$\langle v(t_0)A(t_0+t) \rangle = 0, \quad t > 0. \quad (\text{III.5})$$

y en vista de que pueden conmutarse las operaciones de tomar una derivada respecto al tiempo y un promedio de un conjunto,

llegamos a que debe cumplirse la siguiente ecuación diferencial:

$$\frac{d}{dt} \langle v(t_0)v(t_0+t) \rangle = -\frac{f}{M} \langle v(t_0)v(t_0+t) \rangle \quad (\text{III.6})$$

cuya solución es obvia

$$\langle v(t_0)v(t_0+t) \rangle = (ct_0) e^{-\frac{f}{M}t} \quad (\text{III.7})$$

esto lleva a

$$\langle v(0)v(t) \rangle = (ct_0) e^{-\frac{f}{M}t} \quad (\text{III.8})$$

Ya se ha dicho varias veces que el tiempo característico de la fuerza fluctuante $A(t)$ es mucho más pequeño que el que determina la escala temporal del movimiento de la partícula Browniana, podriamos decir, de su velocidad $v(t)$; lo cual se acentúa más si su masa es mucho mayor que la masa de las moléculas del baño. De manera que para determinar la constante que interviene en la correlación de la velocidad, consideremos un tiempo t muy pequeño, practicamente nulo para la velocidad aunque lo suficientemente distinto de cero (grande a nivel microscópico) para la fuerza aleatoria $A(t)$ para que siga siendo válida la ec.(III.5) y no haya ambigüedades. Así, de (III.8)

$$\langle v(0)^2 \rangle \sim (ct_0) \quad (\text{III.9})$$

por lo que finalmente

$$\langle v(t_0)v(t_0+t) \rangle = \langle v(0)^2 \rangle e^{-\frac{f}{M}t} \quad (\text{III.10})$$

como era ya conocido.

Pero, ¿dónde está la nueva dificultad? Bueno, ésta surge al considerar que en equilibrio $v(t)$ es un proceso estacionario, así que

$$\frac{d}{dt_0} \langle v(t_0) v(t_0+t) \rangle = 0 \quad (\text{III.11})$$

o lo que es equivalente

$$\begin{aligned} \left\langle \frac{d}{dt_0} [v(t_0) v(t_0+t)] \right\rangle &= 0 \Rightarrow \\ \langle v'(t_0) v(t_0+t) + v(t_0) v'(t_0+t) \rangle &= 0 \\ \langle v'(t_0) v(t_0+t) \rangle &= -\langle v(t_0) v'(t_0+t) \rangle \end{aligned} \quad (\text{III.12})$$

si aquí tomamos un mismo instante:

$$\langle v'(t_0) v(t_0) \rangle = -\langle v(t_0) v'(t_0) \rangle \quad (\text{III.13})$$

de aquí que

$$\langle v(t_0) v'(t_0) \rangle = 0 \quad (\text{III.14})$$

o bien

$$\langle v(t) \dot{v}(t) \rangle = 0 \quad (\text{III.15})$$

en particular al tiempo inicial $t=0$ debe tenerse

$$\langle v(0) \dot{v}(0) \rangle = 0 \quad (\text{III.16})$$

Las expresiones (III.14), (III.15) están claramente en contradicción con (III.7), puesto que según ésta

$$\frac{d}{dt} \langle v(t_0)v(t_0+t) \rangle = \langle v(0)^2 \rangle \left(-\frac{f}{M}\right) e^{-\frac{f}{M}t} \quad (\text{III.17})$$

y con la suposición (I.59)

$$\langle v(t_0)\dot{v}(t_0+t) \rangle = -\frac{f}{M} \left(\frac{kT}{M}\right) e^{-\frac{f}{M}t} \quad (\text{III.18})$$

pero, para un mismo instante

$$\langle v(t_0)\dot{v}(t_0) \rangle = -\frac{f}{M} \left(\frac{kT}{M}\right) \quad (\text{III.19})$$

en particular para $t_0 = 0$

$$\langle v(0)\dot{v}(0) \rangle = -\frac{f}{M} \left(\frac{kT}{M}\right) \quad (\text{III.20})$$

de modo que según esto la correlación de la velocidad y aceleración iniciales es distinta de cero. Esta inconsistencia nos cuestiona la validez de (III.10), al menos cuando nos vamos a tiempos muy cortos $t \sim 0$.

Al final del Capítulo I, encontramos ya estas expresiones, véanse (I.60) y (I.73); para deducir la primera, también ahí entró aunque de una manera más sutil, las observaciones sobre diferencia en escala temporal de $v(t)$ y $A(t)$ y fué precisamente en el hecho de suponer a la correlación de la fuerza aleatoria en dos instantes diferentes, dada a través de una función con un máximo muy agudo, solo para una diferencia casi nula entre estos instantes y haciéndose cero para los demás casos. Para la segunda, que es donde se reflejan las contradicciones y que tanto allá como aquí resulta como consecuencia de la primera, inter-

vino además de este hecho, un término adicional consistente en una integral donde aparece la correlación de la fuerza fluctuante, como puede verse en (I.70). Recuérdese que ahí fue claro que la eliminación de tal término, con la consecuente obtención de una expresión de la forma (III.18), requirió el considerar un tiempo t suficientemente grande, aunque todavía pequeño a escala microscópica. De modo que tal forma en la correlación de la velocidad y la aceleración no puede considerarse válida para tiempos muy pequeños. Note que aquí se hizo lo mismo al eliminar el segundo término del miembro de la derecha en (III.4), para poder implicar así, la correlación (III.7).

Tanto en el tratamiento de F.K.M. como en el modelo más realista vistos en el capítulo anterior, se reflejan estas inconsistencias, lo cual es claro desde el momento en que en ambos se está buscando llegar a partir del modelo, a la ecuación de Langevin, como descriptiva del fenómeno y estamos viendo que en general, es ésta la que dá lugar a tales dificultades en la teoría.

Veamos entonces, según estos tratamientos, lo que pasa con las correlaciones involucradas. En el apéndice A en base a las correlaciones iniciales ya se encontró (II.10a):

$$\langle P_j(t_0) P_k(t_0+t) \rangle = kT \|\cos K^{\frac{1}{2}} t\|_{jk} \quad (\text{III.21})$$

lo mismo que

$$\langle P_j(t_0) \dot{P}_k(t_0+t) \rangle = -kT \|K^{\frac{1}{2}} \sin K^{\frac{1}{2}} t\|_{jk} \quad (\text{III.22})$$

es decir

$$\langle \dot{p}_i(t_0) \dot{p}_k(t_0+t) \rangle = \frac{d}{dt} \langle p_i(t_0) p_k(t_0+t) \rangle \quad (\text{III.23})$$

Para el elemento cero de la cadena de osciladores, partícula Browniana, y una vez que se ha supuesto la relación (II.13) se tiene entonces

$$\langle p_0(t_0) p_0(t_0+t) \rangle = kT \|\cos K \frac{1}{2} t\|_{00} = kT e^{-ft} \quad (\text{III.24})$$

y

$$\langle \dot{p}_0(t_0) \dot{p}_0(t_0+t) \rangle = \frac{d}{dt} \langle p_0(t_0) p_0(t_0+t) \rangle = -fkT e^{-ft} \quad (\text{III.25})$$

de modo que

$$\langle \dot{p}(0) \dot{p}(0) \rangle = -fkT \quad (\text{III.26})$$

Pero según la ecuación de movimiento inicial (II.4)

$$\dot{p}_0(t) = \sum_{k=-N}^N K_{0k} q_k(t) \quad (\text{III.27})$$

y

$$\langle \dot{p}_0(0) \dot{p}_0(t) \rangle = \sum_{k=-N}^N K_{0k} \langle \dot{p}_0(0) \dot{q}_k(t) \rangle$$

así que

$$\langle \dot{p}_0(0) \dot{p}_0(0) \rangle = -\sum_{k=-N}^N K_{0k} \langle \dot{p}_0(0) \dot{q}_k(0) \rangle = 0 \quad (\text{III.28})$$

según las correlaciones iniciales y en desacuerdo con (III.26). No se pierda la vista que esto surge de suponer como válida la relación (II.13), lo que es equivalente ya en el modelo particular que se está tratando, a suponer al coeficiente de fricción constante como se vió fácilmente de (II.40): ec. (II.49).

Lo mismo sucede en el tratamiento de D.P y A.M.C. veámoslo rapidamente; según (II.82) y suponiendo (II.83)

$$\langle \dot{X}_0(t_0) \dot{X}_0(t_0+t) \rangle = \frac{kT}{M} \|\cos \Omega t\|_{0\infty} = \frac{kT}{M} e^{-\alpha t}, \quad \alpha = \frac{f}{M} \quad (\text{III.29})$$

en ausencia de fuerzas externas de acuerdo con (II.68b)

$$\ddot{X}(t) = -\Omega^2 \cos \Omega t \cdot X(0) - \Omega \sin \Omega t \cdot \dot{X}(0) \quad (\text{III.30})$$

y entonces como se ve en el apéndice C

$$\langle \dot{X}_i(t_0) \ddot{X}_j(t_0+t) \rangle = \frac{kT}{M} \left[(\Omega \sin \Omega t_0) \cdot K^{-1} \cdot (\Omega^2 \cos \Omega (t_0+t))^\dagger - (\cos \Omega t_0) \cdot Q^{-1} \cdot (\Omega \sin \Omega (t_0+t))^\dagger \right]_{ij}$$

que empleando la expansión de potencias del seno y del coseno como ya se hizo antes, puede reducirse a

$$\langle \dot{X}_i(t_0) \ddot{X}_j(t_0+t) \rangle = -\frac{kT}{M} (\Omega \sin \Omega t \cdot Q^{-1})_{ij} \quad (\text{III.31})$$

y por lo tanto

$$\langle \dot{X}_0(t_0) \ddot{X}_0(t_0+t) \rangle = \frac{d}{dt} \langle \dot{X}_0(t_0) \dot{X}_0(t_0+t) \rangle = -\frac{\alpha kT}{M} e^{-\alpha t} \quad (\text{III.32})$$

por lo que nuevamente

$$\langle \dot{q}_0 \ddot{q}_0 \rangle = -\frac{\alpha kT}{M} \quad (\text{III.33})$$

mientras que según la ecuación (II.67)

$$\ddot{X}_0(t) - \sum_n (\Omega_n^2)_{0n} X_n(t) = \ddot{F}_0 \quad (\text{III.34})$$

y

$$\langle \dot{q}_0 \ddot{X}_0(t) \rangle + \sum_n (\Omega_n^2)_{0n} \langle \dot{q}_0 X_n(t) \rangle = 0$$

así que

$$\langle \dot{q}_0 \ddot{q}_0 \rangle = - \sum_n (\Omega_n^2)_{0n} \langle \dot{q}_0 q_n \rangle = 0$$

de acuerdo con (II.77b); nuevamente debe cumplirse pues

$$\langle \dot{q}_0 \ddot{q}_0 \rangle = 0 \quad (\text{III.35})$$

en contradicción con (III.33). Note que la causa de la dificultad es exactamente la misma que la que ya se observó para el caso anterior, es decir el suponer válida (II.83) que como ya se vió implica $\alpha_0(t) = \alpha$, ec. (II.100).

Regresemos por un momento nuevamente al caso general, todo tiene como base la ecuación de Langevin (III.1) válida para todo tiempo t y con coeficiente de fricción f constante. Pero cuando nos vamos a tiempos muy cortos, o mejor, al instante inicial $t=0$, considerar f constante no es correcto, porque al representarnos tal término la respuesta del sistema, estamos implicando una respuesta "instantánea". Sin embargo, resulta claro que el efecto de conjunto de los choques de las moléculas del baño contra la partícula Browniana, no puede sentirse en el instante $t=0$ sino que debe pensarse en un período de transición para que el efecto de "arrastre" de tales choques se vaya gradualmente acumulando, hasta llegar a un valor constante re-

representativo de la fricción.

Obsérvese ahora en particular para el modelo de osciladores, que antes de introducir la suposición del decaimiento exponencial, el término representativo de la fricción en el cálculo exacto, por definición, tanto en (II.40) como en (II.71), se anula en el instante $t=0$ mientras que al introducir la anterior suposición se pasa a considerar un coeficiente de fricción constante para todo tiempo, que como ya se vió origina dificultades; siendo consistentes así, estos resultados con las fallas ya mencionadas en el caso general.

Hay otro hecho que puede intuirse, es claro que el decaimiento exponencial puede considerarse desde más temprano válido, mientras más corto sea el período de transición en que se alcanza el valor constante de fricción. Pero, ¿de qué puede depender la brevedad de este período?, es indudable que si la masa de la partícula Browniana es mucho más grande que la de las moléculas ($M \gg m$), éstas chocan en mayor número y con mayor frecuencia con aquéllas y el valor final del coeficiente de fricción es alcanzado mucho más rápidamente que la velocidad final de la partícula, pudiendo considerar casi desde el principio una fricción constante o equivalentemente el decaimiento exponencial para la correlación de velocidades. De modo que en este sentido, ya desde aquí, podemos decir que al menos para tiempos muy cortos el tratamiento de F.K.M. es incorrecto, pues no es posible establecer comparación de masas.

Como ya vimos, de acuerdo con el teorema de Fluctuación-disipación existe una relación entre el coeficiente de fricción y la correlación de la fuerza fluctuante, véase (II.115), de modo que de alguna manera las observaciones que se han hecho, deben estar involucradas en la correlación que desde un principio se supuso para la fuerza aleatoria, rel. (I.17).

Sección III.2.- El Espectro de la Fuerza Fluctuante.

Vamos a introducir aquí, la definición del espectro de un proceso estacionario. Sea un proceso estacionario, su espectro está dado entonces por

$$G_Y(\omega) = \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{\infty} \langle Y(t_0+t)Y(t_0) \rangle e^{-i\omega t} dt \quad (\text{III.36})$$

podría decirse, por la transformada de Fourier de la función de correlación de $Y(t)$.

Las componentes de Fourier de $Y(t)$ definidas por

$$Y(t) = \int_{-\infty}^{\infty} Y(\omega) e^{i\omega t} d\omega \quad (\text{III.37})$$

tienen por correlación

$$\langle Y(\omega) Y(\omega') \rangle = G_Y(\omega) \delta(\omega + \omega') \quad (\text{III.38})$$

lo cuál se ve fácilmente,

$$\begin{aligned}
\langle Y(t_1) Y(t_2) \rangle &= \iint_{-\infty}^{\infty} \langle Y(\omega) Y(\omega') \rangle e^{i\omega t_1} e^{i\omega' t_2} d\omega d\omega' = \\
&= \iint_{-\infty}^{\infty} G_Y(\omega) \delta(\omega + \omega') e^{i\omega t_1 + i\omega' t_2} d\omega d\omega' = \\
&= \int_{-\infty}^{\infty} G_Y(\omega) e^{i\omega(t_1 - t_2)} d\omega \\
\langle Y(t_1) Y(t_2) \rangle &= \int_{-\infty}^{\infty} G_Y(\omega) e^{i\omega(t_1 - t_2)} d\omega \quad (\text{III.39})
\end{aligned}$$

de acuerdo con (III.36).

La fuerza aleatoria $A(t)$, es un proceso estacionario, de aquí que por (III.36), su espectro $G_A(\omega)$:

$$\begin{aligned}
G_A(\omega) &= \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{\infty} \langle A(t_0 + t) A(t_0) \rangle e^{-i\omega t} dt = \\
&= \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{\infty} 2\pi G_A \delta(t) e^{-i\omega t} dt
\end{aligned}$$

$$\therefore G_A(\omega) = \int_{-\infty}^{\infty} G_A \delta(t) e^{-i\omega t} dt \quad (\text{III.40})$$

que para G_A constante.

$$G_A(\omega) = G_A \quad (\text{III.41})$$

recuérdese según relación (I.27), $G_A = \frac{kTf}{\pi}$ está dada en función de la fricción que se considero constante. De manera que en este punto se podría decir, que cuando el espectro de la fuerza aleatoria (III.41) es constante, se originan las dificultades ya

mencionadas puesto que esto equivale a tomar al coeficiente de fricción constante. A este tipo de espectro se le llama espectro de ruido blanco por su analogía con la luz blanca, e implica que la correlación de la magnitud de interés sea proporcional a la función delta, relación (I.28)

$$\langle A(t_1)A(t_2) \rangle = 2kTf \delta(t_1 - t_2)$$

Los problemas surgen, ya que en la naturaleza no hay ruidos blancos perfectos; no hay una magnitud tal, que se incrementara durante un intervalo de tiempo, por muy pequeño que éste fuera, tanto como se quiera. Solo hay funciones aleatorias que para puntos suficientemente próximos, están correlacionados; por lo tanto, que exista un proceso aleatorio que involucre alguna magnitud cuyos incrementos se den ininterrumpidamente con una dispersión infinita, resulta imposible ya que requeriría una potencia infinita.

Esto es comprensible, no pueden considerarse objetos o fenómenos carentes por completo de inercia, es claro que en todo fenómeno físico el valor en un punto dado de una variable aleatoria característica, determina en cierto grado sus valores en otros puntos cercanos. De manera que con la correlación para la fuerza fluctuante supuesta, se está idealizando el problema. Sin embargo, esta es la manera como se trabaja en Física, no es necesario que los fenómenos físicos u objetos reales correspondan exactamente al modelo abstracto que se proponga para describirlos, representando esta idealización, solo una manera cómoda de abordarlos. Es en este sentido en el que iban nuestras observaciones, al finalizar la sec. I.2, sobre la in-

tervención de la función delta en la correlación de $A(t)$. Tanto el tiempo, como cualquier magnitud física prácticamente se miden siempre hasta cierto intervalo, de modo que, los valores de la magnitud considerada que difieran en menos que este intervalo, se toman como iguales. Véase Fig. I.2. Desde este punto de vista, prácticamente la correlación de la fuerza fluctuante puede considerarse como ruido blanco, si el intervalo de correlación entre sus valores se extiende a intervalos de variación del tiempo, que sean menores que el intervalo mínimo perceptible a la precisión de mediciones que se tenga, dicho de otro modo, si el intervalo de correlación de la fuerza aleatoria es menor que el intervalo de tiempo mínimo perceptible, puede tomarse tal correlación proporcional a una delta.

Surge aquí también la pregunta, de que bajo que condiciones, aún cuando nos fuésemos a tiempos muy pequeños, podría considerarse válida la suposición de "ruido blanco" para la fuerza fluctuante, en el movimiento Browniano. Y en vista de que el intervalo mínimo de tiempo del que se hablaba antes, estará determinado por las observaciones del movimiento mismo de la partícula, cuya escala temporal característica debe ser la misma que la de su velocidad $v(t)$ y puesto que resulta evidente que la diferencia entre dicha escala y el tiempo de variación característico de la fuerza fluctuante $A(t)$, se acentúa mientras mayor sea la masa de la partícula con respecto a la de las componentes del baño, se tiene otra vez que tal suposición es válida aún para tiempos muy pequeños, con tal de que la masa de la partícula sea lo suficientemente grande.

Así pues resumiendo, vemos que la ecuación de Langevin en su forma ordinaria conduce a dificultades en el desarrollo teórico cuando nos vamos a tiempos extremadamente pequeños, el origen de las cuales según nuestros razonamientos, es el suponer un ruido blanco para la correlación de la fuerza fluctuante o de acuerdo con esto, su espectro constante (coeficiente de fricción constante). Tal cosa puede remediarse considerando la razón $M/m \gg 1$, siendo m la masa de las moléculas del baño; lo que nos dice que para tiempos muy cortos en el tratamiento de F.K.M., donde todas las masas son iguales inclusive la de la partícula Browniana, no es posible salvar esta inconsistencia.

Sección III.3.- Ecuación de Langevin con Memoria.

Nos encontramos pues con que la ecuación para la descripción dinámica del problema que se propuso, a pesar de que trabaja bien para tiempos suficientemente grandes, a medida que nos vamos acercando a intervalos de tiempo característicos de las colisiones entre la partícula y las moléculas del baño el asunto se complica y la descripción empieza a fallar.

La cuestión sería ahora ver si existe una ecuación semejante a la ecuación de Langevin ordinaria, pero válida para todo tiempo, de manera que sea capaz de tomar en cuenta como se va dando la coherencia dinámica en el sistema, es decir, en el caso por ejemplo de la partícula Browniana cómo se va acumulando el efecto de conjunto de todos los choques que sufre con las moléculas del baño, hasta constituir un efecto total de arrastre

que la partícula Browniana percibe como una fricción macroscópica. En este sentido si tal ecuación debe tomar en cuenta este proceso, es necesario que tenga "memoria"; de este modo, la variación de la variable dinámica de interés en algún instante t dependerá no solo del instante considerado sino además de toda su historia pasada. Es claro que en los límites adecuados ya sea del tiempo o de algún otro parámetro físico que facilite la "pérdida de memoria" en el proceso, tal ecuación debe reducirse a la ecuación de Langevin que ya conocemos.

En realidad este tipo de ecuación se puede derivar para sistemas arbitrarios y por distintas técnicas, una de ellas muy ilustrativa, mediante operadores de proyección. El sentido físico que se tenga o que se carezca, en los resultados, depende ya de las propiedades particulares del problema que se esté estudiando. Es decir, es posible derivar siempre una ecuación de Langevin generalizada exacta, pero cuándo resulta útil, depende de las propiedades mismas del sistema. Así por ejemplo en el problema que se está tratando de la latiz, si a la partícula de interés se la distingue con una masa mucho más grande que la de los demás elementos, la ecuación resulta útil, pero si no es así, y la masa de la partícula es comparable con la de los demás elementos, los efectos de la fuerza fluctuante se hacen muy grandes y el comportamiento promedio no es ya una buena representación de cualquier experimento individual en que se observe al movimiento, contrariamente a como sucedería en el primer caso.

Así pues, con la técnica mencionada podría deducirse la ecuación de Langevin generalizada para cualquier sistema, inclusive para la cadena de osciladores en la que se está intere-

sado.⁽¹¹⁾ Aunque la deducción es elegante y se hacen ver algunas de las consideraciones físicas vertidas aquí, no se manejará ya que se saldría de la línea de los trabajos que inspiraron a éste.

Nos contentaremos aquí con presentarla, para ver en las secciones posteriores como resulta ser una solución exacta en el modelo de osciladores. Para pasar a la generalización de la ecuación de Langevin es importante que se recuerde el significado operacional de la misma. Se tiene por ejemplo algún sistema preparado en algún estado macroscópico a un tiempo dado, $t = 0$ y se le permite que evolucione en el tiempo; luego se repite el proceso, preparando al sistema de modo que esté nuevamente en el mismo estado macroscópico al instante inicial $t = 0$ y así sucesivamente. Es entonces la ecuación de Langevin de movimiento la que describe la evolución del experimento individual en el ensamble. El caso más general de las ecuaciones de movimiento no es el que sean lineales, pero si éste es el caso, la ecuación de movimiento debe tener la forma:

$$\frac{dP(t)}{dt} = F(t) + A(t) - \int_0^t dz \varphi(z) P(t-z) \quad (\text{III.42})$$

donde $P(t)$ es el valor que posee la variable dinámica de interés en el instante t , por lo que debe ser función del estado inicial del sistema; el primer término a la derecha $F(t)$ aparece si se está considerando fuerza externa; $A(t)$ está asociada como antes a la fuerza fluctuante y por último en el integrando del tercer término tenemos al nuevo elemento importante: $\varphi(z)$, éste se supone que es independiente del valor último de $P(t)$ y describe la "memoria" que el sistema tiene de su pasado. Como

todas las repeticiones en el ensamble se inician por conveniencia en el instante $t = 0$, la historia del sistema antes de carece de importancia.

Obsérvese que si $P(t)$ se refiere al momento de la partícula Browniana y se toma una función memoria muy especial

$$\varphi(\tau) = \frac{2f}{M} \delta(\tau) \quad (\text{III.43})$$

es decir, el sistema posee una "memoria instantánea", se recobra la ecuación de Langevin ordinaria (II.2).

La ecuación (III.42) puede resolverse por transformada de Laplace y si la función memoria es proporcional a una delta se obtienen los resultados ya conocidos, siendo la transformada de la función memoria una constante

$$\tilde{\varphi}(\varepsilon) = \frac{f}{M} \quad (\text{III.44})$$

así pues, la libertad que se tienen ahora, es permitir una dependencia arbitraria de $\tilde{\varphi}(\varepsilon)$ en ε de modo que ya no se tendrá la simple relación de la correlación de la fuerza fluctuante con el coeficiente de fricción, representado ahora por $\varphi(\tau)$, la cual estaba dada antes mediante una función delta, a menos que $\varphi(\tau)$ sea instantáneo. Vemos pues a propósito de lo que se decía al finalizar la sección anterior que tan pronto como se permita que la fuerza aleatoria $A(t)$ tome un comportamiento físicamente razonable, o sea con correlaciones sobre tiempo del orden de los tiempos de colisión o mayores, deben tomarse en cuenta efectos de memoria en la ecuación de Langevin.

Obsérvese por otra parte que cuando menos, la ecuación de Langevin generalizada es invariante al invertir el tiempo, desde el momento en que como ya se dijo resultará ecuación exacta en el modelo de osciladores y el cambio de t por $-t$ en las ecuaciones de movimiento que se deducen de acuerdo a la mecánica Clásica, las deja inalterables. O bien considerando a $\varphi(t)$ función par, ya que como se dijo la historia del sistema antes de $t=0$ es irrelevante, se tendría que si una vez invertido el tiempo en (III.42)

$$\frac{dP(t)}{dt} = F(t) + A(t) - \int_0^{-t} dz \varphi(z) P(-t-z) \quad (\text{III.45})$$

tomando a $P(t)$ como función impar en el tiempo, por ejemplo el momento, y haciendo el cambio de variable $s = -z$, nuevamente

$$\frac{dP(t)}{dt} = F(t) + A(t) - \int_0^t ds \varphi(s) P(t-s) \quad (\text{III.46})$$

siendo así consistente en este sentido, con la ecuación exacta de movimiento (III.2).

Por último, una vez resuelta la ec. (III.42) por el procedimiento antes dicho, si se quiere conocer la dependencia temporal de los resultados se aplica la transformada de Laplace inversa, éste será el camino a seguir en la primera y última sección del Capítulo IV, en el que se tratará de hacer ver las consideraciones que aquí se han esbozado ya en el modelo particular que se está tratando.

CAPITULO IV.- OSCILADORES Y LA ECUACION DE LANGEVIN GENERALIZADA.

Habiendo visto ya la conveniencia de describir al movimiento Browniano mediante una ecuación de Langevin generalizada, nuestro objetivo será ahora obtenerla con los resultados consecuentes a partir del modelo de osciladores. Se tratarán los casos ya vistos por separado, pero primeramente se iniciará este capítulo con un tipo de interacción muy particular: el de las interacciones próximas vecinas, ya que nos permitirá considerar la posibilidad de resultados cuantitativamente diferentes si se trata con una latiz finita e ilustrar, nuevamente mediante la latiz infinita, el decaimiento exponencial para la velocidad de la partícula Browniana, con la conveniencia en tal caso de estar suponiendo para ella, una masa mucho mayor que la de las moléculas del baño. Adicionalmente se dará brevemente la interpretación del paso de una latiz finita a una infinita, utilizado de una manera tan natural en todo el trabajo.

cción IV.1.- Interacciones próximas vecinas y la Latiz Infinita.

Este tratamiento está basado en el modelo de Rubin⁽¹²⁾ consistente de una latiz unidimensional de osciladores armónicos acoplados, con interacciones próximas vecinas dadas por la ley de Hooke de los resortes siendo las constantes de fuerza iguales y complementado con el estudio de Zwanzig⁽¹³⁾; se consideran condiciones a la frontera periódicas, por lo que se tratará con una matriz de interacción cíclica.

Tomemos en cuenta nuevamente $2N+1$ elementos en la

latiz, todos con una masa m excepto el elemento cero al que distinguimos con una masa M .

El Hamiltoniano del sistema es entonces

$$H = \sum_{j=1}^{N-1} \frac{p_j^2}{2m} + \frac{p_0^2}{2M} + \sum_{j=1}^N \frac{1}{2} K (q_{j+1} - q_j) \quad (\text{IV.1})$$

donde K es la constante de fuerza, q_j el desplazamiento desde la posición de equilibrio y p_j su momento conjugado. Las ecuaciones de movimiento que resultan pueden condensarse en

$$[m + (M-m)\delta_{j,0}] \ddot{q}_j = - \sum_n K_{jn} q_n \quad (\text{IV.2})$$

donde los elementos K_{jn} de la matriz de interacción están dados por:

$$K_{jn} = \begin{cases} 2K & \text{para } j=n \\ -K & \text{para } |j-n|=1 \\ 0 & \text{cualquier otro.} \end{cases} \quad (\text{IV.3})$$

De (IV.2) se ve que si la cadena es uniforme ($M=m$) la solución a la ecuación de movimiento estará en términos de los modos normales. Para las ecuaciones de movimiento se tendría entonces:

$$m \ddot{q}_j = - \sum_n K_{jn} q_n \quad (\text{IV.4})$$

así que en general

$$m \ddot{q}_j = K (q_{j+1} - 2q_j + q_{j-1}) \quad (\text{IV.5})$$

con

$$m \ddot{q}_N = K (q_N - 2q_N + q_{N-1}) \quad (\text{IV.6})$$

en virtud de la periodicidad.

Mediante un cambio de variable puede pasarse a las variables de modos normales no perturbados. Sean

$$G_n(t) = \frac{1}{(2N+1)^{\frac{1}{2}}} \sum_{j=-N}^N e^{\frac{2\pi i}{2N+1} j n} q_j(t) \quad (\text{IV.7a})$$

y

$$q_j(t) = \frac{1}{(2N+1)^{\frac{1}{2}}} \sum_{s=-N}^N e^{-\frac{2\pi i}{2N+1} j s} G_s(t) \quad (\text{IV.7b})$$

De modo que según (IV.7a) y (IV.5)

$$\ddot{G}_n(t) = \frac{1}{(2N+1)^{\frac{1}{2}}} \sum_j e^{\frac{2\pi i}{2N+1} j n} \frac{K}{m} (q_{j+1} - 2q_j + q_{j-1})$$

y utilizando (IV.7b)

$$\begin{aligned} \ddot{G}_n(t) &= \frac{K}{m(2N+1)} \sum_s (e^{-\frac{2\pi i}{2N+1} s} - 2 + e^{\frac{2\pi i}{2N+1} s}) G_s \sum_j e^{\frac{2\pi i}{2N+1} j(n-s)} \\ &= \frac{K}{m} \sum_s (2 \cos \frac{2\pi i}{2N+1} s - 2) G_s \delta_{n,s} = -2 \frac{K}{m} (1 - \cos \frac{2\pi i}{2N+1} n) G_n \end{aligned}$$

por lo que

$$\ddot{G}_n(t) = -\omega_n^2 G_n \quad (\text{IV.8})$$

donde

$$\omega_n^2 = 2 \frac{K}{m} (1 - \cos \frac{2\pi n}{N}) \quad (\text{IV.9})$$

son las frecuencias de los modos normales.

Ahora, cuando tenemos masas distintas

$$m \left[1 + \left(\frac{M}{m} - 1 \right) \delta_{j,0} \right] \ddot{q}_j = - \sum_n K_{jn} q_n \quad (\text{IV.10})$$

en particular

$$m \ddot{q}_0 = -m \left(\frac{M}{m} - 1 \right) \ddot{q}_0 - \sum_n K_{0n} q_n \quad (\text{IV.11})$$

Nuevamente de acuerdo a (IV.7a)

$$\ddot{G}_n = \frac{\ddot{q}_0}{(2N+1)^{\frac{1}{2}}} + \frac{1}{(2N+1)^{\frac{1}{2}}} \sum_{j \neq 0} e^{\frac{2\pi i}{2N+1} j n} q_j$$

y al aplicar (IV.11) y (IV.10) al primero y segundo término del miembro de la derecha respectivamente:

$$\ddot{G}_n + \frac{\left(\frac{M}{m} - 1\right)}{(2N+1)^{\frac{1}{2}}} \ddot{q}_0 = -\frac{1}{(2N+1)^{\frac{1}{2}}} \sum_{j=-N}^N e^{\frac{2\pi i}{2N+1} j n} \sum_s \frac{K_{js}}{m} q_s \quad (\text{IV.12})$$

que por (IV.7b)

$$\ddot{G}_n + \frac{\left(\frac{M}{m} - 1\right)}{(2N+1)^{\frac{1}{2}}} \ddot{q}_0 = -\frac{1}{(2N+1)^{\frac{1}{2}}} \sum_j e^{\frac{2\pi i}{2N+1} j n} \sum_s \frac{K_{js}}{m} \sum_k e^{-\frac{2\pi i}{2N+1} j(k-k)} e^{-\frac{2\pi i}{2N+1} k s} G_k$$

haciendo ahora el cambio de variable $u = s - j$, $j = j$ con $\sum_{s,j} \rightarrow \sum_{u,j}$ y aprovechando que de acuerdo a su definición $K_{js} = K_{|s-j|}$:

$$\begin{aligned} \ddot{G}_n + \frac{\left(\frac{M}{m} - 1\right)}{(2N+1)^{\frac{1}{2}}} \ddot{q}_0 &= -\frac{1}{(2N+1)} \sum_k \sum_{u,j} e^{\frac{2\pi i}{2N+1} j(n-k)} \cdot \frac{K_u}{m} \cdot e^{-\frac{2\pi i}{2N+1} k u} G_k = \\ &= -\sum_k \sum_u \frac{K_u}{m} e^{-\frac{2\pi i}{2N+1} k u} \cdot G_k \cdot \delta_{nk} \\ &= -\sum_u \frac{K_u}{m} e^{-\frac{2\pi i}{2N+1} n u} G_n \end{aligned}$$

de este modo:

$$\ddot{G}_n + \frac{\left(\frac{M}{m} - 1\right)}{(2N+1)^{\frac{1}{2}}} \ddot{q}_0 = -\omega_n^2 G_n \quad (\text{IV.13})$$

donde ahora

$$\omega_n^2 = \sum_{u=-N}^N e^{-\frac{2\pi i}{2N+1} n u} \frac{K_u}{m} \quad (\text{IV.14a})$$

de (IV.13), las ω_n^2 no son ya las frecuencias de modos normales puesto que las G_n no son las variables representativas. Nótese que la expresión (IV.4a) se reduce a primeros vecinos a (IV.9) como debe ser, ya que de acuerdo con (IV.3)

$$\omega_n^2 = \frac{2K}{m} - \frac{K}{m} e^{\frac{2\pi i}{2N+1} n} - \frac{K}{m} e^{-\frac{2\pi i}{2N+1} n}$$

siguiéndose inmediatamente

$$\omega_n^2 = \frac{2K}{m} \left(1 - \cos \frac{2\pi i}{2N+1} n \right) \quad (\text{IV.14b})$$

Podemos resolver (IV.13) usando transformada de Laplace y la conocida fórmula

$$\tilde{G} = \varepsilon^2 \tilde{G}(\varepsilon) - \varepsilon G(0) - \dot{G}(0) \quad (\text{IV.15})$$

Sea

$$Q = \left(\frac{M}{m} - 1 \right) \quad (\text{IV.16})$$

al hacerlo así y despejar \tilde{G}_n se obtiene

$$\tilde{G}_n = \frac{1}{\varepsilon^2 + \omega_n^2} \left\{ \varepsilon G_n(0) + \dot{G}_n(0) - \frac{Q}{(2N+1)^{\frac{1}{2}}} \left[\varepsilon^2 \tilde{g}_0 - \varepsilon \dot{g}_0(0) - \ddot{g}_0(0) \right] \right\} \quad (\text{IV.17})$$

en vista de (IV.7b) y sustituyendo (IV.17)

$$\tilde{g}_0 = \frac{1}{(2N+1)^{\frac{1}{2}}} \sum_n \frac{1}{\varepsilon^2 + \omega_n^2} \left\{ \left[\varepsilon G_n(0) + \dot{G}_n(0) \right] - \frac{Q}{(2N+1)^{\frac{1}{2}}} \left[\varepsilon^2 \tilde{g}_0 - \varepsilon \dot{g}_0(0) - \ddot{g}_0(0) \right] \right\}$$

es decir

$$\left[1 + \frac{Q}{(2N+1)} \sum_n \frac{\varepsilon^2}{\varepsilon^2 + \omega_n^2} \right] \tilde{g}_0 = \frac{1}{(2N+1)^{\frac{1}{2}}} \sum_n \frac{1}{\varepsilon^2 + \omega_n^2} \left\{ \left[\varepsilon G_n(0) + \dot{G}_n(0) \right] + \frac{Q \left[\varepsilon \dot{g}_0(0) + \ddot{g}_0(0) \right]}{(2N+1)^{\frac{1}{2}}} \right\}$$

En este punto introducimos la definición de unas funciones que son muy importantes para todo lo que se hará después.

Sean

$$\phi_j(\varepsilon) = \frac{1}{(2N+1)} \sum_{n=-N}^N \frac{1}{\varepsilon^2 + \omega_n^2} e^{\frac{2\pi i}{2N+1} j n} \quad (\text{IV.18a})$$

en particular

$$\phi_0(\epsilon) = \frac{1}{(2N+1)} \sum_{n=-N}^N \frac{1}{\epsilon^2 + \omega_n^2} \quad (\text{IV.18b})$$

de modo que

$$\tilde{q}_0 = \frac{Q \phi_0(\epsilon) [\epsilon q_0(0) + \dot{q}_0(0)]}{(1 + Q \epsilon^2 \phi_0(\epsilon))} + \frac{1}{(2N+1)^{\frac{1}{2}}} \sum_n \frac{1}{\epsilon^2 + \omega_n^2} \frac{[\epsilon G_n(0) + G_n(0)]}{(1 + Q \epsilon^2 \phi_0(\epsilon))}$$

volviendo a las variables originales q_j, \dot{q}_j , por (IV.7a)

$$\tilde{q}_0 = \frac{Q \phi_0(\epsilon) [\epsilon q_0(0) + \dot{q}_0(0)]}{(1 + Q \epsilon^2 \phi_0(\epsilon))} + \frac{1}{(2N+1)} \sum_n \frac{1}{\epsilon^2 + \omega_n^2} \sum_j \frac{[\epsilon e^{\frac{2\pi i j n}{2N+1}} q_j(0) + e^{\frac{2\pi i j n}{2N+1}} \dot{q}_j(0)]}{(1 + \epsilon^2 Q \phi_0(\epsilon))}$$

haciendo explícito el elemento $j=0$ en el 2° término del miembro de la derecha, agrupándolo con el primero y mediante (IV.18a) se llega finalmente a

$$\tilde{q}_0 = \frac{(1+Q) \phi_0(\epsilon) [\epsilon q_0(0) + \dot{q}_0(0)]}{1 + Q \epsilon^2 \phi_0(\epsilon)} + \frac{\sum_{j \neq 0} \phi_j(\epsilon) [\epsilon q_j(0) + \dot{q}_j(0)]}{1 + Q \epsilon^2 \phi_0(\epsilon)} \quad (\text{IV.19})$$

hasta aquí ya tenemos la solución a la ecuación de movimiento del elemento que nos interesa en términos de los valores iniciales, aplicando la transformada de Laplace inversa. No se olvide que aquí, dos son nuestros objetivos: ver si $\dot{q}_0(t)$ corresponde a la descripción exacta que se haría de un sistema mediante la ecuación de Langevin generalizada y como a través del tratamiento con una latiz infinita se tienen las condiciones bajo las cuales su comportamiento sigue un decaimiento exponencial.

Supongamos que construimos un ensamble, formado por sistemas considerados inicialmente, $t=0$, en equilibrio térmico a excepción de la partícula pesada; es decir, para cada uno de

Podemos comparar así esta expresión con la solución exacta encontrada anteriormente (IV.19); ya que la velocidad inicial $\dot{q}_0(0)$ en vista de lo que se dijo, es independiente de todo lo demás, se tiene igualando su coeficiente en ambas expresiones

$$\frac{(1+Q) \phi_0(\epsilon)}{1 + Q \epsilon^2 \phi_0(\epsilon)} = \frac{1}{\epsilon^2 + \epsilon Q} \quad (\text{IV.22})$$

ellos consideramos que la velocidad de tal partícula toma cierto valor asignado $\dot{q}_0(0)$ mientras que todas las coordenadas $q_j(0)$ así como las demás velocidades $\dot{q}_j(0)$ son tomadas al azar del ensamble de equilibrio. Esta situación obedece, a la ecuación de Langevin generalizada presentada en el capítulo anterior; a partir de ella, vamos a encontrar la transformada de Laplace de su solución, para ver si es posible alguna identificación con la solución exacta (IV.19) para el modelo de osciladores de Rubin.

Aplicando la transformada de Laplace de acuerdo con (IV.15) a la ec. de Langevin generalizada

$$\ddot{q}_0(t) = -\int_0^t d\tau \varphi(\tau) \dot{q}_0(t-\tau) + A(t) \quad (\text{IV.20})$$

se tiene

$$\varepsilon^2 \tilde{q}_0(\varepsilon) - \varepsilon \dot{q}_0(0) - \ddot{q}_0(0) = -\tilde{\varphi} \tilde{q}_0 + \tilde{A} = -\tilde{\varphi} (\varepsilon \tilde{q}_0 + \dot{q}_0(0)) + \tilde{A}$$

donde se ha aplicado el teorema de convolución, en el primer término del miembro de la derecha. Despejando \tilde{q}_0 :

$$\tilde{q}_0 = \frac{1}{\varepsilon} \left[\frac{1}{\varepsilon + \tilde{\varphi}} \dot{q}_0(0) + \frac{\ddot{q}_0(0)}{\varepsilon + \tilde{\varphi}} + \frac{1}{\varepsilon + \tilde{\varphi}} \tilde{A} \right] \quad (\text{IV.21})$$

Podemos comparar así esta expresión con la solución exacta encontrada anteriormente (IV.19); ya que la velocidad inicial $\dot{q}_0(0)$ en vista de lo que se dijo, es independiente de todo lo demás, se tiene igualando su coeficiente en ambas expresiones

$$\frac{(1+Q)\phi_0(\varepsilon)}{1+Q\varepsilon^2\phi_0(\varepsilon)} = \frac{1}{\varepsilon^2 + \varepsilon\tilde{\varphi}} \quad (\text{IV.22})$$

como era deseable, puesto que tal término nos representa la fuerza fluctuante.

En vista de esta correspondencia, se tiene que es posible la descripción exacta del sistema físico original a través de una ecuación de Langevin generalizada, cuya solución formal, o al menos su transformada, ya la hemos encontrado; es necesario sin embargo, si queremos conocer su dependencia temporal, calcular la transformada de Laplace inversa explícitamente

$$\tilde{q}_0(t) = \frac{1}{2\pi i} \int_{c-i\infty}^{c+i\infty} d\varepsilon e^{\varepsilon t} \tilde{q}_0(\varepsilon) \quad (\text{IV.27})$$

para lo cual a su vez hay que saber la naturaleza y localización de todas las singularidades de $\tilde{q}_0(\varepsilon)$.

Es en este punto precisamente, donde entra la conveniencia matemática de tratar con una latiz infinita; es un hecho general que en la descripción de algún sistema grande, pero finito, los cálculos se facilitan grandemente si se le considera infinito. Aquí, las singularidades son distintas si se calcula la transformada inversa en una latiz finita a si primero se toma el límite de una latiz infinita antes de invertir la transformada. El primer caso no se trataría y solo diremos que se obtienen como singularidades un número finito de polos simples en el eje imaginario entre $+i$ y $-i$, que al invertir por teoría del residuo conduce a resultados en el comportamiento de la velocidad que solo bajo determinadas condiciones, en los parámetros físicos de interés, son equivalentes a lo que se encuentra con la latiz infinita.

de donde resulta

$$\tilde{\varphi} = \frac{1}{(1+Q)} \left\{ \frac{1}{\varepsilon \phi_0(\varepsilon)} - \varepsilon \right\} \quad (\text{IV.23})$$

Identificando de igual manera los términos restantes:

$$\frac{q_0(0)}{\varepsilon} + \frac{\tilde{A}}{\varepsilon(\varepsilon + \tilde{\varphi})} = \frac{(1+Q)\phi_0(\varepsilon) \cdot \varepsilon q_0(0)}{1+Q\varepsilon^2\phi_0(\varepsilon)} + \frac{\sum_{j \neq 0} \phi_j(\varepsilon) [\varepsilon q_j(0) + \dot{q}_j(0)]}{1+\varepsilon^2 Q \phi_0(\varepsilon)}$$

podemos despejar \tilde{A} :

$$\tilde{A} = -\tilde{\varphi} q_0(0) + \left[\frac{\varepsilon^2 \phi_0(\varepsilon) + \tilde{\varphi} \varepsilon^2 \phi_0(\varepsilon) + Q \varepsilon^2 \tilde{\varphi} \phi_0(\varepsilon) - \varepsilon}{1+Q\varepsilon^2\phi_0(\varepsilon)} \right] q_0(0) + \frac{\sum_{j \neq 0} \phi_j(\varepsilon) [\varepsilon q_j(0) + \dot{q}_j(0)]}{1+\varepsilon^2 Q \phi_0(\varepsilon)} (\varepsilon^2 + \varepsilon \tilde{\varphi})$$

Sustituyendo en el término entre corchetes $\tilde{\varphi}$, según su definición (IV.23), tal término desaparece y entonces

$$\tilde{A} = -\tilde{\varphi} q_0(0) + \frac{\varepsilon^2 + \varepsilon \tilde{\varphi}}{1+\varepsilon^2 Q \phi_0(\varepsilon)} \sum_{j \neq 0} \phi_j(\varepsilon) [\varepsilon q_j(0) + \dot{q}_j(0)] \quad (\text{IV.24})$$

aquí nuevamente sustituiremos $\tilde{\varphi}$, en el 2° término del miembro de la derecha

$$\tilde{A} = -\tilde{\varphi} q_0(0) + \left[\frac{\varepsilon^2}{1+\varepsilon^2 Q \phi_0(\varepsilon)} + \frac{\varepsilon(1-\varepsilon^2 \phi_0(\varepsilon))}{(1+\varepsilon^2 Q \phi_0(\varepsilon))(1+Q)(\varepsilon \phi_0(\varepsilon))} \right] \sum_{j \neq 0} \phi_j(\varepsilon) [\varepsilon q_j(0) + \dot{q}_j(0)]$$

que se reduce finalmente a

$$\tilde{A} = -\tilde{\varphi} q_0(0) + \frac{1}{1+Q} \sum_{j \neq 0} \frac{\phi_j(\varepsilon)}{\phi_0(\varepsilon)} [\varepsilon q_j(0) + \dot{q}_j(0)] \quad (\text{IV.25})$$

Si hacemos un promedio en el ensamble definido anteriormente en esta expresión, vemos que en virtud de su dependencia en condiciones iniciales aleatorias, se anula, y por lo tanto

$$\langle A \rangle = 0 \quad (\text{IV.26})$$

Limite Termodinámico.

Recuérdese que en los anteriores tratamientos también se vió la conveniencia matemática del proceso $N \rightarrow \infty$, véanse ecuaciones (II.23) y (II.91), puesto que en el caso finito se tenía el requerimiento de que una función cuasiperiódica se comportara como una exponencial decayendo en el tiempo, lo cual no se puede conseguir. Sin embargo este proceso de límite tiene una significación más profunda que tiene que ver con el problema que enfrenta la Mecánica Estadística, en cuanto a como explicar el comportamiento irreversible de los sistemas macroscópicos a partir del modelo mecánico que es estrictamente reversible. Es decir, debe explicar en qué sentido un sistema mecánico aislado (que es conservativo) consistente de un gran número de moléculas, se aproxima al equilibrio térmico en el que todas las variables macroscópicas han alcanzado valores estacionarios; esto constituye precisamente el comportamiento irreversible típico de los sistemas macroscópicos que nos son familiares de observar y es a lo que se le llama algunas veces ley cero de la Termodinámica. El conflicto se agudiza con el famoso Teorema de recurrencia de Peincore⁽¹⁴⁾ el cual afirma que dado un sistema mecánico de N cuerpos encerrados en una región finita del espacio, comenzando en un estado dado al tiempo cero, regresará arbitrariamente cerca de la condición inicial después de un tiempo T_P . En otras palabras cualquier sistema mecánico es cuasiperiódico y no hay aparentemente ninguna evidencia de aproximación al equilibrio.

La idea general en la solución de este conflicto es que se refieren a dos niveles diferentes de observación o des-

cripción del sistema: el molecular y el nivel macroscópico; evidentemente el equilibrio término es una noción macroscópica. Sin entrar en detalles diremos que el límite que nos ocupa corresponde al llamado límite termodinámico, que por definición consiste en:

$$\begin{array}{l} V \rightarrow \infty \\ N \rightarrow \infty \\ \frac{N}{V} = n \text{ constante} \\ \quad \quad \quad \text{finita} \end{array} \quad \text{Límite Termodinámico} \quad (\text{IV.28})$$

ya que uno de los efectos más notables de este límite en problemas dependientes del tiempo en sistemas finitos, es sobre la recurrencia de Poincaré. Se tiene que el período T_p tiende hacia infinito cuando $V \rightarrow \infty$ de modo que los resultados derivados de una teoría en el límite termodinámico solamente pueden ser válidos para tiempos mucho más cortos que el tiempo de recurrencia de Poincaré; pero para todos los sistemas de interés en mecánica estadística el tiempo T_p es fantásticamente grande⁽¹⁵⁾⁽¹⁶⁾: $10^{10, 18}$ años, varios ordenes de magnitud mayor a la edad que se le calcula actualmente al universo, lo que es equivalente a decir que esta recurrencia "nunca" ocurre; dicho de otro modo, el tiempo que le lleva a un sistema alcanzar un estado de equilibrio, es despreciable en comparación con el tiempo de recurrencia del cuasíciclo de Poincaré. Así que la evolución en el tiempo para un sistema finito suficientemente grande, es la misma que la evolución del sistema definido por el límite (IV.28).

Así pues con el límite termodinámico, esto es, al pasar de una latiz finita a una infinita, se justifica la ob-

tención de una ecuación como la fenomenológica, que ilustra la tendencia al equilibrio y por tanto, su carácter irreversible; estando dada la validez de esa ecuación por este límite, es decir, para tiempos mucho más cortos que el tiempo de Poincaré.

Después de este paréntesis y regresando al problema pendiente, considere entonces como siempre, el límite $N \rightarrow \infty$ y concretémoslo desde un principio a la velocidad $\dot{\varphi}_0(t)$; su transformada de Laplace es

$$\tilde{\varphi}_0 = \varepsilon \tilde{\varphi}_0 - \varphi_0(0) \quad (\text{IV.29})$$

que por (IV.21) pasa a

$$\tilde{\varphi}_0 = \frac{1}{\varepsilon + \tilde{\varphi}} \dot{\varphi}_0(0) + \frac{1}{\varepsilon + \tilde{\varphi}} \tilde{A} \quad (\text{IV.30})$$

si promediamos en el ensamble, el segundo término del miembro de la derecha se anula según (IV.26), y sustituyendo la expresión (IV.23) para $\tilde{\varphi}$

$$\langle \tilde{\varphi}_0 \rangle = \frac{\langle \dot{\varphi}_0(0) \rangle}{\varepsilon + \frac{1}{1+Q} \left\{ \frac{1}{\varepsilon \varphi_0(\varepsilon)} - \varepsilon \right\}} \quad (\text{IV.31})$$

Así pues, vemos tanto de $\tilde{\varphi}_0$ como de $\tilde{\varphi}$ que los resultados que se obtengan dependen de $\varphi_j(\varepsilon)$ y por la definición de ésta, de las frecuencias ω_n^2 ya encontrados explícitamente, (IV.14b), en donde por conveniencia en los cálculos, se tomará ahora a las unidades de tiempo ajustados de tal manera que

$$\frac{K}{m} = \frac{1}{4} \quad (\text{IV.32})$$

A consecuencia de estar tratando con una latiz infinita, es necesario modificar (IV.18a) pasando a una representación integral y a la variable continua

$$\theta = \frac{2\pi}{2N+1} n \quad (\text{IV.33})$$

Sea

$$\gamma(\theta) = \left\{ \omega_n^2 \right\}_{n = \frac{2N+1}{2\pi} \theta} \quad (\text{IV.34})$$

que por (IV.14b) y IV.32)

$$\gamma(\theta) = \frac{1 - \cos \theta}{2} \quad (\text{IV.35})$$

y entonces

$$\phi_j(\varepsilon) = \frac{1}{2\pi} \int_{-\pi}^{\pi} \frac{d\theta}{\varepsilon^2 + \gamma(\theta)} e^{ij\theta} \quad (\text{IV.36})$$

pero como es claro que

$$\frac{1}{\varepsilon^2 + \gamma(\theta)} = \int_0^{\infty} d\zeta e^{-\zeta(\varepsilon^2 + \gamma(\theta))} \quad (\text{IV.37})$$

y tomando en cuenta que el integrando es una función por (en su parte real) en θ , podemos poner

$$\phi_j(\varepsilon) = \frac{1}{\pi} \int_0^{\pi} d\theta \int_0^{\infty} d\zeta e^{-\zeta(\varepsilon^2 + \frac{1}{2})} e^{\frac{\zeta}{2} \cos \theta} \cdot \cos j\theta \quad (\text{IV.38})$$

aprovechemos ahora la representación integral de la función de Bessel

$$B_j(z) = \frac{1}{\pi} \int_0^{\pi} d\theta e^{z \cos \theta} \cos j\theta \quad (\text{IV.39})$$

por lo que finalmente

$$f_j(\varepsilon) = \int_0^\infty d\zeta E^{-(\varepsilon + \frac{1}{2})\zeta} B_j\left(\frac{\zeta}{2}\right) \quad (\text{IV.40})$$

vemos así, que se trata de la transformada de una función de Bessel y de las tablas se tiene

$$f_j(\varepsilon) = \frac{(2\varepsilon^2 + 1 - 2\varepsilon\sqrt{\varepsilon^2 + 1})^j}{\varepsilon\sqrt{\varepsilon^2 + 1}} \quad (\text{IV.41})$$

Tomando $j=0$ y sustituyendo en (IV.31) obtenemos

$$\langle \tilde{\dot{q}}_0 \rangle = \frac{1+Q}{Q\varepsilon + \sqrt{\varepsilon^2 + 1}} \dot{q}_0(0) \quad (\text{IV.42})$$

a nosotros nos interesa calcular entonces

$$\langle \dot{q}_0(t) \rangle = \frac{1+Q}{2\pi i} \int_{\beta-i\infty}^{\beta+i\infty} d\varepsilon \frac{e^{\varepsilon t}}{Q\varepsilon + \sqrt{\varepsilon^2 + 1}} \dot{q}_0(0) \quad (\text{IV.43})$$

donde β es tal que el contorno de integración es cualquier línea vertical, con tal de que esté a la derecha de todas las singularidades del integrando.

Las singularidades de este integrando son dos puntos ramas en el eje imaginario en $\varepsilon = i$ y $\varepsilon = -i$, otro tipo de singularidad posible son polos simples: con la convención estándar de $\sqrt{a^2} = a$, resulta un polo simple sobre el eje real

$$\varepsilon = \frac{-1}{\sqrt{Q^2 - 1}}, \text{ con } Q > 1 \quad (\text{IV.44})$$

Sin embargo, debido a la raíz cuadrada en el integrando se está tratando con una función múltiplemente valuada, de modo que para poder aplicar el método de integración de contorno hay

que hacer un corte en el plano para tener una función simplemente valuada. Hay una infinidad de cortes posibles, aquí solo se tratarán dos cortes Fig. (IV.1-a y b) que conducen a resultados interesantes.

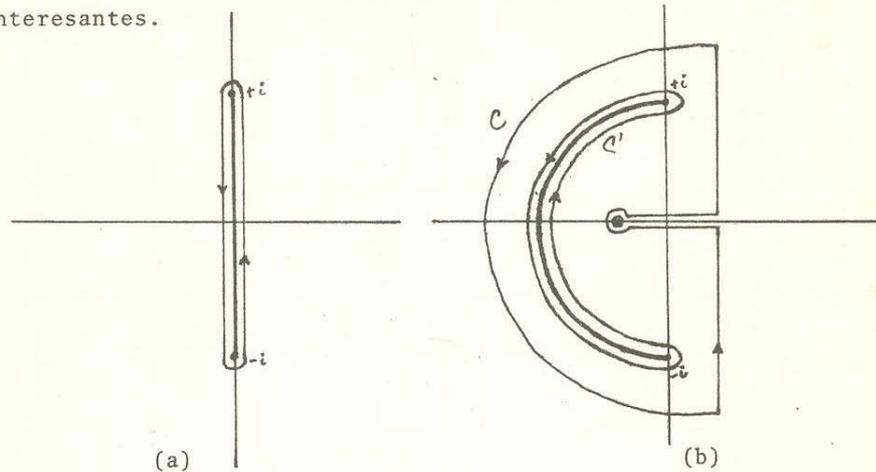


Fig. IV.1.- Contornos de Integración para los cortes: (a) sin polos y (b) con la aparición de un polo ($Q > 1$).

Hay que llamar la atención sobre lo siguiente: en el corte donde aparece el polo, la función $\sqrt{1+\varepsilon^2}$ es analítica en la vecindad del origen, es posible entonces tomar su expansión en esa región, lo que hace que el denominador en el integrando de (IV.43) pueda ponerse como:

$$Q\varepsilon = -1 - \frac{1}{2}\varepsilon^2 + \dots \quad (\text{IV.45})$$

que para Q muy grande tiene como solución

$$\varepsilon = -\frac{1}{Q} + \mathcal{O}\left(\frac{1}{Q}\right) \quad (\text{IV.46})$$

para la localización del polo; además para este corte se está requiriendo explícitamente que la masa de la partícula del elemento cero

de la cadena sea mayor que la de las restantes ($Q > 1$). Por último, en el otro corte que se muestra, no es posible hacer lo mismo puesto que la función en cuestión no es ya analítica en el origen teniéndose un cambio de signo al cruzar la línea de corte, así

$$\sqrt{1+\varepsilon^2} = \begin{cases} 1 + \frac{1}{2}\varepsilon^2 + \dots & ; \operatorname{Re}(\varepsilon) > 0 \\ -(1 + \frac{1}{2}\varepsilon^2 + \dots) & ; \operatorname{Re}(\varepsilon) < 0 \end{cases} \quad (\text{IV.47})$$

y no es posible encontrar las raíces que anulan al denominar de (IV.43), independientemente de la magnitud de Q . Vemos así que la posible aparición de un polo sobre el eje real negativo, depende de que rama corte se escoja. Sin embargo esto no quiere decir que se van a obtener resultados físicos diferentes; el corte seleccionado es irrelevante siempre que se mantenga al contorno de integración en la mitad del plano derecho, siendo su única función facilitar la integración y donde los polos involucrados en ello tienen poco significado físico.

Procedamos entonces al cálculo de la velocidad para el corte (a) de la Fig.IV.1, se tiene que la línea de integración original caracterizada por $\beta - i\infty$ a $\beta + i\infty$, se deforma en una trayectoria cerrada muy delgada que rodea al corte, representándose por

$$\varepsilon = iy \quad (\text{IV.48})$$

Las contribuciones a la integral (IV.43) se deben entonces, solo al intervalo de $y = -1$ a $y = 1$ a la derecha y a la izquierda del corte para (IV.48). Recuérdese que al cruzar la línea de corte $\sqrt{1+\varepsilon^2}$ cambia de signo, así que combinando ambas contribuciones

$$\langle \dot{z}_0(t) \rangle = \frac{1+Q}{2\pi} \int_{-1}^1 dy e^{iyt} \left(\frac{1}{Qiy + \sqrt{1-y^2}} - \frac{1}{Qiy - \sqrt{1-y^2}} \right) \dot{z}_0(0) \quad (\text{IV.49})$$

que facilmente se reduce a

$$\langle \dot{z}_0(t) \rangle = \frac{1+Q}{\pi} \int_{-1}^1 \frac{dy \sqrt{1-y^2} \cos yt}{1+(Q^2-1)y^2} \dot{z}_0(0) \quad (\text{IV.50})$$

Solo bajo ciertas consideraciones en los parámetros físicos es que se llega con una latiz finita a una expresión semejante para la velocidad promedio. Nótese que en esta expresión no se está restringido a un valor determinado de Q , y se ve que es de fácil cálculo el caso $Q=0$, que correspondería al tratamiento de F.K.M. aunque considerado aquí con una matriz de interacción más particular (próximos vecinos); veamos que obtenemos en tal caso, de (IV.50):

$$\langle \dot{z}_0(t) \rangle = \frac{1}{\pi} \int_{-1}^1 \frac{dy \cos yt}{\sqrt{1-y^2}} \dot{z}_0(0) \quad (\text{IV.51})$$

donde los primeros dos factores corresponden a la función de Bessel, de 1a. clase $J_0(t)$, así que

$$\langle \dot{z}_0(t) \rangle = J_0(t) \dot{z}_0(0) \quad (\text{IV.52})$$

o bien

$$\langle \dot{z}_0(0) \dot{z}_0(t) \rangle = \langle \dot{z}_0(0)^2 \rangle J_0(t) \quad (\text{IV.53})$$

El comportamiento de $J_0(t)$ es del estilo de la Fig.(IV.2), y lo que se haría para lograr que la partícula cero realice movimiento Browniano es tomar dicho comportamiento como

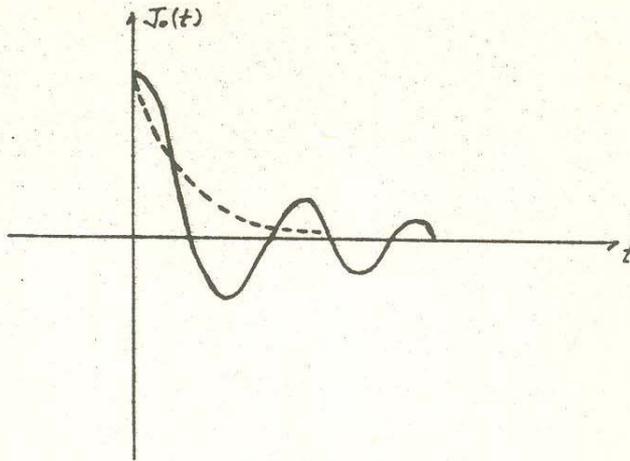


Fig. IV.2.- Comportamiento de $J_0(t)$ (línea continua) y e^{-at} (línea punteada).

una exponencial decayendo con el tiempo, como lo hacen F.K.M. sin más justificación física.

Veremos aquí sin embargo, que si se supone $Q \gg 1$ consideración física característica en la teoría fenomenológica del movimiento Browniano, surge de una manera casi natural tal decaimiento exponencial en lugar de $J_0(t)$ en (IV.53). Para esto se utiliza el otro corte, empleándose en principio un contorno del tipo de la Fig. IV.1(b). Las contribuciones a la integral en este caso son debidas al polo y a ambos lados de la línea de corte, la primera se encuentra por teoría del residuo siendo

$$\frac{Q}{Q-1} e^{-t(Q^2-1)^{\frac{1}{2}}} \quad (\text{IV.54})$$

Mientras que las aportaciones debidas a la línea de corte, se encuentran mediante la trayectoria de integración C' , caracterizada por

$$\varepsilon = e^{i\theta}, \quad \frac{\pi}{2} < \theta < \frac{3\pi}{2} \quad (\text{IV.55})$$

Nuevamente la función $\sqrt{\varepsilon^2+1}$ presenta un signo en la contribución del lado derecho del corte y el signo contrario en el lado izquierdo; así al combinar las aportaciones para C' , con alguna álgebra se obtiene:

$$\frac{Q+1}{\pi} \int_{\frac{\pi}{2}}^{\frac{3\pi}{2}} d\theta e^{(i\theta+te^{i\theta})} \frac{\sqrt{1+e^{2i\theta}}}{(Q^2-1)e^{2i\theta}-1} \quad (\text{IV.56})$$

Aparentemente se han complicado más las cosas, sin embargo, para lo que nos interesa, nos conformaremos con hallar una cota superior para esta contribución a la integral a la que llamaremos C' , de manera que:

$$|C'| \leq \frac{Q+1}{\pi} \int_{\frac{\pi}{2}}^{\frac{3\pi}{2}} d\theta e^{t \cos \theta} \frac{|(1+e^{2i\theta})^{\frac{1}{2}}|_{\max}}{|(Q^2-1)e^{2i\theta}-1|_{\min}} \quad (\text{IV.57})$$

donde las barras con max y min, denoten la magnitud absoluta máxima y mínima respectivamente. Así $|(1+e^{2i\theta})^{\frac{1}{2}}|_{\max} = \sqrt{2}$ y $|(Q^2-1)e^{2i\theta}-1|_{\min} = Q^2-2$ mientras que el valor máximo de $e^{t \cos \theta}$ en el intervalo de integración se ve que es la unidad, por lo tanto

$$|C'| \leq \frac{Q+1}{\pi} \int_{\frac{\pi}{2}}^{\frac{3\pi}{2}} d\theta \frac{\sqrt{2}}{Q^2-2} = \frac{Q+1}{Q^2-2} \sqrt{2} \quad (\text{IV.58})$$

y en el límite $Q \gg 1$

$$|C'| \leq \frac{\sqrt{2}}{Q} \quad (\text{IV.59})$$

en este mismo límite la otra contribución (IV.54) se modifica a

$$\frac{Q}{Q-1} e^{-\frac{t}{Q-1}} \sim (1) e^{-\frac{t}{Q}} \quad (\text{IV.60})$$

De manera que entonces

$$\langle \dot{q}_0(t) \rangle = \langle \dot{q}_0(0) \rangle e^{-\frac{t}{Q}} + \theta\left(\frac{1}{Q}\right) \text{ para } Q \gg 1 \quad (\text{IV.61})$$

por lo que es válido suponer, en tal límite:

$$\frac{\langle \dot{q}_0(0) \dot{q}_0(t) \rangle}{\langle \dot{q}_0(0)^2 \rangle} e^{-\frac{t}{Q}} \quad (\text{IV.62})$$

que por el teorema de Doob, fue fundamental en todo lo que se hizo en los primeros tratamientos del modelo, como se recordará. Note que (IV.61) limita el tiempo sobre el cual es válido el decaimiento exponencial ya que cuando el tiempo es tan grande que

$$e^{-\frac{t}{Q}} \leq \theta\left(\frac{1}{Q}\right) \quad (\text{IV.63})$$

el decaimiento exponencial es insignificante comparado con el otro término, de modo que esta aproximación es válida para tiempos del orden . Por otra parte, si Q no es suficientemente grande la separación en el decaimiento exponencial y el otro término ya no resulta útil, ya que este último no es lo suficientemente pequeño; en tales condiciones habría que calcular la velocidad promedio por (IV.50) como se hizo para el caso extremo $Q = 0$.

Se ha querido tratar este caso, para que se viera como el modelo de osciladores justifica la especulación sobre como de-

biera ser la masa de la partícula, para poder suponer al sistema Markoffiano casi desde el principio de su descripción.

Sección IV.2.- Generalización en el Modelo con Matriz de Interacción no Cíclica.

Hasta este momento ya no cabe ninguna duda sobre la conveniencia de la ecuación de Langevin generalizada como ecuación descriptiva para el estudio del movimiento Browniano. Se quiere entonces en esta sección, presentar las modificaciones posibles a la descripción presentada en la sección II.2, donde se consideró una interacción físicamente más realista distinguiendo a la partícula Browniana del resto, tanto en masa como interacción. Como se recordará se llegó a la ecuación de Langevin ordinaria, para lo que fue necesaria la suposición de que el coeficiente de fricción era constante. Sin embargo, ya se vió en el capítulo anterior que era esto precisamente lo que daba lugar a dificultades y puesto que tal coeficiente representa la respuesta del sistema, se observó que debería haber cierto tiempo de transición para que pudiera considerarse que el coeficiente alcanza un valor característico constante. Otra conclusión fue que la brevedad de este tiempo de transición era menor en tanto fuera mayor la razón

$$\lambda' = \frac{M}{m} \quad (\text{IV.64})$$

cuestión que tuvo como objetivo la primera sección de este capítulo. En base a esto, en las posibles modificaciones a la sec. II.2, se ve razonable suponer en vez de α_{00} constante como en (II.100), la expresión:

$$\alpha_{00}(t) = \alpha (1 - e^{-\lambda' t}) \quad (\text{IV.65})$$

donde λ' está dado por (IV.64) y α es otra constante positiva, en ella resulta claro que para una movilidad mucho mayor de las moléculas del baño con respecto a la partícula Browniana ($\lambda' \gg 1$) el valor final de $\alpha_{oo}(t)$ se alcanza mucho antes que el valor final de la velocidad de la partícula Browniana, o sea $\lambda' \gg \alpha$.

Por esta razón si se toma (IV.65), está claro que los nuevos resultados deben reducirse a los que ya se tenían en el límite $\lambda' \rightarrow \infty$. Por lo pronto, con esta nueva suposición y la expresión (II.99) deducida en aquella sección se tendría

$$\alpha_{oo}(t) = -\frac{d}{dt} \ln \|\cos \Omega t\|_{oo} = \alpha (1 - e^{-\lambda' t})$$

integrando, la constante aditiva de integración en $t=0$ resulta ser $\frac{\alpha}{\lambda'}$ así que

$$\ln \|\cos \Omega t\|_{oo} = -\alpha t + \frac{\alpha}{\lambda'} (1 - e^{-\lambda' t})$$

y

$$\|\cos \Omega t\|_{oo} = e^{-\alpha t + \frac{\alpha}{\lambda'} (1 - e^{-\lambda' t})} \quad (\text{IV.66})$$

Se va a ver ahora, que las inconsistencias debidas a la suposición en el modelo de coeficiente de fricción constante, a las cuales ya se hizo mención en el Capítulo III (véanse ecuaciones (III.33) y III.35)), desaparecen. Así, si introducimos (IV.66) en (II.82) tendremos para la función de correlación de la velocidad

$$\langle \dot{X}_o(t_0) \ddot{X}_o(t_0+t) \rangle = \frac{d}{dt} \langle \dot{X}_o(t_0) \rangle \quad (\text{IV.67})$$

que como se ve para $\lambda' \rightarrow \infty$ ($M \gg m$) presenta el comportamiento exponencial deseado. Ahora según la relación (III.32),

deducida también a partir del modelo, tendríamos aquí que

$$\langle \dot{X}_0(t_0) \ddot{X}_0(t_0+t) \rangle = \frac{d}{dt} \langle \dot{X}_0(t_0) \dot{X}_0(t_0+t) \rangle \quad (\text{IV.68})$$

es decir

$$\langle \dot{X}_0(t_0) \ddot{X}_0(t_0+t) \rangle = -\frac{\alpha kT}{M} (1-e^{-\lambda t}) e^{-\alpha t + \frac{\lambda}{\alpha} (1-e^{-\lambda t})} \quad (\text{IV.69})$$

De esta manera, de (IV.67) y (IV.68) las correlaciones iniciales son:

$$\langle \dot{q}_0 \dot{q}_0 \rangle = \frac{kT}{M} \quad (\text{IV.70})$$

$$\langle \dot{q}_0 \ddot{q}_0 \rangle = 0 \quad (\text{IV.71})$$

como debe ser por (II.77a) y (III.35), salvando así la inconsistencia que se tenía en la última expresión.

Tanto el término de memoria (II.101), como la correlación de la fuerza fluctuante (II.98), también sufren modificaciones. Así con (IV.65) para la primera, tenemos

$$h_0(t) = \int_0^t dt' [\alpha(1-e^{-\lambda t'}) + \alpha(1-e^{-\lambda t'} e^{\lambda t'})] e^{-\lambda(t-t') + \frac{\lambda}{\alpha}(1-e^{-\lambda(t-t')})} f_0(t')$$

que se reduce a

$$h_0(t) = \alpha e^{-\lambda t} \int_0^t dt' (e^{\lambda t'} - 1) e^{-\alpha(t-t') + \frac{\lambda}{\alpha}(1-e^{-\lambda(t-t')})} f_0(t') \quad (\text{IV.72})$$

ya que $\lambda' \gg \alpha$

$$h_0(t) = \alpha e^{-(\lambda'+\alpha)t} \int_0^t dt' (e^{\lambda t'} - 1) e^{\alpha t'} f_0(t')$$

y usando el cambio de variable $t' = \frac{\ln x}{\lambda}$

$$h_o(t) = \frac{\alpha}{\lambda} e^{-(\lambda+\alpha)t} \int_1^{e^{\lambda t}} dx \left(1 - \frac{1}{x}\right) x^{\frac{\lambda}{\lambda'}} f_o\left(\frac{\ln x}{\lambda'}\right) \quad (\text{IV.73})$$

Mientras que con (IV.65) y las expresiones consecuentes

$$\|\Omega \cos \Omega t\|_{o.o.} = \alpha (1 - e^{-\lambda t}) e^{-\alpha t + \frac{\alpha}{\lambda'} (1 - e^{-\lambda t})} \quad (\text{IV.74})$$

$$\|\Omega^2 \cos \Omega t\|_{o.o.} = \alpha e^{-\alpha t + \frac{\alpha}{\lambda'} (1 - e^{-\lambda t})} [\lambda' e^{-\lambda t} - \alpha (1 - e^{-\lambda t})^2] \quad (\text{IV.75})$$

la correlación de la fuerza aleatoria pasa a

$$\langle A_o(t_o) A_o(t_o+t) \rangle = \frac{\alpha kT}{M} \|\cos \Omega t\|_{o.o.} [\lambda' e^{-\lambda t} + \alpha (1 - e^{-\lambda t})^2 + \alpha (1 - e^{-\lambda t_o}) (1 - e^{-\lambda(t_o+t)}) + \alpha (e^{-\lambda t_o} - e^{-\lambda t_o} e^{-\lambda t}) (1 - e^{-\lambda t})]$$

que tras alguna álgebra se reduce a

$$\langle A_o(t_o) A_o(t_o+t) \rangle = \frac{\alpha kT}{M} e^{-(\lambda+\alpha)t + \frac{\alpha}{\lambda'} (1 - e^{-\lambda t})} [\lambda' + \alpha (1 - e^{-\lambda t_o}) (2 - e^{-\lambda t} - e^{-\lambda t_o})] \quad (\text{IV.76})$$

y finalmente, nuevamente por tener $\lambda' \gg \alpha$

$$\langle A_o(t_o) A_o(t_o+t) \rangle = \frac{\alpha kT}{M} e^{-\lambda t} [\lambda' + 2\alpha] \approx \frac{\alpha kT}{M} \lambda' e^{-\lambda t}$$

$$\langle A_o(t_o) A_o(t_o+t) \rangle = \frac{kT}{M} \alpha \lambda' e^{-\lambda t} \quad (\text{IV.77})$$

Como se ve, ahora se tiene un término de memoria (IV.73), el que para conocerlo tenemos que saber la dependencia temporal de la fuerza externa, y la autocorrelación de la fuerza aleatoria (IV.75) con un ancho finito, que se hace infinitesimal solo en el caso $\lambda' \rightarrow \infty$.

Si se supone una fuerza externa constante puede calcularse la integral que interviene en la memoria obteniendo

$$h_o(t) = \frac{f_o}{\lambda'} [\alpha (1 - e^{-\lambda t}) + \lambda' e^{-\lambda t} (1 - e^{-\alpha t})] \quad (\text{IV.78})$$

Así para $t=0$ no se tiene ninguna memoria, como debe ser, y para $t > 0$, $\lambda' \gg \alpha$

$$h_0 \approx \frac{f_0 \alpha}{\lambda'} \quad (\text{IV.79})$$

que se anula conforme $\lambda' \rightarrow \infty$.

Por otro lado, si nos fijamos en el espectro de la fuerza fluctuante tendremos según las definiciones introducidas por (III.36) y (III.37)

$$\langle A_0(\omega) A_0(\omega') \rangle = G_A(\omega) \delta(\omega + \omega') \quad (\text{IV.80})$$

siendo $G_A(\omega)$ su densidad espectral, dada por

$$G_A(\omega) = \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{\infty} \langle A_0(t_0) A_0(t_0+t) \rangle e^{-i\omega t} dt$$

$$G_A(\omega) = \frac{kT\alpha\lambda'}{2\pi M} \int_{-\infty}^{\infty} e^{-\lambda|t| - i\omega t} dt \quad (\text{IV.81})$$

donde se ha tomado valor absoluto para el tiempo en la expresión (IV.77), puesto que ha estado implícito en todo lo que se ha hecho que nos estamos ocupando de tiempos t a partir del cero. Así que para efectuar la integral (IV.81) observemos que $|t| = t$ cuando $t > 0$ y $|t| = -t$ cuando $t < 0$ y dividimos el intervalo de integración en dos partes:

$$G_A(\omega) = \frac{kT\alpha\lambda'}{2\pi M} \left[\int_{-\infty}^0 e^{(\lambda' - i\omega)t} dt + \int_0^{\infty} e^{-(\lambda' + i\omega)t} dt \right] =$$

$$= \frac{kT\alpha\lambda'}{2\pi M} \left[\frac{1}{\lambda' - i\omega} + \frac{1}{\lambda' + i\omega} \right] = \frac{kT\alpha\lambda'}{2\pi M} \frac{2\lambda'}{\lambda'^2 + \omega^2}$$

$$\therefore G_A(\omega) = \frac{kT\alpha}{\pi M} \frac{\lambda'^2}{\lambda'^2 + \omega^2} \quad (\text{IV.82})$$

y entonces

$$\langle A_0(\omega) A_0(\omega') \rangle = \frac{kT\alpha}{\pi M} \frac{\lambda'^2}{\lambda'^2 + \omega^2} \delta(\omega + \omega') \quad (\text{IV.83})$$

Así pues ya no tenemos como antes un espectro $G_A(\omega)$ constante para la fuerza fluctuante; no obstante, una variable aleatoria cuya función de autocorrelación y espectro sean del tipo (IV.77) y (IV.83) respectivamente, prácticamente puede ser considerada como de ruido blanco con tal de que λ' sea suficientemente grande, ya que entonces la función correlativa exponencial será tan pequeña como se quiera para un tiempo $t \neq 0$ cualquiera. Así en nuestro caso para cuando $\lambda' = M/m$, es lo bastante grande, el intervalo de correlación de la fuerza fluctuante $A_0(t)$ será tan pequeño como se quiera y su espectro será prácticamente constante, para un conjunto considerable de frecuencias, el cuál será mayor mientras mayor sea la razón λ' .

Identificación con la Ecuación de Langevin Generalizada.

Aunque ha sido evidente la concordancia entre las ideas que propiciaron la introducción de una ecuación de Langevin generalizada, con aquéllas en que se fundamenta el tratamiento del modelo de osciladores introducido en la sec.II.2 y que aquí se ha continuado, no se ha hecho palpable la equivalencia de este tratamiento, con aquél que estaría descrito a partir de dicha ecuación; ésta será precisamente la intención de esta sección.

Podría considerarse que en este tratamiento se tuvo como ecuación de Langevin generalizada, la ec. (II.75)

$$\ddot{X}_0(t) - \dot{F}_0 = -\alpha_{00}(t)\dot{X}_0(t) + A_0(t) + h_0(t) \quad (\text{IV.84})$$

complementaría por las autocorrelaciones de la fuerza fluctuante ecuación (II.98)

$$\langle A_0(t_0) A_0(t_0+t) \rangle = \frac{kT}{M} \left\{ \|\Omega^2 \sin \Omega t\|_{00} + \alpha_{00}(t_0) \alpha_{00}(t_0+t) \|\cos \Omega t\|_{00} + \right. \\ \left. + [\alpha_{00}(t_0+t) - \alpha_{00}(t_0)] \|\Omega \sin \Omega t\|_{00} \right\} \quad (\text{IV.85})$$

y donde el término de memoria obedecía a (II.101)

$$h_0(t) = \int_0^t dt' [\alpha_{00}(t) - \alpha_{00}(t-t')] [\cos \Omega(t-t')]_{00} \dot{F}_0(t') \quad (\text{IV.86})$$

Mientras que la ecuación de Langevin generalizada propuesta en la sección III.2 correspondiente a este tratamiento sería de la forma:

$$\ddot{X}_0(t) - \dot{F}_0(t) = - \int_0^t \varphi(t-t') \dot{X}_0(t') dt' + A(t) \quad (\text{IV.87})$$

donde como se recordará $\varphi(t-t')$ representa la respuesta del sistema (el retardamiento friccional), tomando en cuenta en este sentido que para un tiempo microscópico

$$t \approx \lambda' \ll \alpha^{-1} \quad (\text{IV.88})$$

la partícula Browniana sufre pocos impactos de las moléculas del baño.

Para ver la equivalencia de (IV.84) y (IV.87) debe tenerse que ambas describen el mismo proceso y para esto deben cumplirse dos condiciones:

- a) Los términos sistemáticos, o sea, aquéllos que al promediar en el ensamble no se anulan, deben coincidir.
 b) La parte aleatoria, o sea $A_o(t)$ y $A(t)$, deben tener las mismas propiedades estadísticas.

De la condición (a) debe tenerse entonces

$$\alpha_{oo}(t) \langle \dot{X}_o(t) \rangle - h_o(t) = \int_0^t \varphi(t-t') \langle \dot{X}_o(t') \rangle dt' \quad (\text{IV.89})$$

recuérdese según (II.68b)

$$\dot{X}_o(t) = - \sum_j \|\Omega \sin \Omega t\|_{oj} \dot{q}_j + \sum_j \|\cos \Omega t\|_{oj} \dot{q}_j + \int_0^t dt' \|\cos \Omega(t-t')\|_{oo} \dot{F}_o(t') \quad (\text{IV.90})$$

donde $\dot{q}_j = \dot{X}_j(t=0)$ y $\dot{q}_j = \dot{X}_j(t=0)$ de modo que con $\langle \dot{q}_j \rangle = \langle \dot{q}_j \rangle = 0$

$$\langle \dot{X}_o(t) \rangle = \int_0^t dt' \|\cos \Omega(t-t')\|_{oo} \dot{F}_o(t') \quad (\text{IV.91})$$

Sustituyendo esta expresión en (IV.89) es fácil llegar

$$^a \int_0^t dt' \alpha_{oo}(t-t') \|\cos \Omega(t-t')\|_{oo} \dot{F}_o(t') = \int_0^t \varphi(t-t') \int_0^{t'} dt'' \|\cos \Omega(t'-t'')\|_{oo} \dot{F}_o(t'') \quad (\text{IV.92})$$

Sean:

$$y(t) \equiv \|\cos \Omega t\|_{oo} \quad (\text{IV.93a})$$

$$\alpha_{oo}(t) = -\frac{d}{dt} [\ln y(t)] \quad (\text{IV.93b})$$

tendríamos así

$$\int_0^t dt' \alpha_{oo}(t-t') y(t-t') \dot{F}_o(t') = \int_0^t dt' \varphi(t-t') \int_0^{t'} dt'' y(t-t'') \dot{F}_o(t'') \quad (\text{IV.94})$$

cambiando el orden de integración en el miembro de la derecha y pasando todo al miembro izquierdo

$$\int_0^t dt' \tilde{F}_0(t') \left[\int_{t'}^t dt'' \varphi(t-t'') y(t''-t') - \alpha_{00}(t-t') y(t-t') \right] = 0 \quad (\text{IV.95})$$

como esta ecuación debe cumplirse para cualquier $\tilde{F}_0(t)$ llegamos a la siguiente condición que es ya independiente de dicha fuerza

$$\int_{t'}^t dt'' \varphi(t-t'') y(t''-t') = \alpha_{00}(t-t') y(t-t') \quad (\text{IV.96})$$

haciendo el cambio de variable $x = t - t''$

$$- \int_{t-t'}^0 dx \varphi(x) y(t-x-t') = \alpha_{00}(t-t') y(t-t')$$

que puede escribirse como

$$\int_0^t dx \varphi(x) y(t-x) = \alpha_{00}(t) y(t) = -y(t) \frac{d}{dt} [\ln y(t)] = -\frac{dy}{dt}$$

así que

$$\frac{dy(t)}{dt} = - \int_0^t dx \varphi(x) y(t-x) \quad (\text{IV.97})$$

Tomando transformada de Laplace Fourier

$$i\omega y[\omega] - y(0) = -\varphi[\omega] y[\omega]$$

$$\varphi[\omega] + i\omega = \frac{y(0)}{y[\omega]} \quad (\text{IV.98})$$

donde se ha denotado

$$f[\omega] = \int_0^{\infty} f(t) e^{-i\omega t} dt \quad (\text{IV.99})$$

Kubo⁽¹⁰⁾ deriva partiendo de la ec. de Langevin generalizada un teorema de fluctuación disipación

$$M\varphi[\omega] = \frac{1}{kT} \int_0^{\infty} \langle E_0'(t) E_0'(t_0+t) \rangle e^{-i\omega t} dt \quad (\text{IV.100})$$

que implica

$$\langle A_0'(\omega) A_0'(\omega') \rangle = \frac{kT}{\pi} M\varphi[\omega] \delta(\omega+\omega') \quad (\text{IV.101})$$

como aquí se tiene $A_0 = MA_0'$

$$\langle A_0(\omega) A_0(\omega') \rangle = \frac{kT}{\pi M} \varphi[\omega] \delta(\omega+\omega') \quad (\text{IV.102})$$

o bien

$$\varphi(t) = \frac{M}{kT} \langle A_0(0) A_0(t) \rangle \quad (\text{IV.103})$$

Y con (II.98), (IV.93a) y (IV.93b) se puede llegar a que

$$\langle A_0(0) A_0(t) \rangle = -\frac{kT}{M} y \frac{d^2}{dt^2} \ln y \quad (\text{IV.104})$$

y por (IV.103)

$$\varphi(t) = -y \frac{d^2}{dt^2} \ln y \quad (\text{IV.105})$$

De la condición (a) deben cumplirse las ecuaciones (IV.97) y (IV.98) y de la condición (b), (IV.105). Para hallar las soluciones $y(t)$ y $\varphi(t)$ de estas ecuaciones acopladas recuérdese que $y(t)$ es la función de correlación de la velocidad y debe satisfacer

$$y(0) = 1; \frac{dy(0)}{dt} = 0; \frac{d^{(n)}y}{dt^{(n)}} \rightarrow 0 \text{ para } n=0, 1, 2, \dots \text{ cuando } t \rightarrow \infty \quad (\text{IV.106})$$

Las soluciones exactas son difíciles de calcular pero la aproximación que se propuso (IV.66) es una buena solución a primer orden en α/λ' y satisface además (IV.106) cosa que no ocurría con $y(t) = e^{-\alpha t}$.

Así si se sustituye (IV.66) en (IV.105)

$$\begin{aligned}\varphi(t) &= -\frac{d^2}{dt^2} \left[-\alpha t + \frac{\alpha}{\lambda'} (1 - e^{-\lambda' t}) \right] \\ \varphi(t) &= \alpha \lambda' e^{-\lambda' t}\end{aligned}\tag{IV.107}$$

y como ya se vió en (IV.82) su transformada de Fourier es

$$\varphi[\omega] = \frac{\alpha \lambda'^2}{\lambda'^2 + \omega^2}\tag{IV.108}$$

que satisface (IV.98) dentro de la aproximación ya señalada.

Se ha visto así que si el espectro de la fuerza aleatoria está dado por ecs. (IV.102) y (IV.108) las dos generalizaciones a la ecuación de Langevin son equivalentes.

Sección IV.3.- Generalización en el Modelo con Matriz de Interacción Cíclica.

Esta última sección se avocará a la generalización del estudio realizado por Ford et al. así como del tratamiento presentado en la sección IV.1, este último utilizado como argumentación sobre la introducción del límite $M/m \gg 1$ cuando se quiere describir al movimiento Browniano con la ecuación de Langevin ordinaria. Todas estas ideas toman como base, en principio el estudio de R.J. Rubin⁽¹²⁾ complementándose con las formulaciones de Zwangig⁽¹³⁾ y Kim⁽¹⁷⁾.

La diferencia fundamental con el trabajo de De la Peña y A.M. Cetto⁽⁸⁾ radica esencialmente en la distinción de la interacción de la partícula Browniana ya que aquí como en el caso de F.K.M., se considera que los elementos en la cadena de osciladores están sujetos a la misma interacción y se imponen condiciones a la frontera periódica, lo que dá lugar a estar tratando nuevamente con una matriz de interacción además de simétrica, cíclica. De las $2N+1$ partículas en la cadena, se distingue al elemento cero por una masa M distinta de las restantes, las cuáles se suponen con masa m y constituyendo al baño térmico. Como la interacción de cada partícula con las otras está dada por fuerzas armónicas, la matriz K sólo tiene como restricción el que sus valores propios sean no negativos.

El único punto a modificar a lo hecho en la sección IV.1, es pues generalizar la matriz de interacción sin restringirse a próximos vecinos. El hamiltoniano del sistema sería entonces

$$H = \frac{P_0^2}{2M} + H_b \quad (\text{IV.109})$$

donde

$$H_b = \frac{1}{2} \sum_{j \neq 0} \frac{P_j^2}{2M} + \frac{1}{2} \sum_{j,s} q_j K_{js} q_s \quad (\text{IV.110})$$

y P_j y q_j son el momento y la posición con respecto a su posición de equilibrio de la j -ésima partícula, respectivamente, P_0 y q_0 se refieren a la partícula de masa M . Si suponemos además que solo sobre la partícula cero actúa una fuerza externa

$$F(q_0(t)) = - \frac{\partial V(q_0(t))}{\partial q_0} \quad (\text{IV.111})$$

podemos condensar la ecuación de movimiento para la j -ésima partícula en la siguiente expresión:

$$m \left[1 + \left(\frac{M}{m} - 1 \right) \delta_{j0} \right] \ddot{q}_j = - \sum_s K_{js} q_s + F(q_0(t)) \delta_{j0} \quad (\text{IV.112})$$

Mediante el cambio de variable definido por (IV.7a,b) y utilizando el hecho de que el elemento de matriz K_{js} depende solamente de $|j-s|$,

$$K_{j,s} = K_{|j-s|} \equiv K_u \quad (\text{IV.113})$$

al seguir un procedimiento análogo al de la sección mencionada se llega a que:

$$\begin{aligned} \ddot{G}_n(t) = & \frac{-(\frac{M}{m}-1)}{(2N+1)^{\frac{1}{2}}} \ddot{q}_0(t) - \sum_s \left(\frac{K_{0s}}{m} \right) \frac{q_s}{(2N+1)^{\frac{1}{2}}} + \frac{F(q_0(t))}{m (2N+1)^{\frac{1}{2}}} + \\ & + \sum_{j \neq 0} e^{\frac{2Nj}{2N+1} i\pi} \left(- \sum_s \left(\frac{K_{js}}{m} \right) q_s \right) \end{aligned} \quad (\text{IV.114})$$

y después de alguna álgebra en donde interviene (IV.113) se obtiene finalmente

$$\ddot{G}_n(t) + \frac{(M-n)}{(2N+1)^{\frac{1}{2}}} \ddot{f}_0(t) - \frac{1}{(2N+1)^{\frac{1}{2}}} \frac{F'(q_s(t))}{m} = -\frac{\omega_n^2}{m} G_n(t) \quad (\text{IV.115})$$

donde ahora

$$\omega_n^2 = \sum_u e^{-\frac{2\pi i}{2N+1} nu} K_u \quad (\text{IV.116})$$

invirtiendo tenemos para los elementos de la matriz de interacción

$$K_u = \frac{1}{2N+1} \sum_n e^{\frac{2\pi i}{2N+1} nu} \omega_n^2 \quad (\text{IV.117})$$

de acuerdo a su condición de ciclicidad y a la forma propuesta por F.K.M. que se dio en la sec.II.1, ec.(II.14). Con esta forma para la matriz de interacción fue fácil comprobar ahí, que sus valores propios son las ω_n^2 , $n = -N, -N+1, \dots, N$, es decir

$$K \underline{b}^n = \omega_n^2 \underline{b}^n \quad (\text{IV.118})$$

donde los correspondientes vectores propios son matrices columna de $(2N+1)$ renglones cuyos elementos estan dados por

$$b_j^n = \frac{1}{(2N+1)^{\frac{1}{2}}} e^{\frac{2\pi i}{2N+1} jn} \quad (\text{IV.119})$$

Por lo tanto también tendremos aquí por conservación del momento:

$$0 = \sum_j \dot{p}_j = - \sum_j \left(\sum_s \frac{q_s}{s} K_{sj} \right) = - \sum_s \frac{q_s}{s} \left(\sum_j K_{sj} \right)$$

para desplazamientos arbitrarios de $\frac{q_s}{s}$, así que:

$$\sum_j K_{sj} = 0, \quad \forall s. \quad (\text{IV.120})$$

que como ya se vió en esa misma sección junto con (IV.117) tienen como implicación que cuando menos uno de los valores propios de la matriz de interacción es nulo (ec. (II.44)

$$\omega_0^2 = 0 \quad (\text{IV.121})$$

Tomando la transformada de Laplace en (IV.115)

$$\tilde{G}_n(\varepsilon) = \frac{1}{\varepsilon^2 + \frac{\omega_n^2}{m}} \left\{ [\varepsilon G_n(0) + \dot{G}_n(0)] - \frac{(M-1)}{(2N+1)^{\frac{1}{2}}} [\varepsilon^2 \tilde{\varphi}_0(\varepsilon) - \varepsilon \dot{\varphi}_0(0) - \ddot{\varphi}_0(0)] + \frac{1}{(2N+1)^{\frac{1}{2}}} \frac{\tilde{\varphi}}{m} \right\} \quad (\text{IV.122})$$

multiplicando por $e^{\frac{2\pi i}{2N+1} j n} / (2N+1)^{\frac{1}{2}}$ a ambos lados y sumando sobre n se tiene

$$\tilde{\varphi}_j(\varepsilon) + \left(\frac{M}{m} - 1\right) \varepsilon^2 \tilde{\varphi}_0(\varepsilon) \tilde{\varphi}_j(\varepsilon) = \left(\frac{M}{m} - 1\right) \tilde{\varphi}_j [\varepsilon \dot{\varphi}_0(0) + \ddot{\varphi}_0(0)] + \frac{1}{m} \tilde{\varphi}^2 \tilde{\varphi}_j(\varepsilon) + \sum_s [\varepsilon \dot{\varphi}_s(0) + \ddot{\varphi}_s(0)] \tilde{\varphi}_{s,j}(\varepsilon) \quad (\text{IV.123})$$

donde $\tilde{\varphi}_j$ está dada por la expresión ya conocida, salvo el factor $(1/m)$

$$\tilde{\varphi}_j(\varepsilon) = \frac{1}{(2N+1)} \sum_{n=-N}^N \frac{1}{\varepsilon^2 + \frac{\omega_n^2}{m}} e^{\frac{2\pi i}{2N+1} j n} \quad (\text{IV.124})$$

claramente $\tilde{\varphi}_j(\varepsilon) = \tilde{\varphi}_j(\varepsilon)$.

Tomando el elemento de interés $j=0$ y tras la reducción de algunos términos al hacer explícito el elemento $n=0$ en el último término del miembro de la derecha de tal ecuación, se encuentra que:

$$\tilde{q}_0(\varepsilon) = \frac{1}{1 + \left(\frac{M}{m} - 1\right) \varepsilon^2 \phi_0(\varepsilon)} \left\{ \sum_{s \neq 0} [\varepsilon q_s(0) + \dot{q}_s(0)] \tilde{q}_s(\varepsilon) + \frac{M}{m} [\varepsilon q_0(0) + \dot{q}_0(0)] \tilde{q}_0(\varepsilon) + \frac{\mathcal{F}}{m} \tilde{q}_0(\varepsilon) \right\} \quad (\text{IV.125})$$

Así se tiene la solución exacta, o cuando menos su transformada, en términos de las condiciones iniciales para una partícula sujeta a la interacción con un baño térmico constituido por las $2N$ partículas restantes y a una fuerza externa \mathcal{F} . Lo que seguiría sería entonces ver si es posible alguna identificación con la transformada de la solución de una ecuación de Langevin generalizada, para poder tomar entonces la descripción del proceso mediante ésta, como equivalente.

Tendríamos una ecuación de Langevin generalizada de la forma

$$\dot{p}_0(t) = \mathcal{F} + A(t) - \lambda^2 \int_0^t dz \varphi(z) p_0(t-z) \quad (\text{IV.126})$$

cuya transformada de Laplace es en términos de la q_0

$$\tilde{q}_0(\varepsilon) = \frac{1}{\varepsilon} q_0(0) + \frac{1}{\varepsilon^2 + \lambda^2 \varepsilon \tilde{\varphi}(\varepsilon)} \left[\frac{\mathcal{F}}{M} + \frac{\tilde{A}}{M} + \dot{q}_0(0) \right] \quad (\text{IV.127})$$

Nuestro ensamble está nuevamente construido de tal manera que al tiempo inicial $t=0$ consideramos que la velocidad de la partícula más pesada toma cierto valor asignado $\dot{q}_0(0)$ en tanto que las demás velocidades $\dot{q}_j(0)$ así como todas las coordenadas $q_j(0)$ se escogen al azar. En este sentido existe una independencia en la velocidad de la partícula Browniana, de manera que al comparar las ecuaciones (IV.125) y (IV.127) podemos igualar su coeficiente en ambas expresiones, de donde resulta que

$$\tilde{\varphi} = \frac{1}{\lambda^2 \left(\frac{M}{m}\right)} \left\{ \frac{1}{\varepsilon \phi_0(\varepsilon)} - \varepsilon \right\} \quad (\text{IV.128})$$

y para

$$\lambda^2 = \frac{m}{M} \quad (\text{IV.129})$$

$$\tilde{\varphi}(\varepsilon) = \frac{1}{\varepsilon \tilde{\varphi}_0(\varepsilon)} - \varepsilon \quad (\text{IV.130})$$

Comparando los miembros restantes, es posible obtener la siguiente expresión para $\tilde{A}(\varepsilon)$:

$$\begin{aligned} \tilde{A} = & \frac{M(\varepsilon^2 + \lambda^2 \varepsilon \tilde{\varphi}(\varepsilon))}{1 + (\frac{M}{m} - 1)\varepsilon^2 \tilde{\varphi}_0(\varepsilon)} \sum_{s \neq 0} [\varepsilon \tilde{\varphi}_s(0) + \dot{\tilde{\varphi}}_s(0)] \tilde{\varphi}_s(\varepsilon) + \left[\frac{M(\varepsilon^2 + \lambda^2 \varepsilon \tilde{\varphi}(\varepsilon))}{1 + (\frac{M}{m} - 1)\varepsilon^2 \tilde{\varphi}_0(\varepsilon)} \frac{M \varepsilon \tilde{\varphi}_0(\varepsilon)}{m} - \right. \\ & \left. - \frac{M(\varepsilon^2 + \lambda^2 \varepsilon \tilde{\varphi}(\varepsilon))}{\varepsilon} \right] \tilde{\varphi}_0(0) + \left[\frac{M(\varepsilon^2 + \lambda^2 \varepsilon \tilde{\varphi}(\varepsilon))}{1 + (\frac{M}{m} - 1)\varepsilon^2 \tilde{\varphi}_0(\varepsilon)} \frac{\tilde{\varphi}_0(\varepsilon)}{m} - 1 \right] \mathcal{F} \end{aligned}$$

pero siendo consistentes con (IV.129) y (IV.130), el coeficiente de la fuerza exterior \mathcal{F} se anula y con algunas otras reducciones

$$\tilde{A} = \frac{m}{\tilde{\varphi}_0(\varepsilon)} \sum_{s \neq 0} [\varepsilon \tilde{\varphi}_s(0) - \dot{\tilde{\varphi}}_s(0)] \tilde{\varphi}_s(\varepsilon) - m \tilde{\varphi}(\varepsilon) \tilde{\varphi}_0(0) \quad (\text{IV.131})$$

Se está viendo así, que es posible hacer la descripción exacta del sistema físico que se está considerando a través de una ecuación de Langevin generalizada de la forma (IV.126), siempre y cuando se tengan como válidas las expresiones (IV.129), (IV.130) y (IV.131). Obsérvese como \tilde{A} corresponde físicamente a la fuerza fluctuante que se asociaría al movimiento Browniano de la partícula; en principio, si se promedia en el ensamble definido, $\langle A \rangle = 0$ y por otro lado como se vió, resulta ser independiente de la fuerza exterior \mathcal{F} .

Todavía hay que subrayar algunas cosas sobre la ecuación de Langevin generalizada (IV.126):

- a) La ecuación es exacta y válida para todo tiempo t y para toda razón de masa λ^2 .

- b) Todas las condiciones iniciales solo entran a través de $A(t)$ y en forma lineal.
- c) $\tilde{\varphi}(t)$ solo depende de la masa de las partículas del baño y de las propiedades de la matriz de interacción. Ya se dijo antes que representa la respuesta del sistema, el retardamiento friccional, que toma en cuenta el hecho de que en un modelo realista, para tiempos pequeños microscópicamente, la partícula Browniana sufre pocos impactos moleculares.

De estas observaciones se sigue que la reducción de tal ecuación a la ecuación de Langevin se podría dar independientemente de la distribución de las partículas del baño, siendo los resultados válidos estén o no estén las partículas del baño en equilibrio. Nótese también que la masa de la partícula Browniana M interviene en la ecuación de una manera muy simple a través del parámetro λ^2 , lo cual no sucede por lo general para otros sistemas. Creo que en vista de la simplicidad de estas propiedades así como de la obvia semejanza con la ecuación de Langevin ordinaria, ya no cabe ninguna duda sobre la conveniencia de la ecuación de Langevin generalizada como punto de partida para el estudio del movimiento Browniano, aunque claro está por ser válida para todo tiempo t , la reducción de ésta a aquélla solo puede darse en los límites apropiados, sobre los cuáles ya se ha hecho énfasis en las secciones anteriores.

Propiedades Estadísticas del Sistema

Definamos ahora las propiedades estadísticas del sistema; para esto supongamos que las coordenadas y momentos iniciales de las partículas ligeras en la latiz están distribuidas canóni-

camente (normalmente) en el campo potencial creado por la partícula más pesada fija, la cual tiene una velocidad $\dot{q}_0(0)$ inicialmente.

$$D(q_j(0), p_j(0)) = Z^{-1} e^{-\beta H_b(q_j(0), p_j(0))} = \frac{e^{-\beta H_b(q_j(0), p_j(0))}}{\int e^{-\beta H_b(q_j(0), p_j(0))} d p^{2N} d q^{2N}} \quad (\text{IV.132})$$

donde

$$d p^{2N} = d p_1 \dots d p_N d p_{-N} \dots d p_{-1} \quad (\text{IV.133})$$

$$d q^{2N} = d q_1 \dots d q_N d q_{-N} \dots d q_{-1}$$

Así, el valor esperado de cualquier función $F(q(0), p(0))$ está dado por

$$\langle F \rangle = \frac{\int F(q(0), p(0)) D(q(0), p(0)) d p^{2N} d q^{2N}}{\int D(q(0), p(0)) d p^{2N} d q^{2N}} \quad (\text{IV.134})$$

Es conveniente pasar a las variables relativas

$$y_j = q_j - q_0 \quad (\text{IV.135})$$

en la modificación que sufre entonces H_b resulta útil la propiedad de la matriz de interacción (IV.120) en la forma

$$\sum_{j \neq 0} K_{sj} = -K_{s0}, \forall s \Rightarrow \sum_{j \neq 0} K_{0j} = -K_{00} \quad (\text{IV.136a})$$

o bien

$$\sum_{s \neq 0} K_{js} = -K_{j0}, \forall j \Rightarrow \sum_{j \neq 0} K_{j0} = -K_{00} \quad (\text{IV.136b})$$

así

$$\begin{aligned} H_b &= \sum_{j \neq 0} \frac{p_j^2}{2m} + \frac{1}{2} \sum_{j,s} q_j K_{js} q_s = \\ &= \sum_{j \neq 0} \frac{p_j^2}{2m} + \frac{1}{2} \sum_{j,s \neq 0} q_j K_{js} q_s + \frac{1}{2} \sum_{j \neq 0} q_j K_{j0} q_0 + \frac{1}{2} \sum_{s \neq 0} q_0 K_{0s} q_s + \frac{1}{2} q_0 K_{00} q_0 \\ &= \sum_{j \neq 0} \frac{p_j^2}{2m} + \frac{1}{2} \sum_{j,s \neq 0} q_j K_{js} q_s - \frac{1}{2} \sum_{j \neq 0} q_j \sum_{s \neq 0} K_{js} q_0 - \frac{1}{2} \sum_{s \neq 0} q_0 \sum_{j \neq 0} K_{js} q_s - \frac{q_0^2}{2} \sum_{j \neq 0} K_{j0} q_0 \end{aligned}$$

pudiéndose poner entonces

$$H_b = \sum_{j \neq 0} \frac{p_j^2}{2m} + \frac{1}{2} \sum_{j_1 \neq 0} (q_{j_1} - q_0) K_{j_1 s} (q_s - q_0)$$

es decir según (IV.135)

$$H_b = \sum_{j \neq 0} \frac{p_j^2}{2m} + \frac{1}{2} \sum_{j_1 \neq 0} y_{j_1} K_{j_1 s} y_s \quad (\text{IV.137})$$

Naturaleza Estadística de la Fuerza $A(t)$

Vamos a ver como se refleja lo anterior en el término asociado con la fuerza aleatoria $A(t)$, para esto primero daremos una nueva expresión para la función respuesta transformada $\tilde{\varphi}(\epsilon)$ y la siguiente propiedad de la Φ_j :

$$\begin{aligned} \sum_j \tilde{\mathcal{F}}_j(\epsilon) &= \sum_j \frac{1}{(2N+1)} \sum_{n=-N}^N \frac{1}{\epsilon^2 + \frac{\omega_n^2}{m}} e^{\frac{2\pi i}{2N+1} j n} = \\ &= \frac{1}{(2N+1)} \sum_{j, n} e^{\frac{2\pi i}{2N+1} n j} \left(\frac{1}{\epsilon^2} - \frac{\frac{\omega_n^2}{m}}{\epsilon^2(\epsilon^2 + \frac{\omega_n^2}{m})} \right) = \\ &= \frac{1}{(2N+1)} \sum_n \frac{\delta_{n0} \cdot (2N+1)}{\epsilon^2} - \frac{1}{\epsilon^2 (2N+1)^{\frac{1}{2}}} \sum_n \frac{1}{m(\epsilon^2 + \frac{\omega_n^2}{m})} \left(\sum_j \frac{\omega_n^2}{(2N+1)^{\frac{1}{2}}} e^{\frac{2\pi i j n}{2N+1}} \right) \\ \therefore \sum_j \tilde{\mathcal{F}}_j(\epsilon) &= \frac{1}{\epsilon^2} \end{aligned} \quad (\text{IV.138})$$

donde el segundo término en el miembro de la derecha se elimina debido a que la sumatoria entre paréntesis es nula, esto se obtiene fácilmente a partir de la ecuación de valores propios (IV.118)

$$\begin{aligned} K_{s j} b_j^n &= \omega_n^2 b_s^n \Rightarrow \sum_j K_{s j} b_j^n = \omega_n^2 b_s^n \Rightarrow \\ &\Rightarrow \sum_j K_{s j} \frac{e^{\frac{2\pi i}{2N+1} j n}}{(2N+1)^{\frac{1}{2}}} = \frac{\omega_n^2 e^{\frac{2\pi i}{2N+1} s n}}{(2N+1)^{\frac{1}{2}}} \end{aligned}$$

sumando a ambos lados sobre s y nuevamente por la propiedad (IV.120) de la matriz de interacción

$$0 = \sum_j \left(\sum_s K_{s j} \right) \frac{e^{\frac{2\pi i}{2N+1} j n}}{(2N+1)^{\frac{1}{2}}} = \sum_s \frac{\omega_n^2 e^{\frac{2\pi i}{2N+1} s n}}{(2N+1)^{\frac{1}{2}}}$$

así que dicha propiedad en términos de los vectores propios se traduce en:

$$\omega_n^2 \sum_s \frac{e^{\frac{2\pi i s n}{2N+1}}}{(2N+1)^{\frac{1}{2}}} = 0 \quad (\text{IV.139})$$

lo que justifica completamente la propiedad (IV.138) para las funciones Φ_j ; mediante ella ya puede darse la nueva expresión de $\tilde{\varphi}$:

$$\tilde{\varphi}(\epsilon) = \frac{1}{\epsilon \tilde{\Phi}_0(\epsilon)} - \epsilon = \frac{\epsilon}{\tilde{\Phi}_0(\epsilon)} \left(\frac{1}{\epsilon^2} - \tilde{\Phi}_0(\epsilon) \right) = \frac{\epsilon}{\tilde{\Phi}_0(\epsilon)} \left(\sum_j \tilde{\Phi}_j(\epsilon) - \tilde{\Phi}_0(\epsilon) \right)$$

$$\tilde{\varphi}(\epsilon) = \frac{\epsilon}{\tilde{\Phi}_0(\epsilon)} \sum_{j \neq 0} \tilde{\Phi}_j(\epsilon) \quad (\text{IV.140})$$

y sustituyéndola en la expresión (IV.131) para la fuerza fluctuante, ésta nos queda como

$$\tilde{A}(\epsilon) = \frac{1}{\tilde{\Phi}_0(\epsilon)} \sum_{s \neq 0} \left\{ m \epsilon y_s^{(0)} + p_s^{(0)} \right\} \tilde{\Phi}_s(\epsilon) \quad (\text{IV.141})$$

En vista de que (IV.132) es una distribución Gaussiana y de (IV.141) se ve que $A(t)$ es una combinación lineal de las condiciones iniciales del baño $y_s^{(0)}$ y $p_s^{(0)}$, se concluye que $A(t)$ será un proceso Gaussiano con media cero. Por otro lado, del hamiltoniano del baño (IV.137) se tiene que la fuerza sobre la partícula más pesada debida a todas las restantes es:

$$A(t) = -\frac{\partial H_b}{\partial q_0} = \sum_{s \neq 0} \sum_{j \neq 0} K_{js} (q_s - q_0) = -\sum_{s \neq 0} K_{0s} (q_s - q_0)$$

$$A(t) = -\sum_{s \neq 0} K_{0s} y_s(t) \quad (\text{IV.142})$$

en particular

$$A(0) = -\sum_{j \neq 0} K_{0j} y_j^{(0)} \quad (\text{IV.143})$$

Ahora, es fácil ver que en (IV.132) el factor de normalización en la distribución está dado por

$$\mathcal{Z}^{-1} = \left(\frac{\beta}{2\pi} \right)^{2N} (\det K')^{-\frac{1}{2}} \quad (\text{IV.144})$$

donde K' es la matriz $2N \times 2N$ obtenida al suprimir el renglón y la columna cero; para que la distribución tenga sentido es importante pues, suponer $\det K' > 0$.

Definida completamente la distribución, pueden calcularse de acuerdo con (IV.134) las correlaciones :

$$\langle p_s(0) p_j(0) \rangle = \frac{1}{\beta} \delta_{ij} \quad (\text{IV.145a})$$

$$\langle p_s(0) y_j(0) \rangle = 0 \quad (\text{IV.145b})$$

$$\langle y_s(0) y_j(0) \rangle = \frac{1}{\beta} (K'^{-1})_{sj} \quad (\text{IV.145c})$$

con el auxilio de ellas y haciendo uso de (IV.141) y (IV.143)

$$\begin{aligned} \langle \tilde{A}(\varepsilon) A(0) \rangle &= \frac{-m\varepsilon}{\phi_0(\varepsilon)} \sum_{s \neq 0} \tilde{\Phi}_s(\varepsilon) \sum_{j \neq 0} K_{0j} \langle y_s(0) y_j(0) \rangle + \\ &+ \frac{1}{\phi_0(\varepsilon)} \sum_{s \neq 0} \tilde{\Phi}_s(\varepsilon) \sum_{j \neq 0} (-K_{0j}) \langle p_s(0) y_j(0) \rangle \end{aligned}$$

y por las correlaciones (IV.145)

$$\begin{aligned} \langle \tilde{A}(\varepsilon) A(0) \rangle &= \frac{m\varepsilon}{\phi_0(\varepsilon)} \sum_{s \neq 0} \tilde{\Phi}_s(\varepsilon) \sum_{j \neq 0} \sum_{l \neq 0} K_{lj} \left(\frac{1}{\beta} \right) (K'^{-1})_{sj} = \\ &= \frac{m\varepsilon}{\beta \phi_0(\varepsilon)} \sum_{s \neq 0} \tilde{\Phi}_s(\varepsilon) \sum_{l,j} (K'^{-1})_{sj} (K')_{jl} = \frac{m}{\beta} \left(\frac{\varepsilon}{\phi_0(\varepsilon)} \sum_{s \neq 0} \tilde{\Phi}_s(\varepsilon) \sum_l \delta_{sl} \right) \\ &= \frac{m}{\beta} \left(\frac{\varepsilon}{\phi_0(\varepsilon)} \sum_{s \neq 0} \tilde{\Phi}_s(\varepsilon) \right) \end{aligned}$$

$$\langle \tilde{A}(\varepsilon) A(0) \rangle = \frac{m}{\beta} \tilde{\varphi}(\varepsilon) \quad (\text{IV.146})$$

Esta expresión ilustra completamente la necesidad de tomar en cuenta límites apropiados para que el proceso $A(t)$ pierda la memoria y se vuelva un proceso de Markov, es decir, si

se quiere que la correlación $\langle A(t)A(0) \rangle$ tenga una memoria instantánea para que pueda ser representada por una función delta y se tenga una expresión del tipo (I.17).

Límites de Interés.

Una vez que se han definido las propiedades estadísticas del sistema procede que veamos algunos de los límites posibles según los cuales, la partícula más pesada a partir de la descripción que aquí se ha presentado, más completa puesto que es exacta para todo tiempo, sigue movimiento Browniano, es decir, se comporta según la ecuación de Langevin ordinaria.

Límite de Ford, Kac, Mazur.

Nos interesa que de la ecuación de Langevin generalizada de la forma (IV.126) sea posible deducir la ecuación de Langevin. Para esto tomamos al proceso $A(t)$ con memoria instantánea

$$\varphi(t) = f\delta(t) \quad (\text{IV.147})$$

o bien

$$\tilde{\varphi}(\varepsilon) = f \quad (\text{IV.148})$$

Es claro que se tiene que considerar a la latiz infinita ($N \rightarrow \infty$), modificándose entonces (IV.124) y (IV.117) a

$$\tilde{\varphi}_j(\varepsilon) = \frac{1}{2\pi} \int_{-\pi}^{\pi} \frac{e^{i\theta j}}{\varepsilon^2 + \frac{\omega^2(\theta)}{m}} d\theta \quad (\text{IV.149})$$

Y

$$K_u = \frac{1}{2\pi} \int_{-\pi}^{\pi} \omega^2(\theta) e^{iu\theta} d\theta \quad (\text{IV.150})$$

respectivamente, con

$$\omega^2(\theta) = \omega_N^2, \quad n = \frac{2N+1}{2\pi} \theta \quad (\text{IV.151})$$

Bajo estas condiciones definimos

$$\tilde{g}_i^*(\epsilon) = \epsilon \tilde{F}_i^*(\epsilon) \quad (\text{IV.152})$$

y tomando en cuenta que (IV.130) y (IV.148) implican

$$\tilde{F}_0^*(\epsilon) = \frac{1}{(f\epsilon + \epsilon^2)} \quad (\text{IV.153})$$

entonces

$$\tilde{g}_0^*(\epsilon) = \frac{1}{(f + \epsilon)} \quad (\text{IV.154})$$

y (IV.152) se convierte en

$$\frac{1}{2\pi} \int_{-\pi}^{\pi} \frac{\epsilon}{\epsilon^2 + \frac{\omega^2(\theta)}{m}} d\theta = \frac{1}{f + \epsilon} \quad (\text{IV.155})$$

aplicando la transformada de Laplace inversa, para expresar todo en términos de t

$$\frac{1}{2\pi} \int_{-\pi}^{\pi} \cos\left(\frac{\omega(\theta)}{\sqrt{m}} t\right) d\theta = e^{-ft} \quad (\text{IV.156})$$

que no es otra que la ec. (II.25), integral de F.K.M., donde se tenía $m=1$ y como solución

$$\omega^2(\theta) = f^2 \frac{\tan^2 \theta}{2} \quad (\text{IV.157})$$

pero se hizo notar que con ella los elementos de la matriz de interacción dados por (IV.150) divergían por lo que había que introducir una frecuencia de corte ω_c dado por

$$\omega_c^2(\theta) = \begin{cases} f^2 \frac{\tan^2 \theta}{2} & \text{para } |\theta| < \theta_c \\ 0 & \text{para } \theta_c \leq |\theta| \leq \pi \end{cases} \quad (\text{IV.158})$$

y lo que es importante un nuevo proceso de límite $\theta_c \rightarrow \pi$ que era equivalente a $\omega_c \rightarrow \infty$ ($\omega_c \gg f$), para que la partícula de interés de masa $M = m$, alcanzara movimiento Browniano.

Aquí para tal caso, la deducción de la ecuación de Langevin ordinaria de (IV.126) es casi inmediata, tomando en consideración (IV.147)

$$\dot{p}_0(t) = \mathcal{F} + A(t) - \lambda^2 \int_0^t dz f \delta(z) p_0(t-z)$$

pero $\lambda^2 = 1$ así que

$$\dot{p}_0(t) = \mathcal{F} + A(t) - f p_0(t) \quad (\text{IV.159})$$

que es la ecuación (II.50).

Hasta aquí, ya que en principio (IV.138) es válida para toda razón de masa λ^2 , podría decirse que se tiene movimiento Browniano independientemente de ella, aún en el caso $M < m$ si se tiene una interacción de la forma especial (IV.150) y con una frecuencia de corte, como concluye en su trabajo Kim.

Sin embargo, se está perdiendo de vista que para que esto suceda es necesario el proceso de límite $\omega_c \gg f$, el que Ford et al. interpretaron diciendo que el tiempo de interacción macroscópica caracterizado por la frecuencia del corte ω_c^{-1} debía ser muy pequeño comparado con el tiempo de relajación macroscópico f^{-1} , donde se está tomando en cuenta el hecho de que la coherencia dinámica en cualquier sistema dinámico, sucede a tiempos muy cortos o a frecuencias muy altas ($\omega_c \rightarrow \infty$). No obstante, que tan cortas o que tan altas deban ser, depende de las características específicas del movimiento molecular y aquí, pues-

$$\dot{p}_0(t) = \mathcal{F}'(t) + A(t) - \lambda^2 \int_0^t dz \frac{1}{mkT} \langle A(z)A(0) \rangle p_0(t-z) \quad (\text{IV.160})$$

Y usando la identidad

$$p_0(t-z) = p_0(t) + \int_0^{-z} \dot{p}_0(t+z') dz' \quad (\text{IV.161})$$

$$\begin{aligned} \dot{p}_0(t) - \mathcal{F}'(t) - A(t) + \frac{\lambda^2 p_0(t)}{mkT} \int_0^t dz \langle A(z)A(0) \rangle &= \\ &= \frac{\lambda^2}{mkT} \int_0^t dz \langle A(z)A(0) \rangle \int_0^{-z} \dot{p}_0(t+z') dz' \quad (\text{IV.162}) \end{aligned}$$

Y ahora sí, hacemos el escalamiento de la ecuación, escogiendo como parámetro de escala a λ^2 y tomando

$$s = \lambda^2 t, \quad z = \frac{\sigma}{\lambda^2} \quad (\text{IV.163})$$

para obtener

$$\begin{aligned} \frac{d\pi(s)}{ds} - \mathcal{F}'(s) - R(s) + \pi(s) \int_0^s d\sigma \frac{\langle A(\frac{\sigma}{\lambda^2})A(0) \rangle}{\lambda^2 (mkT)} &= \\ &= \int_0^s dz \langle A(z)A(0) \rangle \int_0^{-z} \frac{\dot{p}_0(t+z')}{mkT} dz' \equiv \mathcal{O}(\lambda) \quad (\text{IV.164}) \end{aligned}$$

donde

$$\pi(s) = p_0\left(\frac{s}{\lambda^2}\right) \quad (\text{IV.165})$$

$$R(s) = \frac{A\left(\frac{s}{\lambda^2}\right)}{\lambda^2} \quad (\text{IV.166})$$

$$\mathcal{F}'(s) = \mathcal{F}'\left(\frac{s}{\lambda^2}\right) / \lambda^2 \quad (\text{IV.167})$$

Tomando ahora el llamado límite de acoplamiento débil ($\lambda \rightarrow 0, t \rightarrow \infty, \lambda^2 t = s$ fijo) en (IV.164), obtenemos

$$\frac{d\pi(s)}{ds} - \mathcal{F}'(s) - R(s) + \pi(s) = 0 \quad (\text{IV.168})$$

donde el miembro de la derecha es nulo ya que es del orden de λ , en él no es posible hacer lo mismo que en la integral del miembro de la izquierda ya que σ no es fijo y se tendría para $\lambda \rightarrow 0$, $z = \sigma/\lambda^2 \rightarrow \infty$.

Para (IV.168) se ha supuesto además que

$$C(s) = \frac{\varphi\left(\frac{\sigma}{\lambda^2}\right)}{\lambda^2} = f \delta(s), \text{ en el límite } \lambda \rightarrow 0. \quad (\text{IV.169})$$

para que

$$\lambda \rightarrow 0, \quad \frac{1}{\lambda^2} \frac{\langle A\left(\frac{\sigma}{\lambda^2}\right) A(0) \rangle}{m k T} = f \delta(\sigma) \quad (\text{IV.170})$$

de acuerdo con (IV.146). Note que aquí se está dando nuevamente la correlación de la fuerza fluctuante mediante la función delta para poder hacer la reducción a la ecuación de Langevin ordinaria, sin embargo, aquí está explícito el límite $\lambda \rightarrow 0$ y por lo tanto la consideración $M \gg m$.

Considérese una partícula libre, entonces

$$\frac{d\pi(s)}{ds} = R(s) - f \pi(s) \quad (\text{IV.171})$$

y en vista de que las propiedades estadísticas de $R(s)$ están determinadas por $A(t)$ según (IV.166), si tomamos un promedio en el ensamble $\langle R(s) \rangle = 0$ y

$$\frac{d\langle \pi(s) \rangle}{ds} = -f \langle \pi(s) \rangle \quad (\text{IV.172})$$

cuya solución es

$$\langle \pi(s) \rangle = \langle \pi(0) \rangle e^{-fs} \quad (\text{IV.173})$$

o equivalentemente, para una partícula libre y en el límite considerado se cumple el decaimiento exponencial

$$\langle p_0(t) \rangle = \langle p_0(0) \rangle e^{-\lambda^2 f t} \quad (\text{IV.174})$$

semejante a la expresión (IV.61) encontrada en la sección IV.1 para el caso particular de interacción de próximas vecinas.

Para que tenga sentido la solución (IV.174) es necesario que en cualquier proceso de límite se tenga

$$\lambda^2 f t = \text{finito} \quad (\text{IV.175})$$

lo que justifica plenamente el que hayamos tomado el límite de acoplamiento débil que se definió antes.

La condición (IV.169) puede ponerse entonces

$$\tilde{\varphi}(\xi) = f \quad (\text{IV.176})$$

con $\xi = \lambda^2 \varepsilon$. Resumiendo, en general tendríamos

$$\frac{d\pi(s)}{ds} - F''(s) + R(s) - \int_0^s C(\sigma) \pi(s-\sigma) d\sigma = O(\lambda) \quad (\text{IV.177})$$

reduciéndose a la ecuación de Langevin, en el $\lim \lambda \rightarrow 0$ y suponiendo entonces (IV.169) es decir una memoria instantánea para el proceso $A(t)$.

Por último en este mismo límite, en virtud de la simplicidad de la ecuación (IV.169), es posible obtener una expresión explícita para el coeficiente de fricción f . De acuerdo con (IV.130) la condición (IV.176) equivale a

$$\lim_{\xi \rightarrow 0} \tilde{\varphi}(\xi) = \lim_{\xi \rightarrow 0} \left(\frac{1}{\xi \tilde{\varphi}_0(\xi)} - \xi \right) = f \quad (\text{IV.178})$$

y con (IV.149) en $j=0$:

$$\lim_{f \rightarrow 0} \int_0^{\pi} \frac{f}{f^2 + \frac{w^2(\theta)}{m}} d\theta = \frac{1}{f} \quad (\text{IV.179})$$

donde solamente las vecindades de los ceros de $w^2(\theta)$ contribuyen a la integral. Ahora considérese que $w^2(\theta)$ tiene al menos un cero, en $\theta=0$, ec.(IV.121); como la integral depende del comportamiento $w^2(\theta)$ en sus ceros, esto permite calcular la integral suponiendo que $w^2(\theta)$ se comporta como

$$w^2(\theta) \approx \alpha_i |\theta - \theta_i|^{\beta_i} \quad (\text{IV.180})$$

conforme la curva emerge de uno de sus ceros θ_i y donde β_i es entero positivo.

Entonces la contribución de esta rama, a la integral (IV.180) es:

$$I_{\beta_i} = \lim_{f \rightarrow 0} \frac{1}{\pi} \int_0^{\delta} \frac{f}{f^2 + \frac{\alpha_i}{m} x^{\beta_i}} dx \quad (\text{IV.181})$$

y mediante el cambio de variable $z^{\beta} = \left(\frac{\alpha_i}{m f^2} \right) x^{\beta_i}$

$$I_{\beta_i} = \lim_{f \rightarrow 0} \frac{\left(\frac{m f^2}{\alpha_i} \right)^{\frac{1}{\beta}}}{\pi f} \int_0^{\delta} \frac{dz}{1 + z^{\beta}} \quad (\text{IV.182})$$

cuya solución⁽¹⁸⁾ conduce a:

$$I_{\beta_i} = \begin{cases} 0 & \text{si } 0 \leq \beta_i \leq 2 \\ \frac{1}{2} \left(\frac{m}{\alpha_i} \right)^{\frac{1}{2}} & \text{si } \beta_i = 2 \\ \infty & \text{si } \beta_i > 2 \end{cases} \quad (\text{IV.183})$$

Finalmente se suman todas las contribuciones correspondientes a cada uno de los ceros de ω^2 y:

$$\frac{1}{f} = \sum_{[\omega^2(\theta)=0]} \Gamma_i \quad (\text{IV.184})$$

donde la suma se efectua para todos los ceros θ_i , las ramas entrante y saliente se cuentan separadamente y:

$$\Gamma_i = \begin{cases} 0 & \text{si } \omega^2(\theta) \approx \alpha_i |\theta - \theta_i|^{\beta_i}, 0 \leq \beta_i \leq 2 \text{ en } \theta_i \\ \frac{1}{2} \sqrt{\frac{\pi}{\alpha_i}} & \text{si } \omega^2(\theta) \approx \alpha_i |\theta - \theta_i|^2, \text{ en } \theta_i \\ \infty & \text{si } \omega^2(\theta) \approx \alpha_i |\theta - \theta_i|^{\beta_i}, \beta_i > 2 \text{ en } \theta_i. \end{cases} \quad (\text{IV.185})$$

Si $\omega^2(\theta)$ tiene al menos un cero donde $\omega^2(\theta)$ varía como $|\theta - \theta_i|^{\beta_i}$ con $\beta_i > 2$, el coeficiente de fricción f es cero. Mientras que un cero en el que varía con $0 < \beta_i < 2$ no contribuye a la integral, así que si se tiene este comportamiento para todos los ceros de $\omega^2(\theta)$, el coeficiente de fricción f es infinito.

CAPITULO V.- CONCLUSIONES

A lo largo de todo el trabajo se tuvo como intención el que a medida que se fueran dando los conceptos elementales de la teoría fenomenológica del movimiento Browniano, se viera también la asociación correspondiente con el modelo de osciladores en la línea particular seguida por los trabajos que aquí se han presentado.

La descripción fenomenológica que se dió al principio se basó en la existencia de variables de variación lenta y rápida. En la descripción de cualquier fenómeno hay varias razones posibles para que un conjunto dado de variables se considere como "lento" con respecto a todas las demás variables. Al conjunto de variables que incluye a todas aquellas cuyo relajamiento es lento, se le llama un "buen conjunto de variables" y para el movimiento Browniano, se hizo ver que debido a que la partícula Browniana es mucho más masiva que las moléculas del baño, se mueve mucho más lentamente, por lo que su posición y velocidad constituyen un buen conjunto de variables para la separación de escalas temporales. O sea que para estas variables, sus tiempos de relajación τ_r son mucho mayores que el tiempo de relajación característico τ_c de las demás variables; así se tiene que la fuerza aleatoria $A(t)$ que es siempre de variación rápida, fluctúa muy rápidamente y por lo tanto su función de correlación (función memoria) decae temporalmente en la escala τ_c , lo que permite en definitiva que para tiempos muy grandes $t \gg \tau_c$ sea permisible darla por una función delta.

Por esta razón, resulta sorprendente que en el tratamiento de Ford et al., cuyo planteamiento parte de una latiz completamente uniforme y de una matriz de interacción cíclica, se obtenga movimiento Browniano teniendo que la masa de la partícula Browniana es igual a la masa de las otras partículas. En esta formulación, se hace necesario en un momento dado, para obtener la ecuación de Langevin a que se llegó en la descripción fenomenológica, la introducción del carácter Markoffiano del proceso. Esta situación se alcanza mediante los límites $N \rightarrow \infty$ y $\omega_c^{-1} \ll \tau^{-1}$, donde ω_c^{-1} corresponde a un tiempo de interacción microscópica y τ^{-1} al tiempo de relajación de la partícula Browniana, pero dado que esta es indistinguible de las moléculas en todos los sentidos, incluso su masa, en realidad no se cuenta ya con un criterio para establecer la separación en escala temporal de la que se hablaba y faltaría una argumentación más completa sobre este último límite.

Pero no sólo se está simplificando la descripción considerando las masas iguales, sino que además se tiene que la partícula Browniana interacciona de igual manera con las constituyentes del baño a como lo hacen estas entre sí, por eso se propone diferenciar en masas y en interacción para distinguir a la partícula Browniana; esto se traduce en tener que trabajar con una matriz de interacción no cíclica. Los resultados son equivalentes, sólo que debido a que el carácter de tal matriz no es tan simple, no es posible dar explícitamente sus elementos. Sin embargo, por otra parte se tienen las ventajas de que se tiene como parámetro libre la razón de masas M/m , lo que deja la posibilidad abierta en cuanto a posibles justificaciones a procesos de

límite como al que nos referíamos antes y además, no se tiene la implicación de que al suponer las condiciones necesarias para que la partícula realice movimiento Browniano, éstas se van a cumplir también para las demás, haciendo que realicen el mismo movimiento, y esto es así en virtud no solo de la diferencia de masas sino además de la no ciclicidad de la matriz; recuérdese que en el anterior tratamiento bastaba que sobre algunas partículas actuara una fuerza externa, para que realizara movimiento Browniano, pero la partícula podría ser cualquier elemento de la matriz, así los elementos del baño térmico podían comportarse también como partículas Brownianas.

Las fallas de la ecuación de Langevin como descriptiva del movimiento Browniano se pueden ver tanto a través de las correlaciones calculadas a partir de la misma ecuación, como por las calculadas mediante el modelo de osciladores. Este último cálculo permitió localizar rápidamente el origen de las dificultades, que radica en el hecho de tomar al proceso, desde el principio o mejor dicho para tiempos muy cortos, como Markoffiano. Esto se tiene ya sea por el decaimiento exponencial en la correlación de velocidades de la partícula o equivalentemente en suponer al coeficiente de fricción constante; pero este coeficiente no es más que la respuesta del sistema que la partícula Browniana percibe como un efecto de arrastre y la respuesta no puede ser instantánea, sino que su efecto es acumulativo durante cierto intervalo de tiempo, aunque este sea muy pequeño. Pudo darse otro punto de vista en cuanto al origen de estas dificultades a través de la función de correlación de la fuerza fluctuante, introduciendo el concepto de espectro, correspondiendo a estar tomando para tal

correlación un espectro constante que contiene como factor la función delta, es decir lo que se llama un espectro de ruido blanco.

De manera que si se quiere una descripción exacta, es necesario irnos al detalle en la respuesta del sistema o bien en la correlación de la fuerza aleatoria para intervalos de tiempos muy pequeños; del análisis de éste surgieron como ya vimos las consideraciones físicas mediante las cuales es posible tomar en la práctica, a la respuesta del sistema como instantáneo. Para el caso que nos ocupa se señaló la existencia de un intervalo de tiempo mínimo perceptible por razones de medición, de manera que todas aquellas funciones cuya correlación varíe según una escala temporal cuyo tiempo característico es menor que dicho tiempo mínimo, pueden considerarse como funciones de ruido blanco; otra razón señalada fué el hecho de que la partícula Browniana fuera muy masiva con respecto a todas las demás, sobre la que ya se habló.

Así pues, se hizo evidente la necesidad de la generalización de la ecuación de Langevin de tal forma que contuviera explícitamente un término tal, que englobara las distintas maneras en que pudiera darse la coherencia dinámica del sistema; a dicho término se le identificó como la "memoria" del sistema.

En el modelo de osciladores, el planteamiento en tales condiciones fue la obtención de esa ecuación de Langevin generalizada. Se hizo así, primeramente para una matriz de interacción muy particular en el modelo: interacción de próximos vecinos y por lo tanto matriz cíclica. Este tratamiento tuvo como finalidades: señalar aunque fuera brevemente la posibilidad de resulta-

dos cuantitativamente diferentes dependiendo de si se trabaja con una latiz finita o infinita, sin embargo, es claro que para la asociación que nos ocupa y por consideraciones puramente estadísticas nos interesó fundamentalmente el límite $N \rightarrow \infty$, al cual identificamos con el límite termodinámico y el que por otra parte, facilita grandemente los cálculos; mostrar que la ecuación de Langevin generalizada resulta ser una solución exacta y válida para todo tiempo t y por último, más que nada se hizo evidente, solo que ya en el propio modelo de osciladores, que cuando la razón M/m cumple con $M/m \gg 1$, se obtiene de una manera natural el decaimiento exponencial en la velocidad promedio, ec. (IV.61), y así la condición requerida por el teorema de Doob, para considerar al proceso, como un proceso de Markov.

Sin embargo, la descripción no es aún del todo realista ya que al suponer a la partícula Browniana con masa diferente, resulta una sobresimplificación trabajar con una matriz de interacción cíclica, es decir, suponer que la partícula es indistinguible respecto a interacción, de las demás partículas que forman al baño térmico. Resultó conveniente entonces completar el tratamiento que parte de una matriz de interacción no cíclica, de tal manera que resolviera las dificultades señaladas en su parte primaria e hiciera congruente su descripción con la que se tendría a través de una ecuación de Langevin generalizada. Para esto, se propuso una forma explícita dependiente del tiempo, para el coeficiente de fricción que percibe la partícula. En base a las consecuencias en el modelo señaladas anteriormente cuando la razón $\frac{M}{m}$ cumple con $M/m \gg 1$, resulta claro que en esa dependencia temporal del coeficiente de fricción, $\frac{M}{m}$ sea el

parámetro que determina que se recobren los resultados que se tienen en un principio, en el límite $\frac{M}{m} \rightarrow \infty$. Las contradicciones en las correlaciones iniciales desaparecen y la fuerza aleatoria así como su función de correlación presentan una forma tal, ec. (IV.77) y (IV.83) respectivamente, que dicha fuerza puede considerarse prácticamente como de ruido blanco si M/m es suficientemente grande. Se pudo ver además la equivalencia de esta descripción con aquélla que tomara como base la ecuación de Langevin generalizada.

A pesar de lo anterior, dentro del contexto de matriz de interacción cíclica puede darse la generalización propuesta por F.K.M., donde se incluye como caso particular a la interacción próximas vecinas. El considerar matriz de interacción cíclica a pesar de la diferencia de masas, corresponden a considerar un "isótopo" en una latiz originalmente uniforme, es decir, en hacer crecer la masa de uno de sus elementos sin modificación de las constantes de acoplamiento. Así, puede obtenerse la acuación de Langevin generalizada como solución exacta y válida para todo tiempo t , con la razón de masas interviniendo explícitamente e independientemente de su valor. Se obtiene como era de esperarse una relación entre la correlación de la fuerza fluctuante y su función memoria, o bien función respuesta del sistema, ecuación (IV.146), en sustitución de la relación entre dicha correlación y la fricción efectiva experimentada por la partícula, según la descripción fenomenológica y de acuerdo con el teorema de fluctuación disipación. Esta relación ilustró la libertad que se tiene entonces de escoger la memoria del proceso. Con la selec-

ción adecuada de ésta se obtiene el caso de F.K.M., aunque nuevamente con la objeción antes señalada al límite $\omega_e^{-1} \ll \tau^{-1}$. Finalmente otra consecuencia importante en esta formulación, es la obtención para la partícula más pesada en la latiz de la ecuación de Langevin ordinaria, lo que es equivalente a decir movimiento Browniano para la misma, a partir de la ecuación de Langevin generalizada, en el llamado límite de acoplamiento débil, ya que en él interviene explícitamente el proceso $\gamma/M \rightarrow 0$, congruente con lo que nos dice la intuición con respecto a la física del problema.

Así pues, aunque no se tiene una descripción físicamente realista, como sería el caso si se estuviera utilizando una matriz de interacción no cíclica, el suponer condiciones a la frontera periódicas (matriz cíclica) además de simplificar los cálculos, permite avanzar bastante en el estudio del problema y llegar a resultados físicos convincentes como la expresión para el coeficiente de fricción que se dio.

Sin embargo, no hay que dejar de mencionar que partiendo de una matriz de interacción no cíclica que podríamos suponer de la forma $K_{jn} = \sum_{s=-N}^N b_j^{(s)} b_n^{(s)} \omega_s^2$, donde $b^{(s)}$ son los vectores propios ortonormalizados de la matriz y ω_s^2 , $s = -N, \dots, N$ los valores propios correspondientes, mediante un desarrollo análogo al último tratamiento, obtener fácilmente la ecuación de Langevin generalizada⁽¹⁹⁾. Pero las dificultades surgen al querer hacer la deducción de la ecuación de Langevin ordinaria, por no tener en tales condiciones unívocamente determinada a la matriz de interacción y no contar por tanto, con una forma explícita para sus elementos. Siendo esto precisamente lo que facilita el

desarrollo de la formulación con la matriz de interacción cíclica general, propuesta por For et al., ec.(II.14), haciendo en este sentido más ventajosa esa descripción, a pesar de ser menos realista en cuanto a la interacción de la partícula de interés con su medio.

APENDICE A.- Correlaciones involucradas en el Proceso.

Es un hecho conocido⁽²⁰⁾ que

$$\int_{-\infty}^{\infty} \dots \int_{-\infty}^{\infty} e^{i \underline{t}' \underline{x} - \frac{1}{2} \underline{x}' \underline{A} \underline{x}} dx_1 \dots dx_n = \frac{(2\pi)^{n/2}}{\sqrt{A}} e^{-\frac{1}{2} \underline{t}' \underline{A}^{-1} \underline{t}} \quad (\text{A.1})$$

donde $\underline{t} = (t_1, \dots, t_n)$ es un vector real y A es el determinante de \underline{A} . De aquí resulta fácil calcular las correlaciones iniciales de acuerdo a la distribución (II.7) y al hamiltoniano (II.3) que se tienen:

$$\langle P_i(0) P_k(0) \rangle = \iint d\underline{q}(0) d\underline{p}(0) (P_i(0) P_k(0)) \left(\frac{\beta}{2\pi}\right)^{2N+1} (\det K)^{\frac{1}{2}} \times \\ \times e^{-\frac{\beta}{2} \left[\sum_j P_j^2(0) + \sum_{j,k} q_j(0) K_{jk} q_k(0) \right]}$$

integrando independientemente primero con respecto a las q , mediante (A.1)

$$\langle P_i(0) P_k(0) \rangle = \left(\frac{\beta}{2\pi}\right)^{2N+1} (\det K)^{\frac{1}{2}} \left(\frac{2\pi}{\beta}\right)^{2N+1} (\det K)^{-\frac{1}{2}} \int d\underline{p}(0) (P_i(0) P_k(0)) e^{-\frac{\beta}{2} \sum_j P_j^2(0)}$$

de donde es fácil obtener

$$\langle P_i(0) P_k(0) \rangle = \delta_{jk} \beta^{-1} = kT \delta_{jk} \quad (\text{A.2})$$

La siguiente es obvia:

$$\langle P_j(0) q_k(0) \rangle = 0 \quad (\text{A.3})$$

y finalmente, con algunas ligeras variantes:

$$\langle q_j(0) q_k(0) \rangle = kT \|K^{-1}\|_{jk} \quad (\text{A.4})$$

Mediante estas correlaciones y las expresiones que se tienen para $p_j(t)$ y $q_k(t)$ es fácil llegar a:

$$\langle p_j(t_0) p_k(t_0+t) \rangle = kT \|\cos K^{\pm} t\|_{jk} \quad (\text{A.a})$$

$$\langle q_j(t_0) p_k(t_0+t) \rangle = kT \|-K^{\pm} \text{sen } K^{\pm} t\|_{jk} \quad (\text{A.b})$$

$$\langle q_j(t_0) q_k(t_0+t) \rangle = kT \|\cos K^{\pm} t\|_{jk} \quad (\text{A.c})$$

y en particular, del mismo modo:

$$\langle p_j(t_0) \dot{p}_k(t_0+t) \rangle = kT \left\{ \sum_m \|-K^{\pm} \text{sen}(K^{\pm} t_0)\|_{jm} \|-K \cos K^{\pm}(t_0+t) \cdot K^{-1}\|_{mk} + \sum_m \|\cos(K^{\pm} t_0)\|_{jm} \|-K^{\pm} \text{sen } K^{\pm}(t_0+t)\|_{mk} \right\}$$

$$\therefore \langle p_j(t_0) \dot{p}_k(t_0+t) \rangle = -kT \|-K^{\pm} \text{sen } K^{\pm} t\|_{jk} = \frac{d}{dt} \langle p_j(t_0) p_k(t_0+t) \rangle \quad (\text{A.5})$$

Las correlaciones que surgen en los otros capítulos son de la misma naturaleza y se calculan exactamente igual.

APENDICE B.- Cálculo de la correlación de $A(t)$.

De acuerdo con la expresión (II.51) y utilizando las correlaciones iniciales del apéndice A:

$$\begin{aligned}
 \langle A(t)A(t') \rangle &= \sum_{j,k} [f \|K^{\pm} \sin K^{\pm} t\|_{0j} + \|K \cos K^{\pm} t\|_{0j}] \times \\
 &\quad \times [f \|K^{\pm} \sin K^{\pm} t'\|_{0k} + \|K \cos K^{\pm} t'\|_{0k}] \langle q_j(0)q_k(0) \rangle + \\
 &+ \sum_{j,k} [f \|K \cos K^{\pm} t\|_{0j} - \|K^{\pm} \sin K^{\pm} t\|_{0j}] \times \\
 &\quad \times [f \|K \cos K^{\pm} t'\|_{0k} + \|K^{\pm} \sin K^{\pm} t'\|_{0k}] \langle p_j(0)p_k(0) \rangle = \\
 &= kT \left\{ f^2 \| \sin K^{\pm} t \sin K^{\pm} t' \|_{00} + f \| K^{\pm} \cos K^{\pm} t \sin K^{\pm} t' \|_{00} + \right. \\
 &\quad + f \| K^{\pm} \sin K^{\pm} t \cos K^{\pm} t' \|_{00} + \| K \cos K^{\pm} t \cos K^{\pm} t' \|_{00} + \\
 &\quad + f^2 \| \cos K^{\pm} t \cos K^{\pm} t' \|_{00} - f \| K^{\pm} \sin K^{\pm} t \cos K^{\pm} t' \|_{00} - \\
 &\quad \left. - f \| K^{\pm} \cos K^{\pm} t \sin K^{\pm} t' \|_{00} + \| K \sin K^{\pm} t \sin K^{\pm} t' \|_{00} \right\}
 \end{aligned}$$

agrupando obtenemos:

$$\begin{aligned}
 \langle A(t)A(t') \rangle &= kT \left\{ \| f^2 \sin K^{\pm} t \sin K^{\pm} t' + f^2 \cos K^{\pm} t \cos K^{\pm} t' \|_{00} + \right. \\
 &\quad \left. \| K \cos K^{\pm} t \cos K^{\pm} t' + K \sin K^{\pm} t \sin K^{\pm} t' \|_{00} \right\} = \\
 &= kT \left\{ \| f^2 \cos K^{\pm} (t-t') \|_{00} + \| K \cos K^{\pm} (t-t') \|_{00} \right\}
 \end{aligned}$$

o sea:

$$\langle A(t)A(t') \rangle = kT \left\{ \| (f^2 + K) \cos K^{\pm} (t-t') \|_{00} \right\} \quad (\text{B.1})$$

APENDICE C.- Correlaciones en el Modelo realista:

De las expresiones para las soluciones de las ecuaciones de movimiento, ecs.(II.68) y mediante las correlaciones iniciales (II.77):

$$\begin{aligned}
 \langle \dot{X}_i(t_0) \dot{X}_j(t_0+t) \rangle &= \sum_{k,n} (\Omega \text{ sen } \Omega t_0)_{ik} [\Omega \text{ sen } \Omega(t_0+t)]_{in} \langle \dot{q}_k \dot{q}_n \rangle + \\
 &\quad + \sum_{k,n} (\cos \Omega t_0)_{ik} [\cos \Omega(t_0+t)]_{in} \langle \dot{q}_k \dot{q}_n \rangle = \\
 &= \sum_k (\Omega \text{ sen } \Omega t_0)_{ik} \left(\frac{kT}{M} \right) [\Omega \text{ sen } \Omega(t_0+t) \cdot K^{-1}]_{jk} + \\
 &\quad + \sum_k (\cos \Omega t_0)_{ik} \left(\frac{kT}{M} \right) [\cos \Omega(t_0+t) \cdot Q^{-1}]_{jk} = \\
 &= \frac{kT}{M} \left\{ \sum_k (\Omega \text{ sen } \Omega t_0)_{ik} [K^{-1} (\Omega \text{ sen } \Omega(t_0+t))]_{kj}^+ + \right. \\
 &\quad \left. + \sum_k (\cos \Omega t_0)_{ik} [Q^{-1} (\cos \Omega(t_0+t))]_{kj}^+ \right\}
 \end{aligned}$$

$$\langle \dot{X}_i(t_0) \dot{X}_j(t_0+t) \rangle = \frac{kT}{M} \left\{ \Omega \text{ sen } \Omega t_0 \cdot K^{-1} \cdot [\Omega \text{ sen } \Omega(t_0+t)]^+ + \right. \\
 \left. + (\cos \Omega t_0) \cdot Q^{-1} \cdot [\cos \Omega(t_0+t)]^+ \right\}_{ij} \quad (\text{C.a})$$

análogamente:

$$\langle \dot{X}_i(t_0) \dot{X}_j(t_0+t) \rangle = \frac{kT}{M} \left\{ -\cos \Omega t_0 \cdot K^{-1} \cdot [\Omega \text{ sen } \Omega(t_0+t)]^+ + \right. \\
 \left. + (\Omega^{-1} \text{ sen } \Omega t_0) \cdot Q^{-1} \cdot [\cos \Omega(t_0+t)]^+ \right\}_{ij} \quad (\text{C.b})$$

$$\langle \dot{X}_i(t_0) \dot{X}_j(t_0+t) \rangle = \frac{kT}{M} \left\{ -\Omega \text{ sen } \Omega t_0 \cdot K^{-1} \cdot [\cos \Omega(t_0+t)]^+ + \right. \\
 \left. + \cos \Omega t_0 \cdot Q^{-1} \cdot [\Omega^{-1} \text{ sen } \Omega(t_0+t)]^+ \right\}_{ij} \quad (\text{C.c})$$

$$\langle \dot{X}_i(t_0) \dot{X}_j(t_0+t) \rangle = \frac{kT}{M} \left\{ (\cos \Omega t_0) \cdot K^{-1} \cdot [\cos \Omega(t_0+t)]^+ + \right. \\
 \left. + Q^{-1} \text{ sen } \Omega t_0 \cdot Q^{-1} \cdot [\Omega^{-1} \text{ sen } \Omega(t_0+t)]^+ \right\}_{ij} \quad (\text{C.d})$$

y con la misma álgebra:

$$\begin{aligned}
 \langle \dot{X}_i(t_0) \ddot{X}_j(t_0+t) \rangle &= \sum_{k,n} (\Omega \sin \Omega t_0)_{ik} [\Omega^2 \cos \Omega(t_0+t)]_{jn} \langle \dot{q}_k \dot{q}_n \rangle - \\
 &\quad - \sum_{k,n} (\Omega \cos \Omega t_0)_{ik} [\Omega \sin \Omega(t_0+t)]_{jn} \langle \dot{q}_k \ddot{q}_n \rangle = \\
 &= \frac{kT}{M} \left\{ \sum_k (\Omega \sin \Omega t_0)_{ik} [K^{-1} (\Omega^2 \cos \Omega(t_0+t))^+]_{kj} - \right. \\
 &\quad \left. \sum_k (\Omega \cos \Omega t_0)_{ik} [Q^{-1} (\Omega \sin \Omega(t_0+t))^+]_{kj} \right\} \\
 \langle \dot{X}_i(t_0) \ddot{X}_j(t_0+t) \rangle &= \frac{kT}{M} \left[(\Omega \sin \Omega t_0) \cdot K^{-1} \cdot (\Omega^2 \cos \Omega(t_0+t))^+ - \right. \\
 &\quad \left. - (\Omega \cos \Omega t_0) \cdot Q^{-1} \cdot (\Omega \sin \Omega(t_0+t))^+ \right]_{ij} \quad (C.1)
 \end{aligned}$$

REFERENCIAS

- (0) Albert Einstein: "Investigations on the Theory of the Brownian Movement", Dover Publications, Inc., Nueva York, 1956.
- * (1) G.E. Uhlenbeck y L.S. Ornstein: "On the Theory of the Brownian Motion", Phys. Rev., vol. 36, pág. 823, (1930).
- (2) G.W. Ford, M. Kac y P. Mazur: "Statistical Mechanics of Assemblies of Coupled Oscillators", J. Math. Phys., vol. 6, pág. 504, (1965).
- (3) H. Goldstein: "Mecánica Clásica", Addison-Wesley Publishing Company Inc., 1959. Secciones 10.1 y 10.2, edición traducida al español.
- * (4) M.C. Wang y G.E. Uhlenbeck: "On the Theory of the Brownian Motion II", Rev. Mod. Phys., vol. 17, pág. 323, (1945).
- (5) H. Goldstein: "Mecánica Clásica", Addison-Wesley Publishing Company Inc., 1959. Sección 8.8 edición traducida al español.
- * (6) J. L. Doob: "The Brownian Movement and Stochastic Equations", Ann. of Math., vol. 43, No. 2, pág. 351, (1942).
- (7) Ver: G. Kowalewski, Determinantentheorie (Chelsea Publishing Co., New York, 1948), 3rd ed., pág. 105.
- (8) L. D. Peña y A.M. Cetto: "A Causal Model of Brownian Motion", (no publicado).
- (9) F. Reif: "Fundamentos de física estadística y térmica", McGraw-Hill, Inc., 1965. Secciones 15.9 y 15.11 edición traducida al español.
- (10) R. Kubo: "The fluctuation-dissipation theorem". Many-Body Problems, W.A. Benjamin, Inc. (1969).
- (11) J.M. Deutch y R. Silbey: "Exact Generalized Langevin Equation for a Particle in a Harmonic Lattice", Phys. Rev. vol. A.3, No. 6, pág. 2049, (1970).
- (12) R.J. Rubin: "Statistical Dynamics of Simple Cubic Lattices. Model for the Study of Brownian Motion", J. Math. Phys., Vol. 1, pág. 309, (1960).
- (13) R. Zwanzig: "The Linear Response Theory", 1967, (notas no publicadas).
- (14) G.E. Uhlenbeck, G.W. Ford: "Lectures in Statistical Mechanics", pág. 26, American Math. Society, Providence, Rhode Island, 1963.
- * (15) S. Chandrasekhar: "Stochastic Problems in Physics and Astronomy", Revs. Modern Phys. vol. 15, pág. 1, (1943).

- (16) L. Boltzmann: "Lectures on Gas Theory". Traducción de S. Bruschi. Calif. Univ. Press., 1966.
- (17) S. Kim: "Brownian motion in assemblies of coupled harmonic oscillators", J. Math. Phys. vol. 15, No. 5, pág. 578, (1973).
- (18) I.S. Gradshteyn, I.M. Ryzhik: "Table of Integrals Series and Products", pág. 63.
- (19) A. Jauregui: "Tratamiento Microscópico del Movimiento Browniano", pág. 30, (1975).
- (20) H. Cramer, Mathematical Methods of Statistics (Princeton University Press, Princeton, New Jersey, 1945), pág. 118.

* Estas referencias se encuentran en:

- (21) N. Wax: "Selected Papers, on Noise and Stochastic Processes", Dover Publication, Inc, New York, 1954.

MI AGRADECIMIENTO

A la Fundación Esposos Rodríguez, por su invaluable apoyo durante mis estudios de Preparatoria y Profesional.

A la Dra. Ana María Cetto y al M. en C. Gerardo Carmona por su ayuda y colaboración en la realización de este modesto trabajo.

Al M. en C. Antonio Jáuregui por la sugerencia de este tema de Tesis y a la Sra. Irma Orozco por su colaboración al haber mecanografiado este trabajo.

* * * * *